

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Saida – Dr. Moulay Tahar



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Polycopié de cours de
Thermodynamique (Chimie II)

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

Elaboré par :

Dr YAHIA CHERIF Fatima

Maitre de Conférences B au Département de Chimie/ Faculté des Sciences

Année universitaire : 2021/2022

Avant-propos

Ce cours **de Thermodynamique (Chimie 2)** est destiné particulièrement aux étudiants de la première année Socle Commun Sciences de la Matière (SM) et Sciences et Technologie (ST) et ce conformément au nouveau programme du système LMD. Il a été préparé et structuré d'une façon simple afin de faciliter la compréhension et permettre aux étudiants d'assimiler les notions de base de la thermodynamique. Il traite les trois (03) principes de la thermodynamique ainsi que leurs applications à la chimie (thermochimie), avec une partie consacrée à l'enthalpie libre et les équilibres chimiques. Ce cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement et de la lecture de nombreux ouvrages, photocopiés et documents.

Sommaire :

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I-1	Introduction	1
I-2	Notions mathématiques	1
I-2-1	Différentielle d'une fonction à une seule variable	1
I-2-2	Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles	1
I-2-3	Fonction à plusieurs variables. Dérivées totales	2
I-2-4	Différentielle d'une fonction d'état (2 ^{ème} dérivée croisée)	2
I-3	Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur	2
I-3-1	Système ouvert	3
I-3-2	Système fermé	3
I-3-3	Système isolé	3
I-4	Description d'un système thermodynamique	3
I-4-1	Etat d'un système thermodynamique	3
I-4-2	Variables (paramètres ou grandeurs) d'état	3
I-4-2-1	Variables extensives	4
I-4-2-2	Variables intensives	4
I-4-3	Fonction d'état	4
I-4-4	Etat d'équilibre	4
I-4-4-1	Équilibre mécanique	4
I-4-4-2	Équilibre thermique	4
I-4-4-3	Equilibre chimique	4
I-5	Transformations de l'état d'un système	4
I-5-1	Transformation isotherme	5
I-5-2	Transformation isobare	5
I-5-3	Transformation isochore	5
I-5-4	Transformation adiabatique	5
I-5-5	Transformation ouverte	6
I-5-6	Transformation fermée (cyclique)	7
I-5-7	Transformation spontanée	7
I-5-8	Transformation non spontanée	7
I-5-9	Transformations monothermes	7
I-5-10	Transformation infinitésimale	7

I-5-11	Transformation quasi-statique	7
I-5-12	Transformation réversible	7
I-5-13	Transformation irréversible	8
I-6	Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits	8
I-6-1	Gaz Parfaits	8
I-6-2	Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$ dans le plan (p, V)	9
I-6-3	Diagramme $pV = f(p)$ d'Amagat : dans le plan (pV, p)	9
I-7	Rappel des lois des gaz parfaits	9
I-7-1	Loi de Boyle Mariotte	9
I-7-2	Loi de Gay – Lussac	10
I-7-3	Loi des Charles	10
I-7-4	Loi de Dalton	10
Exercices et Solutions		12
Chapitre II : Energies échangées (Chaleur et Travail) et Calorimétrie		
II-1	Notion de température	16
II-1-1	La thermométrie	16
II-1-2	Le principe zéro de la thermodynamique	16
II-1-3	Echelles de température	16
II-1-3-1	Echelle Centésimale	16
II-1-3-2	Echelle absolue Kelvin	17
II-1-3-3	Echelle Fahrenheit	17
II-1-3-4	Principe de fonctionnement d'un thermomètre	18
II-2	La pression	19
II-3	Notion de chaleur et de travail	20
II-3-1	Travail des forces de pression (W)	20
II-3-1-1	Travail d'une transformation réversible	21
II-3-1-2	Travail d'une transformation irréversible	21
II-3-1-3	Travail de pression d'un gaz parfait	21
a-	Transformation isotherme ($T = Cste$)	22
b-	Transformation isochore ($V = Cste$)	23
c-	Transformation isobare ($P = Cste$)	23
II-3-2	La chaleur ou quantité de chaleur (Q)	24
II-3-2-1	Variation de la température	24

a-	Chaleur massique ou molaire d'un corps pur	25
b-	Capacité calorifique thermique	26
c-	Calcul de la quantité de chaleur pour les différentes transformations d'un gaz parfaits	26
1-	Transformation isochore	26
2-	Transformation isobare	27
II-3-2-2	Changement de l'état physique de la matière	27
II-4	Notion de bilan calorifique	28
II-4-1	Chauffage d'un corps pur	28
II-4-2	Mélange des corps purs	29
II-4-3	Calorimétrie	30
Exercices et Solutions		32
Chapitre III : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie		
III-1	Le premier principe de la thermodynamique	37
III-2	Autres énoncés du premier principe	37
III-2-1	Principe de conservation	37
III-2-2	Principe d'équivalence	38
III-2-3	Principe de l'état initial et de l'état final	38
III-3	1 ^{ère} loi de Joule : la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait	39
III-4	Transformation des gaz parfaits « Système Fermé »	40
III-4-1	Transformation isotherme	40
III-4-2	Transformation isochore	40
III-4-3	Transformation isobare	40
III-4-3-1	Fonction enthalpie	40
III-4-3-2	Deuxième loi de Joule	41
III-4-4	Relation entre Q_P et Q_V	41
III-4-5	Relation de MAYER	41
III-4-6	Transformation adiabatique d'un gaz parfait	42
Exercices et Solutions		44
Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie		
IV-1	Introduction	50
IV-2	Réaction chimique	50
IV-3	Chaleur d'une réaction chimique	50
IV-3-1	Chaleur à volume constant	51

IV-3-2	Chaleur à pression constante	51
IV-3-3	Relation entre Q_P et Q_V	51
IV-4	L'état standard	52
IV-5	L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0	52
IV-5-1	Corps simple et corps composés	52
IV-5-2	Enthalpie standard de formation d'un composé	52
IV-5-3	L'enthalpie de dissociation	53
IV-5-4	L'enthalpie de changement d'état physique	53
IV-5-5	L'enthalpie d'une réaction chimique ΔH_R^0	54
IV-5-5-1	Méthode directe	54
a-	Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies de formations des composés	54
b-	Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des énergies de formation des liaisons	54
IV-5-5-2	Méthode indirecte : Loi de HESS	55
IV-5-5-3	Variation de l'enthalpie de la réaction avec la température (la loi de KIRCHOFF)	56
Exercices et Solutions		57
Chapitre V : 2^{ème} principe de la thermodynamique		
V-1	Introduction	61
V-2	Enoncé du second principe de la thermodynamique	61
V-3	Notion de réversibilité et d'irréversibilité	62
V-3-1	Transformation réversible (Idéale)	62
V-3-2	Transformation irréversible (Réelle)	62
V-4	Notion d'entropie	62
V-4-1	Cas d'une transformation réversible	63
V-4-2	Cas d'une transformation irréversible	64
V-5	Entropie en fonction des variables T et V	65
V-6	Entropie en fonction des variables T et P	65
V-7	Entropie en fonction des variables V et P	66
V-8	Calcul de la variation d'entropie sans changement de phase	66
V-8-1	Cas des solides et liquides	66
V-8-2	Cas des gaz parfaits	66
V-8-2-1	Transformation isochore	67

V-8-2-2	Transformation isotherme	67
V-8-2-3	Transformation isobare	67
V-8-2-4	Transformation adiabatique réversible	67
V-8-2-5	Transformation adiabatique irréversible	68
V-8-2-6	Transformation cyclique	68
V-9	Calcul de la variation d'entropie de changement de phase des corps purs ..	68
V-10	Calcul de la variation d'entropie de mélange des corps pur	69
V-10-1	Cas des corps purs à l'état solide ou liquide	69
V-10-2	Cas des corps purs à l'état gazeux	69
V-11	Machines thermiques	70
V-11-1	Les moteurs thermiques	70
V-11-2	Machine frigorifique	71
V-11-3	Applications du cycle de Carnot	71
V-11-4	Le rendement	74
Exercices et Solutions		75
Chapitre VI : 3^{ème} Principe, entropie absolue et enthalpie libres		
VI-1	Enoncé du 3 ^{ème} Principe, l'entropie absolue à zéro Kelvin (0 K)	79
VI-2	L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur S_T°	79
VI-3	La variation d'entropie absolue lors d'une réaction chimique ΔS_R°	79
VI-4	La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T ; $\Delta S_R(T)$	80
VI-5	L'enthalpie libre d'une réaction chimique	80
VI-5-1	Définition	80
VI-5-2	Condition dévolution d'un système	81
VI-5-3	Calcul de la variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique	81
VI-5-3-1	Enthalpie libre standard de formation $\Delta G_{f,T}^\circ$	81
VI-5-3-2	Enthalpie libre standard de réaction $\Delta G_{R,T}^\circ$	81
VI-5-3-3	L'enthalpie libre molaire – Equilibre	82
1-	Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression	82
2-	Equilibre chimique	83
2-1	Définition	83

2-2	Loi d'action de masse (Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes) et les constantes d'équilibre	83
2-3	Relation entre K_p et K_c	84
2-4	Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard	84
2-5	Déplacement de l'équilibre	85
2-5-1	Principe de Le Chatelier	85
2-5-2	Variation de K_p avec T : Influence de la Température : Loi de Vant'Hoff .	85
2-5-3	Influence de la pression Partielle	86
2-5-4	Coefficients de dissociation en phase homogènes	86
Exercices et Solutions		88

I-1- Introduction :

La thermodynamique (du grec Thermos = chaud et dunamis = puissance) est une science qui s'intéresse à l'étude des transformations d'énergie sous différentes formes (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique,...) et en particulier aux transformations de la chaleur en travail et inversement.

L'apparition de la thermodynamique est due à l'apparition des machines à vapeur (2^{ème} siècle) : transformation de la chaleur en travail utilisable. Elle intervient dans de nombreux domaines : chimie, génie chimique, biologie, physique, la biochimie, les machines thermiques (moteurs, pompes à chaleur,...)...etc. C'est une science très importante en chimie parce qu'elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques et qu'elle traite de sujets qui font l'objet de la chimie moderne, comme l'étude des réactions à l'équilibre.

Le système évolue par le changement de grandeurs facilement mesurables (comme la température, la pression, le volume, la composition chimique,...).

La thermodynamique étudie les échanges de matière et d'énergie entre un milieu matériel appelé « système » et son environnement appelé « extérieur ».

La thermodynamique classique, ne fait intervenir que des grandeurs macroscopiques, mesurables expérimentalement comme la Température, la Pression, le Volume, la Composition,...etc.

Les principes de la thermodynamique permettent le rapprochement de cette science avec les mathématiques en utilisant des notions mathématiques comme les différentielles.

I-2- Notions mathématiques :

I-2-1- Différentielle d'une fonction à une seule variable :

Soit une fonction f à une seule variable x ($f(x)$), la différentielle de cette fonction est :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx$$

I-2-2- Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles :

La dérivée partielle de la fonction f par rapport à x est : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$

C'est la fonction dérivée normale de f par rapport à x en supposant que y est constante.

La dérivée partielle de la fonction f par rapport à y est : $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$

I-2-3- Fonction à plusieurs variables. Dérivées totales :

Soit f une fonction à plusieurs variables. Pour trois variables, elle est notée $f(x,y,z)$; la différentielle totale de f est définie par :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Les fonctions notées $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial f}{\partial y}$ et $\frac{\partial f}{\partial z}$ sont les dérivées partielles de f respectivement par rapport à x , y et z .

I-2-4- Différentielle d'une fonction d'état (2^{ème} dérivée croisée) :

Comme les dérivées secondes des fonctions d'état sont continuées, lorsqu'on calcule une 2^{ème} dérivée croisée, le résultat est indépendant de l'ordre dans lequel on effectue la dérivée, soit f une fonction d'état à 2 variables :

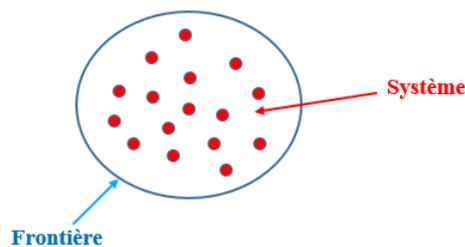
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

I-3- Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur :

Notion de système :

En thermodynamique, l'objet étudié est appelé « système ». Par définition, un système Ω est une partie de l'univers, de masse déterminée, limitée par une surface fermée. Il est constitué d'un grand nombre de constituants ou éléments (atomes, molécules, ions,...). Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur.

L'ensemble (Système + extérieur) constitue l'Univers.



Un système peut réaliser des échanges avec le milieu extérieur, sous forme d'énergie (thermique ou chaleur Q et travail W) ou de matière. Les énergies échangées avec le milieu extérieur seront positives lorsqu'elles seront reçues par le système et seront négatives dans le cas contraire.

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

I-3-1- Système ouvert :

Un système ouvert est un système pour lequel la matière et l'énergie peuvent être échanger avec le milieu extérieur.

Exemples :

- L'eau bouillante dans un bécher.
- Les êtres vivants sont des systèmes ouverts.

I-3-2- Système fermé :

Un système fermé est un système qui échange que de l'énergie avec le milieu extérieur mais qu'il n'échange pas de matière.

Exemple :

- Le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston est un système fermé.

I-3-3- Système isolé :

Un système isolé est un système qui ne peut échanger avec le milieu extérieur ni de la matière, ni de l'énergie.

Exemple :

- L'univers est un système isolé.
- Le Thermos
- Calorimètre

I-4- Description d'un système thermodynamique :

I-4-1- Etat d'un système thermodynamique :

Un système, avant de subir une transformation, se trouve dans un certain état. L'état d'un système, à un instant donné, est décrit par un ensemble de grandeurs macroscopiques par exemple : La température, le volume, la pression, la densité, la viscosité, conductivité thermique et électrique, la masse, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle. ...etc. Toutes ces grandeurs sont appelées grandeurs d'état.

I-4-2- Variables (paramètres ou grandeurs) d'état :

L'état d'un système à un instant donné est défini par un ensemble de variables macroscopiques dites « variables d'état ». Les variables d'état caractérisant un système sont : la température (T), la pression (P), le volume (V), la masse (m), la concentration, la masse volumique, le nombre de mole (n), la pression partielle. En thermodynamique les variables d'états sont : T, P et V. elles sont divisées en deux types :

I-4-2-1- Variables extensives :

Les variables extensives sont proportionnelles à la quantité de la matière.

Exemple : La masse, Le volume.... etc

I-4-2-2- Variables intensives :

Les variables intensives sont indépendantes de la quantité de la matière.

Exemple : la température, la pression, la masse volumique..... etc

I-4-3- Fonction d'état :

Les variables d'état ne sont pas toujours indépendantes, certaines d'entre elles peuvent être liées par des relations qui sont dites équations d'état ou fonctions d'état du type : $f(p, V, T) = 0$. Ce sont des relations mathématiques.

Les exemples les plus connus sont :

- L'équation d'état d'un gaz parfait : $pV = nRT$;
- L'équation de Van der Waals relative à n moles de gaz

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

La variation d'une fonction d'état dépend seulement de l'état initiale et de l'état finale du système et non pas de la manière dont la modification est effectuée.

I-4-4- Etat d'équilibre :

On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamique, si toutes ses variables d'états restent constantes au cours du temps et qu'il n'existe aucun transfert de matière et d'énergie (Système isolé).

I-4-4-1- Équilibre mécanique : Les résultantes des forces s'exerçant sur le système sont nulles ($P = P_e$).

I-4-4-2- Équilibre thermique : la température du système est uniforme (la température est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps c-a-d $T = T_e$).

I-4-4-3- Equilibre chimique : pas de variation de composition du système.

I-5- Transformations de l'état d'un système :

Une transformation d'un système thermodynamique est le passage d'un état d'équilibre initiale 1 vers un autre état d'équilibre final 2. Cette transformation 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. On distingue plusieurs types de transformations :

I-5-1- Transformation isotherme :

La transformation d'un système qui s'effectue à température constante $T_1 = T_2$ (Température de l'état finale T_2 est égale à la température de l'état initial T_1), est une transformation isotherme. La transformation isotherme s'effectue par une compression ou bien une détente.

I-5-2- Transformation isobare :

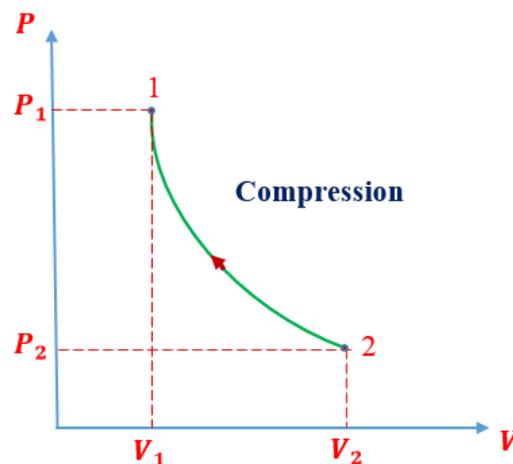
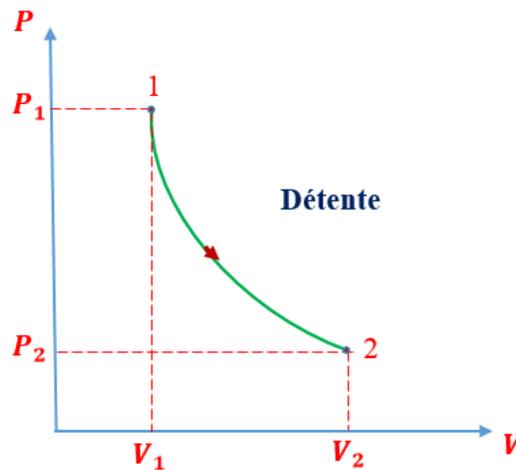
C'est une Transformation qui s'effectue à pression constante $P_1 = P_2$ (Pression de l'état finale P_2 est égale à la pression de l'état initial P_1)

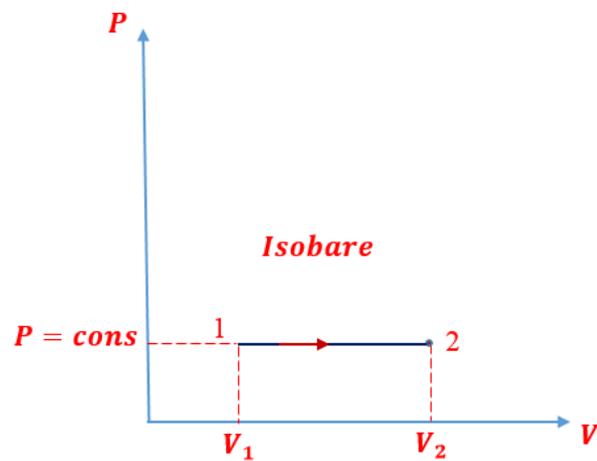
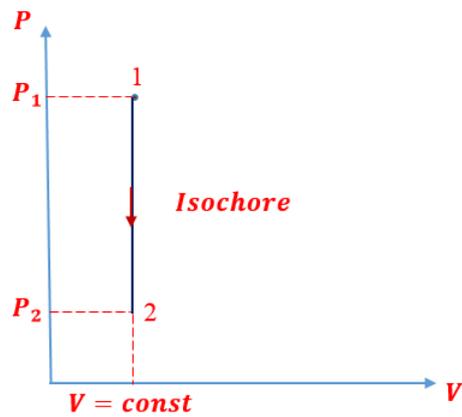
I-5-3- Transformation isochore :

La transformation d'un système est isobare si elle est effectuée à volume constant $V_1 = V_2$ (Volume de l'état final V_2 est égal au volume de l'état initial V_1).

I-5-4- Transformation adiabatique :

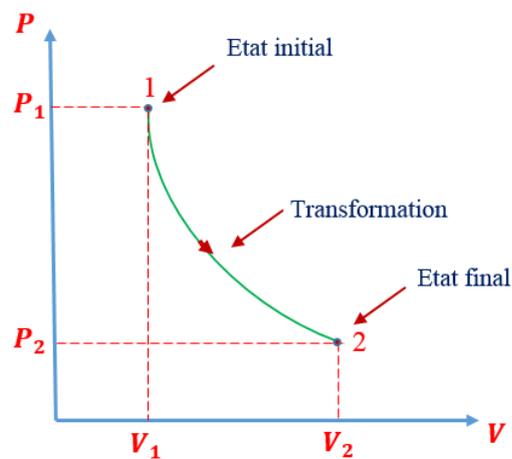
La transformation est adiabatique si elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$). Donc on dit que le système est thermiquement isolé.





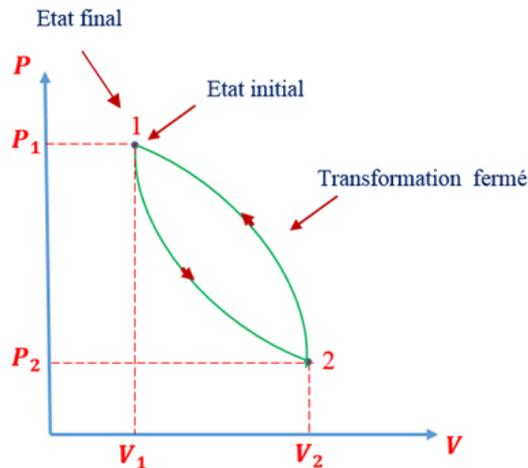
I-5-5- Transformation ouverte :

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial.



I-5-6- Transformation fermée (cyclique) :

Une transformation fermée est une transformation où l'état final du système est identique à l'état initial.



I-5-7- Transformation spontanée :

C'est une transformation qui ne nécessite pas d'énergie du milieu extérieur pour s'effectuer.

Exemple : la réaction acido-basique

I-5-8- Transformation non spontanée :

C'est une transformation qui nécessite de l'énergie du milieu extérieur

Exemple : vaporisation de l'eau

I-5-9- Transformations monothermes :

Le système n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur qui impose l'égalité des températures initiale et finale du système.

I-5-10- Transformation infinitésimale :

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

I-5-11- Transformation quasi-statique :

Une transformation d'un système est quasi-statique si le système est à chaque instant infiniment voisin d'un état d'équilibre interne.

I-5-12- Transformation réversible :

Une transformation est dite réversible (ou bien idéale) si elle vérifie les deux conditions :

- Elle doit être infiniment lente.

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

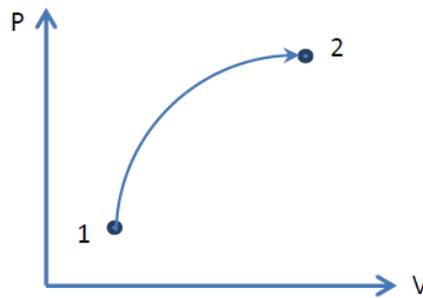
- Elle doit être réversible c.à.d. elle se passe dans les deux sens (de $A \rightarrow B$ et de même dans le sens opposé $B \rightarrow A$).

Dans la transformation réversible, le système évolue en passant par une suite d'états d'équilibre proches.

Cela suppose l'absence des Frottements, Diffusion (transfert de la matière) et Inhomogénéité du système (transfert de la chaleur).

Ces phénomènes constituent les causes d'irréversibilité du système.

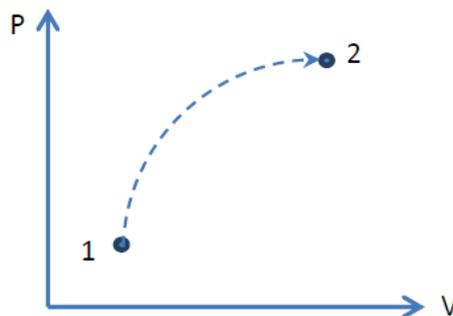
Exemple : chauffage progressif ou refroidissement progressif d'un système par mise en contact avec une infinité de sources de chaleur ($T = T + dT, \dots$ etc).



I-5-13- Transformation irréversible :

Une transformation irréversible est une transformation réelle, qui ne passe pas par une suite d'états d'équilibres ; elle ne peut donc se décrire dans les deux sens. C'est une transformation rapide (brutale).

Exemple : la vie, réaction d'explosion



I-6- Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits :

I-6-1- Gaz Parfaits :

Un gaz est dit parfait s'il est soumis à de faible pression sous une température ambiante.

A basse pression les forces de Van Der Waals sont absentes ce qui laisse supposer que la forme des atomes et molécules est sphérique.

Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées).
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles.
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Le comportement du gaz parfait est décrit par la relation : $PV=nRT$

P : pression du gaz

V : volume occupé par le gaz

n : nombre de mole de gaz

T : température en Kelvin

R : constante = $0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

I-6-2- Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$ dans le plan (p, V)

Le diagramme de Clapeyron est un diagramme représentant l'évolution des transformations, à température constante, lorsque l'on porte la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse.

I-6-3- Diagramme $pV = f(p)$ d'Amagat : dans le plan (pV, p)

Le diagramme d'Amagat est un diagramme thermodynamique qui représente, à température constante, la variation du produit de la pression (P) par le volume (V) en fonction de la pression. Il peut également représenter l'évolution du facteur de compressibilité en fonction de la pression.

Ce diagramme porte le nom du physicien français Émile Amagat. Le diagramme d'Amagat est utilisé pour représenter graphiquement l'écart de comportement d'un gaz réel par rapport à un gaz parfait.

I-7- Rappel des lois des gaz parfaits :

I-7-1- Loi de Boyle Mariotte :

En 1662, Robert Boyle et Edme Mariotte ont prouvé que le produit de la pression P d'un gaz par son volume V ne dépend que de la température. Elle a été énoncée qu'à température constante ($T = \text{Cste}$), la pression P d'une masse donnée m d'un gaz est inversement proportionnelle à son volume V ($P = nRT/V$).

Le produit P.V reste constant.

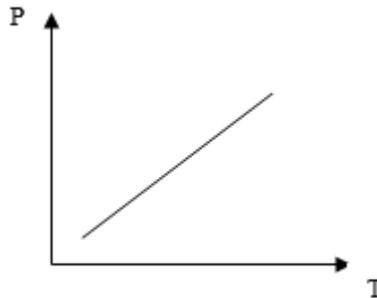
Lorsque le gaz est pris entre deux états, l'équation s'écrit sous la forme :

$$P_1V_1 = P_2V_2 = nRT = Cste$$

I-7-2- Loi de Gay – Lussac :

En 1800, Louis Joseph Gay-Lussac a montré qu'à pression constante ($P = Cste$), le volume occupé par une quantité déterminée de gaz parfait est proportionnel à la température absolue

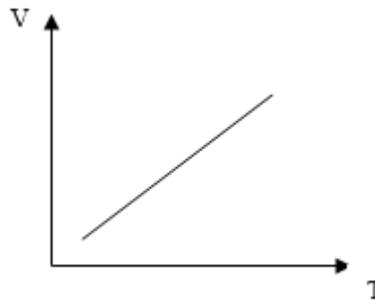
$$\frac{V}{T} = nRT \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = nRT = Cste$$



I-7-3- Loi des Charles :

Pour une masse donnée de gaz à volume constant ($V = Cste$), la pression P du gaz est directement proportionnelle à sa température absolue T ($P = nRT/V$).

$$\frac{P}{T} = nRT \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = nRT = Cte$$



I-7-4- Loi de Dalton

La loi de Dalton, ou loi des pressions partielles, est une loi de thermodynamique énoncé par John Dalton en 1801. Cette loi énonce que la pression d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles de ses constituants. Elle est nommée en l'honneur de John Dalton.

Pour un mélange de gaz supposé parfait ayant le nombre de moles total n où :

$$n = \sum_i n_i \Rightarrow n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k$$

La loi des gaz parfaits appliquée à ce mélange s'écrit sous la forme :

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k) RT}{V}$$

Cette équation est donc présentée sous la forme suivante :

$$P = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \frac{n_3RT}{V} + \dots + \frac{n_kRT}{V}$$

Les termes qui composent cette pression ne sont que des formes de pression qu'on appelle des pressions partielles du gaz avec :

$$P_i = \frac{n_iRT}{V}$$

La pression totale est donc : $P = \sum_i P_i$

Le rapport entre la pression partielle et la pression totale représente la fraction molaire du gaz.

$$\frac{P_i}{P} = \frac{\frac{n_iRT}{V}}{\frac{\sum n_i RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum n_i} \Rightarrow \frac{P_i}{P} = \chi_i$$

$P_i = P\chi_i$ est la loi de Dalton avec χ_i représente la fraction molaire.

Exercices et Solutions :

Exercices 1 :

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée :

1. en l. atm.mol⁻¹ . K⁻¹
2. en J. mol⁻¹ . K⁻¹
3. en l. mm Hg.mol⁻¹ . K⁻¹
4. en cal. mol⁻¹.K⁻¹

Solutions :

Dans les conditions normales de pression (P = 1 atm) et de température (T = 0 °C = 273 K), une mole de gaz parfait occupe un volume V = 22,4 litres.

La loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

$$P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

$$V = 22,4 \text{ l.}$$

1- Calcul de la constante R en l. atm. mol⁻¹ . K⁻¹

$$R = \frac{P V}{n T} \Rightarrow R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} \Rightarrow R = 0,082 \text{ l. atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- Calcul de la constante R en J. mol⁻¹ . K⁻¹

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} \Rightarrow R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} \Rightarrow R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3- Calcul de la constante R en l. mm Hg.mol⁻¹ . K⁻¹

$$R = \frac{P V}{n T} \Rightarrow R = \frac{760 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} \Rightarrow R = 62,36 \text{ l} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4- Calcul de la constante R en cal. mol⁻¹ . K⁻¹

On a : 1 cal = 4,15 J

$$\text{Donc : } R = \frac{8,314}{4,18} \Rightarrow R = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 02 :

On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm³ à la pression de 730 mm de Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

Solution :

Le composé gazeux de formule N_xO_y a une masse $m = 0,896 \text{ g}$ avec un volume $V = 524 \text{ cm}^3$ et une pression $P = 730 \text{ mmHg}$.

La masse molaire du composé : $M = \frac{m}{n}$

On suppose que ce composé est un gaz parfait, on applique la loi des gaz parfaits :

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

On remplace le nombre de mole n dans la relation de la masse molaire on trouve :

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,869 \cdot 62,36}{730 \cdot 524 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow M = 43,97 \text{ g/mol}$$

La masse molaire du composé N_xO_y est : $M = 14x + 16y = 43,97 \text{ g/mol}$

x et y étant des entiers, le couple qui convient est $x = 2$ et $y = 1$

La formule chimique est donc N₂O.

Exercice 03 :

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H₂; 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C. Calculer :

1. Les fractions molaires.
2. La pression partielle de chaque gaz.
3. Le volume total.

Données : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution :

- 1- Pour Calculer les fractions molaires, on doit calculer d'abord le nombre de mole de chaque gaz.

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

Le nombre de mole du gaz H_2 est :

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

Le nombre de mole du gaz O_2 est :

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

Le nombre de mole du gaz NH_3 est :

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

La fraction molaire de chaque gaz est calculée comme suit : $\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

Avec : $\sum n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$ est le nombre de mole total.

$$\sum n_i = 0,1 + 0,0075 + 0,03 = 0,1375 \text{ mol}$$

La fraction molaire de H_2 est :

$$\chi_{H_2} = \frac{0,1}{0,1375} = 0,727$$

La fraction molaire de N_2 est :

$$\chi_{N_2} = \frac{0,0075}{0,1375} = 0,055$$

La fraction molaire de NH_3 est :

$$\chi_{NH_3} = \frac{0,03}{0,1375} = 0,218$$

2- On calcul la pression partielle de chaque gaz par la relation : $P_i = \chi_i \cdot P_T$

Avec P_T représente la pression totale : $P_T = \sum P_i = 1 \text{ atm}$

La pression partielle de H_2 est : $P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T \Rightarrow P_{H_2} = 0,727 \text{ atm}$

La pression partielle de N_2 est : $P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P_T \Rightarrow P_N = 0,055 \text{ atm}$

La pression partielle de NH_3 est : $P_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot P_T \Rightarrow P_{H_2} = 0,218 \text{ atm}$

3- On suppose que le mélange gazeux est un gaz parfait, on applique donc la loi des gaz parfaits :

$$P_T V_T = \sum n_i RT \Rightarrow V_T = \frac{\sum n_i RT}{P_T} \Rightarrow V_T = \frac{0,1375 \cdot 0,082 \cdot (27 + 273)}{1} \\ \Rightarrow V_T = 3,38 \text{ litres}$$

Exercice 04 :

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote et de méthane, formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C.

1. Calculer la pression totale du mélange gazeux.
2. Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

Solution :

1- Calcul de la pression totale du mélange gazeux :

On suppose que le mélange gazeux est un gaz parfait c-à-d qu'on peut appliquer la loi

des gaz parfait : $P_T V_T = n_T R T \Rightarrow P_T = \frac{n_T R T}{V_T}$

$$n_T = n_{N_2} + n_{CH_4}$$

L'azote se trouve avec un poids de 31,14% du mélange c-à-d :

$$\begin{aligned} m_{N_2} &= 31,14\% \cdot m_{\text{mélange}} \\ \Rightarrow m_{N_2} &= \frac{31,14}{100} \cdot 80g \Rightarrow m_{N_2} = 24,912g \end{aligned}$$

La masse du méthane est : $m_{CH_4} = m_{\text{mélange}} - m_{N_2} \Rightarrow m_{CH_4} = 80 - 24,912$

$$\Rightarrow m_{CH_4} = 55,088g$$

Le nombre de mole du N_2 est $n_{N_2} = \frac{24,912}{28} \Rightarrow n_{N_2} = 0,88 \text{ mol}$

Le nombre de mole du CH_4 est $n_{CH_4} = \frac{55,088}{16} \Rightarrow n_{CH_4} = 3,44 \text{ mol}$

$$P_T = \frac{(0,88 + 3,44) 0,082 (150 + 273)}{0,995} \Rightarrow P_T = 151,049 \text{ atm}$$

2- La pression partielle du N_2 est :

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} P_T \Rightarrow P_{N_2} = 31 \text{ atm}$$

La pression partielle du CH_4 est :

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_T} P_T \Rightarrow P_{CH_4} = 120,06 \text{ atm}$$

II-1- Notion de température :

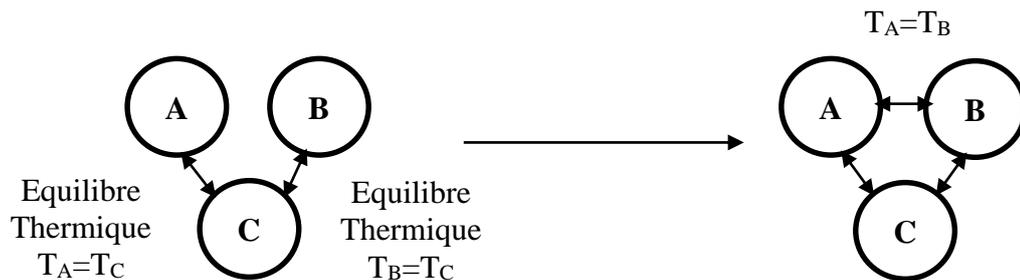
II-1-1- La thermométrie :

La thermométrie est le domaine de mesure de la température par des instruments nommés thermomètres. Si le thermomètre est placé en équilibre thermique avec le corps dont on veut mesurer sa température la température mesurer par le thermomètre est celle du corps considéré.

La température, notée T , est une grandeur macroscopique qui mesure le degré de chaleur d'un système. Du point de vu microscopique, elle représente l'agitation « mouvement » des molécules, des atomes dans le système considéré.

II-1-2- Le principe zéro de la thermodynamique :

Le principe zéro indique que deux corps A et B, mis en contact, tendent vers un état d'équilibre thermique. Ils sont donc caractérisés par la même température. Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.



II-1-3- Echelles de température :

Une échelle de température est une relation mathématique liant la température. Il existe trois échelles de température :

II-1-3-1- Echelle Centésimale :

L'échelle centésimale est une échelle linéaire définie par la fonction thermodynamique :

$$t = a X + b \dots (1)$$

Où a et b sont déterminés par deux points fixes, définie comme suit :

- Lorsque le thermomètre est dans la glace fondante, sous la pression atmosphérique normale (1 atm) donc la température est $t = 0$,
- Lorsque le thermomètre est dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique normale donc la température est $t = 100$.

Si l'on désigne par : t , t_0 et t_{100} les valeurs thermométriques, respectivement aux températures t , 0 et 100,

La relation (1) s'écrit alors comme suit :

$$0 = a X_0 + b \quad (2)$$

$$100 = a X_{100} + b \quad (3)$$

On en déduit alors :

$$a = \frac{100}{X_{100} - X_0} \quad \text{et} \quad b = 100 \left(\frac{-X_0}{X_{100} - X_0} \right)$$

On remplace a et b dans la relation (1), il vient que :

$$t = \frac{100(X - X_0)}{X_{100} - X_0} \Rightarrow t = \frac{100}{X_{100} - X_0} X + \frac{100}{X_0 - X_{100}} X_0$$

Echelle Celsius

L'échelle Celsius, notée °C, dont les points de repère sont 0 et 100 correspondants respectivement à la température de fusion et la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. Cette échelle a été développée par l'astronome suédois Albert Celcius (1702-1744).

II-1-3-2- Echelle absolue Kelvin :

C'est l'échelle universelle appelé aussi le degré Kelvin, notée K, « unité SI de température ». Cette échelle a été proposée par Lord Kelvin (1824-1907), la température inférieure correspond au zéro absolu soit -273.15 °C.

La relation entre l'échelle Kelvin et l'échelle Celsius est donnée par la relation :

La relation définit l'échelle de température absolue (K) en kelvin en fonction du Celsius est donnée par.

$$T (K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15.$$

II-1-3-3- Echelle Fahrenheit :

Notée °F, Sur cette échelle la température de fusion et ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique est respectivement 32 °F et 212 °F. La relation entre l'échelle Celsius et Fahrenheit est donnée par l'expression : $T (^{\circ}\text{F}) = 1.8T (^{\circ}\text{C}) + 32$.

Cependant la relation entre l'échelle Kelvin et Fahrenheit est : $T (^{\circ}\text{F}) = 1.8T (K) - 460.3$

II-1-3-4- Principe de fonctionnement d'un thermomètre :

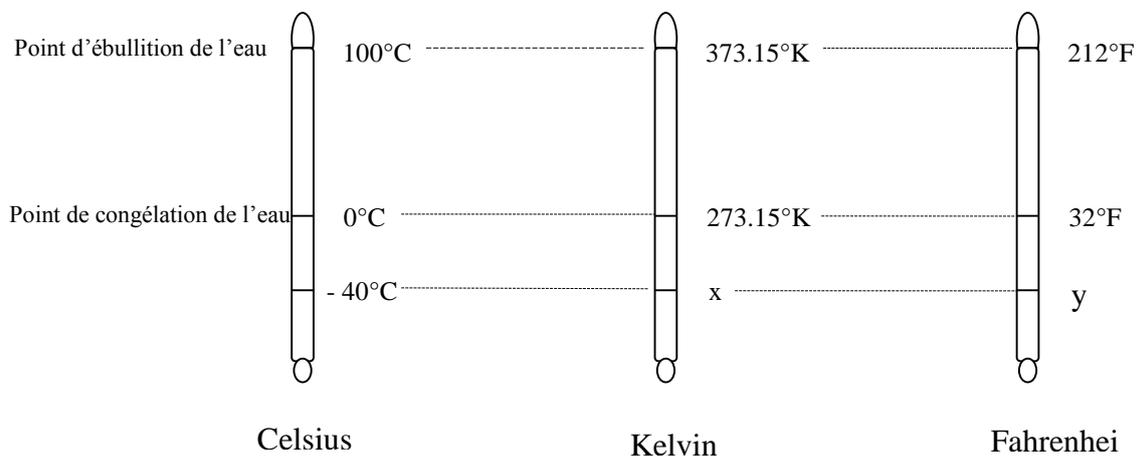
Lorsque l'équilibre thermique s'établit suite à des variations de température entre deux corps, plusieurs phénomènes physiques qui sont liés au mode de fonctionnement du thermomètre utilisé, peuvent se produire, soit :

- ❖ Dilatation d'un liquide (variation de volume) : **thermomètres à alcool, à mercure**
- ❖ Variation d'une résistance électrique (R) : **Thermomètre à résistance, thermistance** (Les résistances de platine utilisables entre de 200 à 630 °C et Les résistances à semi-conducteurs en Germanium (Ge) pour $T < 77$ K)
- ❖ Emission d'un rayonnement (énergie rayonnée E) : **pyromètres optiques** (Les pyromètres optiques au-dessus 1063 °C)
- ❖ Variation d'une différence de potentiel entre deux métaux : **Thermocouple**, exemple : Pt-Pt rhodié (Les thermocouples basés sur l'effet SEEBECK de 600 à 1300 °C)

Chaque grandeur thermométrique x s'accompagne une variation de la température ΔT

Exercice d'application :

La figure suivante représente les trois principales échelles de température :



- 1- Compléter cette figure. Expliquer sachant que la transformation d'une échelle à l'autre est linéaire.
- 2- Quelle est la température en °C d'un homme bien portant 98.6°F ?
- 3- A quelle température le thermomètre gradué en °F et le thermomètre gradué en degré Celsius indiqueront-ils la même valeur ? Quelle est cette température en degré Kelvin ?

Solution :

1- On a la relation linéaire : $\theta = ax + b$

La relation entre l'échelle Kelvin et l'échelle Celsius :

$$T(K) = a \cdot T(^{\circ}C) + b \Rightarrow \begin{cases} 273,15 = a \cdot 0 + b \\ 373,15 = a \cdot 100 + b \end{cases}$$

On résoudre le système des deux équations on trouve :

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15 \text{ ou bien } T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$

La relation entre l'échelle Celsius et l'échelle Fahrenheit :

$$T(^{\circ}C) = a \cdot T(^{\circ}F) + b \Rightarrow \begin{cases} 0 = a \cdot 32 + b \\ 100 = a \cdot 212 + b \end{cases}$$

Après la résolution des deux équations on trouve que :

$$T(^{\circ}C) = \frac{10}{18} T(^{\circ}F) - \frac{320}{18} \text{ ou bien } T(^{\circ}F) = 1,8 T(^{\circ}C) + 32$$

La relation entre l'échelle Fahrenheit et l'échelle Kelvin :

$$T(^{\circ}F) = a \cdot T(K) + b \Rightarrow \begin{cases} 32 = a \cdot 273,15 + b \\ 212 = a \cdot 373,15 + b \end{cases}$$

Après la résolution des deux équations on trouve que :

$$T(^{\circ}F) = 1,8 T(K) - 459,67 \text{ ou bien } T(K) = \frac{10}{18} T(^{\circ}F) + 255,37$$

2- Calcul de la température en $^{\circ}C$ qui correspond à $T = 98,6^{\circ}F$

$$T(^{\circ}C) = \frac{10}{18} T(^{\circ}F) - \frac{320}{18} \Rightarrow T(^{\circ}C) = \frac{10}{18} 98,6 - \frac{320}{18} \Rightarrow T(^{\circ}C) = 37^{\circ}C$$

3- Calcul de la température lorsque $T(^{\circ}C) = T(^{\circ}F)$

On utilise la relation :

$$T(^{\circ}C) = \frac{10}{18} T(^{\circ}F) - \frac{320}{18} \Rightarrow T(^{\circ}C) = \frac{10}{18} T(^{\circ}C) - \frac{320}{18} \Rightarrow T = -40^{\circ}C = -40^{\circ}F$$

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15 \Rightarrow T(K) = -40 + 273,15 \Rightarrow T(K) = 233,15 K$$

II-2- La pression :

La pression, notée P , est définie comme étant la force pressante dF exercée par un fluide en équilibre sur un élément de surface dS :

$$P = \frac{dF}{dS}$$

dF est normale à l'élément de surface dS .

Du point de vu microscopique la pression est due uniquement aux chocs des molécules ou des atomes sur la paroi du système.

L'unité de la pression dans le système international (SI) est le Pascal (Pa).

$$\text{Pa} = \text{N/m}^2$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$$

II-3- Notion de chaleur et de travail :

Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail mécanique.

II-3-1- Travail des forces de pression (W)

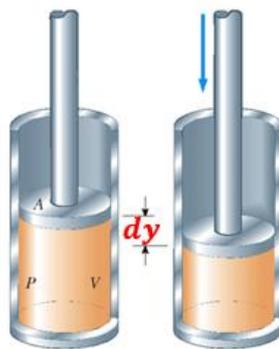
Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) nécessaire pour déplacer ou déformer un corps

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.

Le travail mécanique résulte d'une variation du volume du système déformable (non rigide) due aux forces de pression qui s'exercent sur ce système.

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

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



Le travail exercé sur un piston est la force (F) par un déplacement (dy) :

$$dW = F_{ext} dy$$

La pression est :

$$P = \frac{F}{S} \Rightarrow F = P \cdot S$$

$$dW = P_{ext} S dy$$

La volume du cylindre est (S : Surface):

$$V = S \cdot y \Rightarrow dV = S \cdot dy$$

$$dW = P_{ext} dV$$

Par convention le travail reçu $dW > 0$, et pour une compression $dV < 0$; donc :

$$dW = -P_{ext} dV$$

Après intégration, on trouve : $W = -\int_1^2 P_{ext} dV$

$$[W] = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{Joules}$$

$$[W] = \text{l} \cdot \text{atm} \quad 1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ J}$$

$$[W] = \text{Cal} \quad 1 \text{ Cal} = 4.185 \text{ J}$$

Si le volume \uparrow (détente $dV > 0$) : $W < 0$ (le système fourni un travail au milieu extérieur)

Si le volume \downarrow (compression $dV < 0$) : $W > 0$ (le système reçoit un travail du milieu extérieur)

II-3-1-1- Travail d'une transformation réversible :

Pour une transformation réversible (au cours de laquelle tous états intermédiaires sont définis) : la pression du gaz P est égale à la pression externe

$$\text{On a : } P = P_{ext}$$

$$\text{Il en résulte que : } W_{rév} = -\int_1^2 P dV \Rightarrow W_{rév} = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

II-3-1-2- Travail d'une transformation irréversible :

Pour les transformations irréversibles qui sont des transformations rapides et spontanées :

$P \neq P_{ext}$, le travail est donné par l'équation

$$W_{irrév} = -\int_1^2 P dV \Rightarrow W_{irrév} = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

II-3-1-3- Travail de pression d'un gaz parfait :

Dans le cas d'un gaz parfait, on distingue plusieurs types de transformations, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces transformations :

a- Transformation isotherme (T = Cste) :

Pour une transformation isotherme, d'un gaz parfait, de l'état initial (1) vers un état final (2), seules les variables **P** et **V** varient. Si la pression **P** augmente le volume **V** diminue et vice versa.

L'état initial (1) : V_1, P_1 et T_1

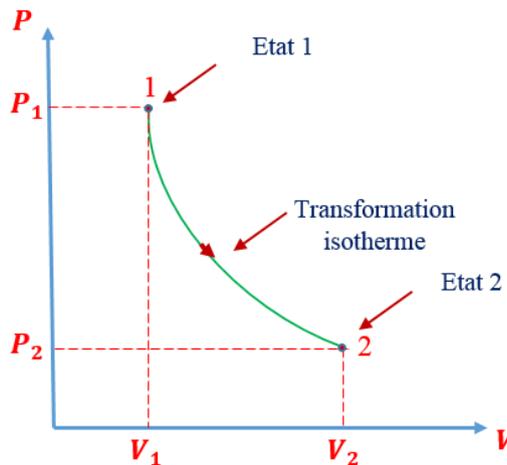
L'état final (2) : V_2, P_2 et T_2

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \\ T_1 = T_2 = T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT \\ P_2 V_2 = nRT \end{cases} \Rightarrow \{P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT = \text{Cste}\}$$

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

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

Cas réversible :



$$dW_{\text{rév}} = -P dV$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$dW_{\text{rév}} = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_{\text{rév}} = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{\text{rév}} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT [\ln V_2 - \ln V_1] \Rightarrow W_{\text{rév}} = -nRT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W_{\text{rév}} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow W_{\text{rév}} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Cas irréversible :

$$dW_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow \delta W_{\text{irr}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$$

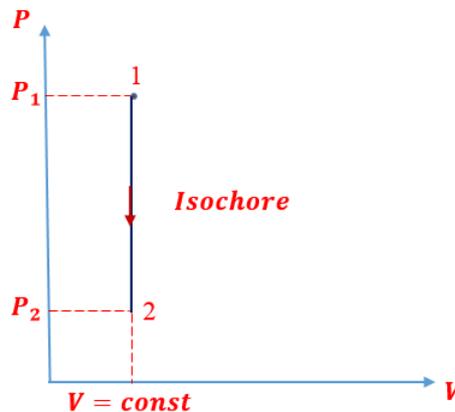
$$\Rightarrow W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} [V]_{V_1}^{V_2} \Rightarrow W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) \Rightarrow W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} nRT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

b- Transformation isochore (V = Cste) :

Dans la transformation isochore, d'un gaz parfait, de l'état initial (1) vers un état final (2), seules les variables **P** et **T** varient. La pression **P** est proportionnelle à la température **T**.



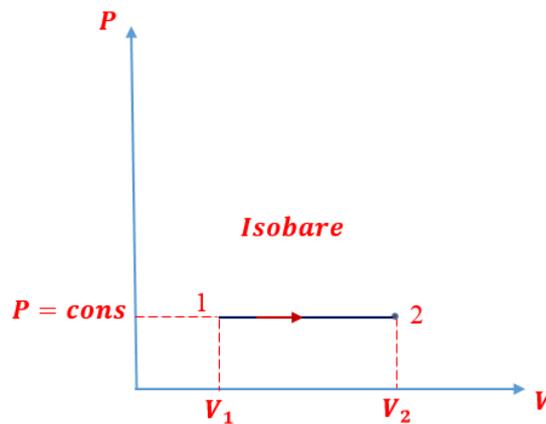
$$dW = -P dV \Rightarrow w = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$$

$$V = \text{Cte} \rightarrow dV = 0$$

$$\Rightarrow w = 0$$

c- Transformation isobare (P = Cste) :

Dans la transformation isobare, d'un gaz parfait, de l'état initial (1) vers un état final (2), seules les variables **V** et **T** varient. Le volume **V** est proportionnel à la température **T**.



Le système évolue de l'état initial (1) vers l'état final (2) conduit à : $P_1 = P_2 = P_{ext}$

$$dW = -PdV \Rightarrow w = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$$

$$W = -P(V_2 - V_1) \Rightarrow W = -PV_2 + PV_1$$

$$W = -n R T_2 + nRT_1 \Rightarrow W = n R (T_2 - T_1)$$

II-3-2- La chaleur ou quantité de chaleur (Q) :

La chaleur noté Q est la quantité d'énergie transmise du milieu chaud vers un milieu froid (de plus basse température). Par conséquent la quantité de chaleur Q est proportionnel à la différence de température entre le milieu de plus haute température et le milieu ayant la température la plus basse. Elle est exprimée en joule [J] ou [kcal].

A l'échelle microscopique, la chaleur traduit la variation de l'énergie cinétique des molécules (une énergie échangée suite à une agitation moléculaire).

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

Un échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur est caractérisé soit par :

- ❖ Une variation de la température du système
- ❖ Un changement d'état physique de la matière constituant le système.

II-3-2-1- Variation de la température :

La quantité de chaleur échangée (ou transférée) est proportionnelle à la quantité de la matière (la masse ou bien le nombre de moles) et à la différence de température du système.

C'est une forme spéciale de l'énergie exprimée en Joule (J) ou en Calorie (cal).

Il en résulte une relation de proportionnalité entre la chaleur élémentaire reçue (δQ) et la variation de température élémentaire dT pour une transformation.

Pour n mole on a :

$$\delta Q = ncdT$$

Avec : n est le nombre de mole, dT est la variation de température, 'c' est la chaleur molaire (capacité calorifique thermique molaire) $J \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La quantité de chaleur totale est :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} ncdT$$

Si c , est constante $\Rightarrow Q = nc (T_2 - T_1)$

Pour une masse m on a :

$$\delta Q = mc_m dT$$

Avec : m est la masse, dT est la variation de température, c_m est la chaleur massique (capacité calorifique thermique massique) $J \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La quantité de chaleur totale est :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_m dT$$

Si c_m , est constante $\Rightarrow Q = mC_m (T_2 - T_1)$

a- Chaleur massique ou molaire d'un corps pur :

La chaleur molaire ou massique, notée c ou c_m , est une propriété physique des corps purs. Elle est définie comme étant l'énergie calorifique nécessaire à l'unité de masse (1Kg ou g) ou à une mole d'un corps pur pour élever sa température de 1 degré Kelvin (ou bien degré Celsius).

$[c]$: $\text{cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou $\text{cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Exemple

c (eau liquide) = $1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 18 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

c (eau solide) = $0.45 \text{ cal. g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 8.1 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

- Cas des corps purs à l'état gazeux :

Pour les corps purs à l'état gazeux on définit la chaleur massique ou bien chaleur molaire à pression constante notée c_p et la chaleur massique ou bien chaleur molaire à volume constant notée c_v :

$$c_p \neq c_v$$

Les valeurs des chaleur massique (ou molaire) à pression constante et à volume constant des gaz monoatomiques et diatomiques sont représentées dans le tableau suivant :

Gaz	C_v	C_p
Monoatomiques	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Diatomiques	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

- Cas des corps purs à l'état liquides ou solides :

Pour les corps purs à l'état solide et liquide on définit la chaleur massique ou bien chaleur molaire : $c_p = c_v = c$

b- Capacité calorifique thermique :

La capacité calorifique ou thermique, notée C , d'un corps pur est définie comme étant le produit de sa chaleur massique ou bien chaleur molaire par sa masse ou son nombre de mole respectivement : $C = n \cdot c = m \cdot c_m$

La capacité calorifique thermique est exprimée par $J \cdot K^{-1}$, $J \cdot K^{-1}$ ou $cal \cdot ^\circ C^{-1}$

c- Calcul de la quantité de chaleur pour les différentes transformations d'un gaz parfaits :

1. Transformation isochore :

Pour une transformation isochore d'un gaz, nous avons $dV = 0$ ($V = Cst$) par conséquent la quantité de chaleur mise en jeux est :

$$\delta Q_v = n c_v dT \Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT$$

Si c_v est constante entre T_1 et T_2 alors :

$$Q_v = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = n c_v \int_{T_1}^{T_2} dT = m c'_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

Donc :

$$Q_v = C_v(T_2 - T_1) = n c_v(T_2 - T_1) = m c'_v(T_2 - T_1)$$

2. Transformation isobare :

Pour une transformation isobare d'un gaz, nous avons $dP = 0$ ($P = \text{Cste}$) par conséquent la quantité de chaleur mise en jeux est :

$$\delta Q_P = n c_P dT \Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n c_P dT$$

Si C_P est constante entre T_1 et T_2 alors :

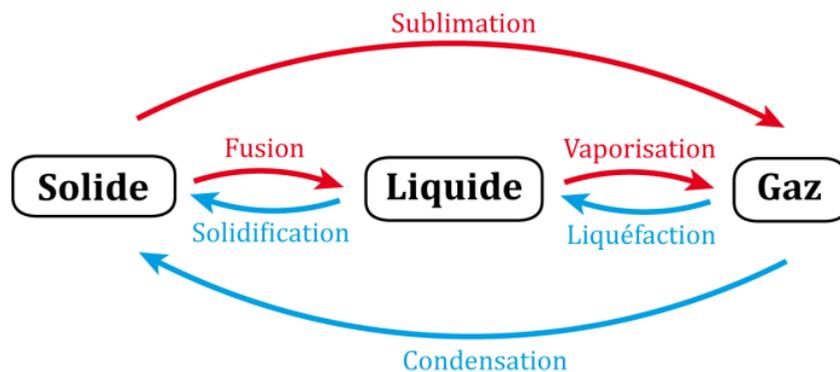
$$Q_P = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = n c_P \int_{T_1}^{T_2} dT = m c'_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

Donc :

$$Q_P = C_P (T_2 - T_1) = n c_P (T_2 - T_1) = m c'_P (T_2 - T_1)$$

II-3-2-2- Changement de l'état physique de la matière :

Lorsque la chaleur échangée ne provoque pas de variation de température mais un changement d'état (de la phase) qui correspond à des modifications de la structure corpusculaire de la matière (solidification, fusion, ébullition). Un changement d'état s'effectue à température constante. Le schéma ci-dessous rappelle les différents changements d'états :



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

$$Q = n \times L$$

L : Chaleur latente molaire ($\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1}$).

$$\text{Ou bien : } Q = m \times L'$$

L' : Chaleur latente massique ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$).

Il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_{sub} , L_{vap} et L_f), pour chaque type de matière

Où L_{sub} , L_{vap} ou L_f : sont les chaleurs molaire ou massique associées respectivement aux : sublimation, vaporisation et fusion.

$S \rightarrow L$: Chaleur latente de fusion ; $L_f > 0$

$L \rightarrow S$: Chaleur latente de solidification ; $L_s = -L_f < 0$

$L \rightarrow G$: Chaleur latente de vaporisation ; $L_{\text{vap}} > 0$

$G \rightarrow L$: Chaleur latente de liquéfaction ; $L_{\text{liq}} = -L_{\text{vap}} < 0$

$S \rightarrow G$: Chaleur latente de sublimation ; $L_{\text{sub}} > 0$

$G \rightarrow S$: Chaleur latente de condensation ; $L_{\text{cond}} = -L_{\text{sub}} < 0$

Exemple :

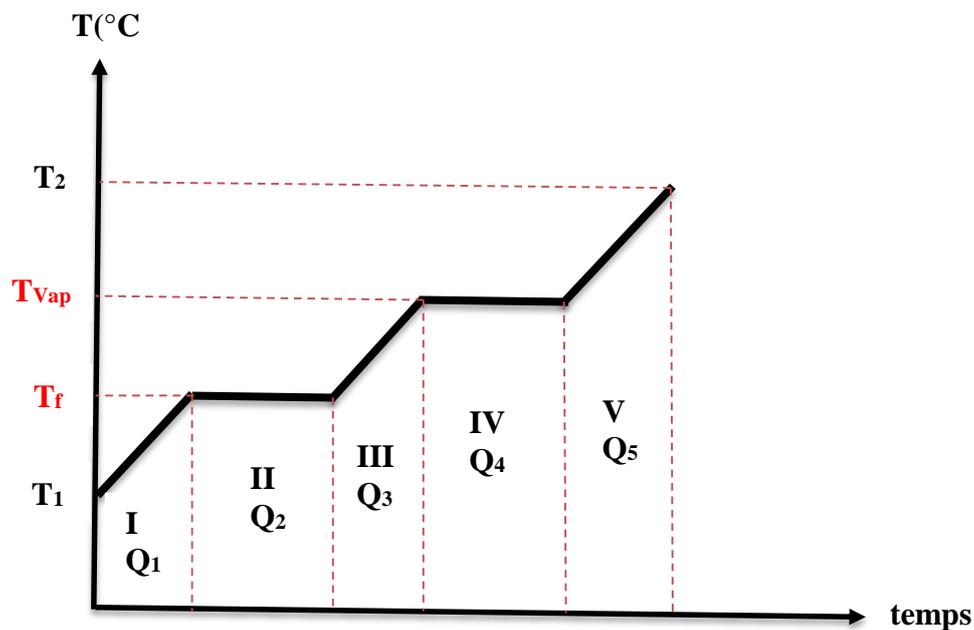
La chaleur latente de fusion de l'eau (à 0°C sous 1atm) = 80.4 cal/g

La chaleur latente de vaporisation de l'eau (à 100°C sous 1atm) = 535 cal/g

II-4- Notion de bilan calorifique :

II-4-1- Chauffage d'un corps pur :

Soit un corps pur de masse m à l'état solide à la température T_1 . Ce corps reçoit une quantité de chaleur Q le conduisant à l'état gazeux à la température T_2 . Nous avons enregistré l'évolution de la température en fonction du temps. Le résultat du calcul des quantités de chaleur au cours du chauffage d'un solide est représenté sur le graphe ci-après



Sur ce graphe on constate l'existence de cinq domaines.

Domaine I : de T_1 à T_f la température augmente, c'est le chauffage de la phase solide.

Domaine II : présence d'un palier de température à T_f « T_f constante » changement de phase du solide au liquide, c'est la fusion (un changement de phase s'effectue à température constante).

Domaine III : de la température de fusion (T_f) à température de vaporisation (T_{vap}) la température augmente de nouveau, c'est le chauffage de la phase liquide.

Domaine IV : présente d'un palier de température de vaporisation. Changement de phase de l'état liquide à l'état gazeux, c'est la vaporisation (un changement de phase s'effectue à température constante).

Domaine V : de T_{vap} à T_2 , de nouveau, la température augmente c'est le chauffage de la phase gazeuse.

La quantité de chaleur nécessaire à cette masse pour passer de T_i à T_f est :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_f} m c_{P,Solide} dT = m c_{P,Solide} (T_f - T_1)$$

$$Q_2 = m L_f$$

$$Q_3 = \int_{T_f}^{T_{vap}} m c_{P,liquide} dT = m c_{P,liquide} (T_{vap} - T_f)$$

$$Q_4 = m L_{vap}$$

$$Q_5 = \int_{T_{vap}}^{T_2} m c_{P,gaz} dT = m c_{P,gaz} (T_2 - T_{vap})$$

II-4-2- Mélange des corps purs :

Soit un corps A de masse m_A à la température T_A et un corps B de masse m_B à la température T_B avec $T_A > T_B$. Mettons-en contact le corps A avec le corps B. Après un certain temps les deux corps atteindront la même température T_{eq} (température d'équilibre)

Bilan calorifique

Le corps A se refroidit en donnant de la chaleur au corps B et atteint la température T_{eq}

Le corps B s'échauffe en recevant de la chaleur du corps A et atteint la température T_{eq}

La chaleur cédée par le corps A = La chaleur reçue par le corps B.

$$-Q_A = Q_B$$

$$\begin{aligned} -m_A c_A (T_{eq} - T_A) &= m_B c_B (T_{eq} - T_B) \\ m_A c_A (T_{eq} - T_A) + m_B c_B (T_{eq} - T_B) &= 0 \\ T_{eq} &= \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B} \end{aligned}$$

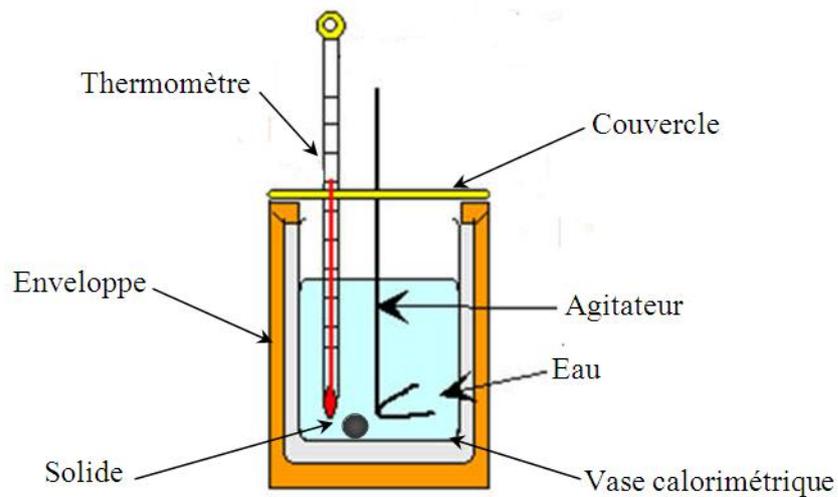
Si n corps sont mis en contact, on a :

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_N &= 0 \\ m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) + m_2 c_2 (T_{eq} - T_2) + m_3 c_3 (T_{eq} - T_3) + \dots + m_N c_N (T_{eq} - T_N) &= 0 \\ \sum_{i=1}^n m_i c_{Pi} (T_{eq} - T_i) &= 0 \\ \Rightarrow T_{eq} &= \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_{Pi} T_i}{\sum_{i=1}^n m_i c_{Pi}} \end{aligned}$$

II-4-3- Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques en utilisant le calorimètre. Le principe qui régit la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur : quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$).

Un calorimètre est un instrument de mesure de la quantité de chaleur échangée en général entre deux corps A et B mis en contact entre eux où les propriétés calorifiques du corps A sont connues (corps calorimétrique). Un calorimètre contient un vase calorimétrique où apparaît la chaleur à mesurer (vase calorimétrique), et une enveloppe protectrice pour minimiser les pertes de chaleur avec l'extérieur.



$$Q_e + Q_c + Q_s = 0$$

Q_e : Chaleur reçue par l'eau du calorimètre

Q_c : Chaleur reçue par les accessoires du calorimètre (le vase, l'agitateur et le thermomètre)

Q_s : Chaleur cédée par le corps solide

$$m_e c_e (T_{eq} - T_e) + m_c c_c (T_{eq} - T_c) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

$$T_e = T_c$$

$$c_c = c_e$$

$$m_e c_e (T_{eq} - T_e) + m_c c_c (T_{eq} - T_e) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

$$(m_e c_e + m_c c_e) (T_{eq} - T_e) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

$$m_c c_e = C_{cal}$$

$$(m_e c_e + C_{cal}) (T_{eq} - T_e) + m_s c_s (T_{eq} - T_s) = 0$$

Exercices et Solutions :

Exercice 1 :

- I-** 10 litres d'azote à 20 °C et 1 atm : on porte la température à 100 °C, le volume étant constant.
- Calculer la pression ainsi que les quantités d'énergie échangées sous forme de travail et de quantité de chaleur.
 - Même question si la transformation a lieu à pression constante.
- II-** Reprenant les 10 litres d'azote à 20 °C et 1 atm, subissent dans un cylindre une compression isotherme qui les porte à 5 atm. Calculer le volume ainsi que les quantités d'énergie échangées sous forme de travail et de quantité de chaleur.

Solution :

- I-** L'état initial est caractérisé par : $V_1 = 10$ litres ; $P_1 = 1$ atm ; $T_1 = 20$ °C

a- Transformation isochore ($dV = 0$) :

$V_1 = V_2 = 10$ litres ; la température finale est $T_2 = 100$ °C

Calcul de la pression finale :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1} \Rightarrow P_2 = \frac{1 \cdot 100}{20} \Rightarrow P_2 = 5 \text{ atm}$$

Calcul du travail :

$$W = \int -PdV \Rightarrow W = 0$$

Calcul de la quantité de chaleur :

$$Q = nc_v \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow Q = nc_v(T_2 - T_1)$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \Rightarrow n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ l}}{0,082 \cdot (20 + 273)} \Rightarrow n = 0,42 \text{ mol}$$

L'azote est un gaz diatomique donc :

$$c_v = \frac{5}{2}R ; c_p = \frac{7}{2}R$$

$$Q = 0,42 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (373 - 293) \Rightarrow Q = 698,376 \text{ Joule}$$

b- Transformation isobare ($dP = 0$)

$P_1 = P_2 = 1$ atm

Calcul du volume final :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} \Rightarrow V_2 = \frac{10 \cdot 100}{20} \Rightarrow V_2 = 50 \text{ litres}$$

Calcul du travail :

$$W = \int -PdV \Rightarrow W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1) \\ \Rightarrow W = -1 \cdot 1,013 \cdot 10^5 (50 - 10) \cdot 10^{-3} \Rightarrow W = -4052 \text{ Joule}$$

Calcul de la quantité de chaleur :

$$Q = nc_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow Q = nc_p(T_2 - T_1) \Rightarrow Q = 0,42 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot (373 - 293) \\ \Rightarrow Q = 977,726 \text{ Joule}$$

II- Transformation isotherme : (dT = 0)

L'état initial est caractérisé par : $V_1 = 10$ litres ; $P_1 = 1$ atm ; $T_1 = 20$ °C

La pression finale est $P_2 = 5$ atm avec $T_1 = T_2 = 20$ °C

Calcul du volume final :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} \Rightarrow V_2 = \frac{1 \cdot 10}{5} \Rightarrow V_2 = 2 \text{ litres}$$

Calcul du travail :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV \Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W = -0,42 \cdot 8,314 \cdot 293 \ln \frac{2}{10} \\ \Rightarrow W = 1646,65 \text{ Joule}$$

Calcul de la quantité de chaleur :

$$Q = -W \Rightarrow Q = -1646,65 \text{ Joule}$$

Exercice 2 :

Un calorimètre contient $m_1 = 95$ g d'eau à $T_1 = 20$ °C. On ajoute $m_2 = 71$ g d'eau à $T_2 = 50$ °C.

- Quelle serait la température d'équilibre T_{eq} si on pouvait négliger la capacité thermique du vase et de ses accessoires ?
- La température d'équilibre est en fait $T_{eq} = 31,3$ °C, en déduire la valeur en eau m_e du vase et de ses accessoires.
- Le même calorimètre contient maintenant $m'_1 = 100$ g d'eau à $T'_1 = 15$ °C. On y plonge un échantillon métallique de masse $m = 25$ g sortant d'une étuve à T'_2

Chapitre II : Energies échangées (Chaleur et Travail) et Calorimétrie

=95°C. La température d'équilibre est $T'_{eq} = 16,7^\circ\text{C}$. Calculer la chaleur massique (capacité thermique massique) du métal, celle de l'eau étant $c_{eau} = 4,185 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$

Solutions :

1) On applique la relation : $\sum Q_i = 0$

Avec : $Q_{calorimètre} = 0$; $Q_1 = m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1)$; $Q_2 = m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)$

On trouve que $T_{eq} = 32,83^\circ\text{C}$

2) Après l'équilibre thermique la température vaut $31,3^\circ\text{C}$.

Toujours on a : $Q_1 = m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1)$; $Q_2 = m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)$

Et $Q_{calorimètre} = m_e c_{eau} (T_{eq} - T_1)$

$\sum Q_i = 0$ donc on trouve que : $m_e = 22,5 \text{ g}$.

3) Le même calorimètre c-à-d que la valeur de m_e reste constante. La température d'équilibre du mélange : calorimètre, eau et le métal, est $T'_{eq} = 16,7^\circ\text{C}$

Le métal : $Q_{métal} = m c_{eau} (T'_{eq} - T'_2)$

L'eau : $Q = m'_1 c_{eau} (T'_{eq} - T'_1)$

Le calorimètre : $Q_{calorimètre} = m_e c_{eau} (T'_{eq} - T'_1)$

A partir de la relation $\sum Q_i = 0$; on trouve que : $c_{métal} = 0,45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$

Exercice 3 :

Quelle est la température finale qu'on obtiendra en mélangeant 1 kg de glace à 0°C et 9 kg d'eau à 50°C ?

On ajoute 5 kg de vapeur à 100°C à 250 kg d'eau à 4°C . Trouver la température finale du mélange.

Données : Chaleur de fusion de la glace (L_f à 0°C) = $3,3 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$

Chaleur de vaporisation de l'eau (L_{vap} à 100°C) = $2,25 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{eau} = 4,185 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$

Solution :

I- L'eau liquide ($m_1 = 9 \text{ Kg}$) avec une $T_1 = 50^\circ\text{C}$ + La glace ($m_2 = 1 \text{ Kg}$) avec $T_2 = 0^\circ\text{C}$ (eau à l'état solide).

Après l'équilibre thermique \longrightarrow mélange liquide avec une T_{eq}

$\text{Glace}(S, 0^\circ\text{C}) \xrightarrow{\text{Fusion}} \text{Liquide}(0^\circ\text{C}) \xrightarrow{\text{Chauffage}} \text{mélange}(\text{Liq}, T_{eq}) \xleftarrow{\text{refroidissement}} 9 \text{ Kg d'eau}$

On a : $Q_1 = m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1)$: refroidissement de l'eau chaude

$$Q_1 = 9 * 4180 (T_{eq} - 50) = 37620 T_{eq} - 1881000$$

$Q_2 = m_2 L_f$; la fusion de la glace

$$Q_2 = 9 * 333 * 10^3 = 2997 * 10^3$$

Et $Q_3 = m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)$

$$Q_3 = 9 * 4180 (T_{eq} - 0) = 37620 T_{eq} - 0$$

$$\sum Q_i = 0 \rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$\rightarrow 37620 T_{eq} - 1881000 + 2997 * 10^3 + 37620 T_{eq} - 0 = 0$$

On trouve que : $T_{eq} = 37,12 \text{ }^\circ\text{C}$

II- L'eau liquide ($m_1 = 250 \text{ Kg}$) avec une $T_1 = 4^\circ\text{C}$ + La vapeur d'eau ($m_2 = 5 \text{ Kg}$) avec $T_2 = 100^\circ\text{C}$ (eau à l'état solide).

Après l'équilibre thermique \longrightarrow mélange liquide avec une T_{eq}

Vapeur ($g, 100^\circ\text{C}$) $\xrightarrow{\text{Liquéfaction}}$ Liquide (100°C) \rightarrow mélange (Liq, T_{eq}) \leftarrow 250 Kg d'eau

On a : $Q_1 = m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1)$

La liquéfaction de la vapeur d'eau ($L_{Liq} = -L_{Vap}$) : $Q_2 = m_2 L_{Liq}$

Et $Q_3 = m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)$

$\sum Q_i = 0$; on trouve que : $T_{eq} = 5,89 \text{ }^\circ\text{C}$

Exercice 4 :

Un calorimètre en Laiton de masse $M_1=200 \text{ g}$ contient une masse d'eau $M_0 = 280 \text{ g}$ à la température $T_0 = 20^\circ\text{C}$. On y introduit une masse $M_g=100 \text{ g}$ de glace à la température $T_g = - 5^\circ\text{C}$. Quand l'équilibre thermique est atteint, on remarque qu'il reste encore de la glace.

Donner la température d'équilibre T_f et déterminer la masse de la glace non fondue.

On donne :

- Les capacités massiques respectivement du laiton $C_1 = 0,09 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$, de la glace $C_g = 0,5 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$ et de l'eau $C_0 = 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$.

- La chaleur latente de fusion de la glace : $L = 80 \text{ cal/g}$.

Solution :

La glace n'est pas fondue complètement donc la température d'équilibre : $T_{eq} = 0^\circ\text{C}$.

L'ensemble (eau + calorimètre) : $Q_1 = (M_1 c_1 + M_0 c_0) (T_{eq} - T_1)$

Concernant la glace, il y'a deux étapes : le chauffage de la glace :

$$Q_2 = M_g c_g (0 - T_g)$$

La fusion d'une quantité de la glace. La masse de la glace fondue est m .

$$\text{Donc } Q_2 = mL_f$$

$$\sum Q_i = 0 ; \text{ on trouve que : } m = 73,4 \text{ g}$$

La masse de glace non fondue est $m' = M_g - m$. Donc $m' = 26,6 \text{ g}$

Exercice 5 :

Dans un calorimètre de capacité thermique négligeable contenant une masse d'eau $m_1 = 200 \text{ g}$ à une température $T_1 = 50^\circ\text{C}$, on laisse tomber une masse $m_2 = 200 \text{ g}$ de glace à la température $T_2 = -10^\circ\text{C}$. Après un certain temps la glace est totalement fondue et le mélange atteint un équilibre thermique à la température T_f

- Déterminer la température d'équilibre T_f .

On donne : $c_g = 2,09 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $c_e = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $L_F = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Solutions :

Dans ce cas la glace serait totalement fondue et on aurait à la fin d'eau ($m_e + m_g$) = 400 à T_f .

La chaleur fournie par l'eau :

$$Q_e = m_e c_e (T_f - T_1)$$

La glace reçoit une quantité de chaleur Q_g telle que

$$Q_g = m_g c_g (T_0 - T_2) + m_g L_F + m_g c_e (T_f - T_0)$$

$$Q_g = m_g c_g (0 - T_2) + m_g L_F + m_g c_e (T_f - 0)$$

L'équation calorimétrique $Q_e + Q_g = 0$

$$m_e c_e (T_f - T_1) + m_g c_g (0 - T_2) + m_g L_F + m_g c_e (T_f - 0) = 0$$

$$m_e c_e T_f - m_e c_e T_1 - m_g c_g T_2 + m_g L_F + m_g c_e T_f = 0$$

$$m_e c_e T_f + m_g c_e T_f - m_e c_e T_1 - m_g c_g T_2 + m_g L_F = 0$$

$$(m_e + m_g) c_e T_f - m_e c_e T_1 - m_g c_g T_2 + m_g L_F = 0$$

$$(m_e + m_g) c_e T_f = m_e c_e T_1 + m_g c_g T_2 - m_g L_F$$

$$T_f = \frac{m_e c_e T_1 + m_g c_g T_2 - m_g L_F}{(m_e + m_g) c_e}$$

III-1- Le premier principe de la thermodynamique :

La thermodynamique est basée sur quatre principes qui découlent de l'observation et de l'expérience

Le premier principe de la thermodynamique affirme que la quantité d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur est constante quel que soit la transformation effectuée.

$$Q + W = \Delta E = \text{Constante}$$

ΔE désigne la variation de l'énergie totale du système :

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

Avec

- ΔE_c : Variation de l'énergie cinétique du système (mouvement)
- ΔE_p : Variation de l'énergie potentielle du système (position)
- ΔU : Variation de l'énergie interne du système

Si le système est au repos : $\Delta E_c = \Delta E_p = 0$

Il en résulte que : $Q + W = \Delta U$

L'énergie interne U , représente la somme des énergies (cinétique et potentielle) de toutes les particules à l'échelle microscopique, (atomes et ou molécules). U est une grandeur extensive.

[U] : J ou en cal.

III-2- Autres énoncés du premier principe :

III-2-1- Principe de conservation :

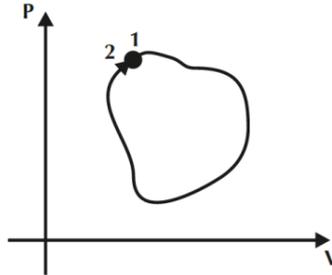
Pour un système isolé, nous avons : $Q = W = 0$, par conséquent :

$$Q + W = \Delta U = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$$

L'énergie interne d'un système isolé reste constante. Cela signifie que le système isolé peut subir des transformations d'énergie d'une forme à l'autre, mais la somme des différentes formes d'énergies reste constante.

III-2-2- Principe d'équivalence :

Soit un système fermé qui subit une transformation cyclique. L'état initial et l'état final sont confondus. Donc : $U_1 = U_2$



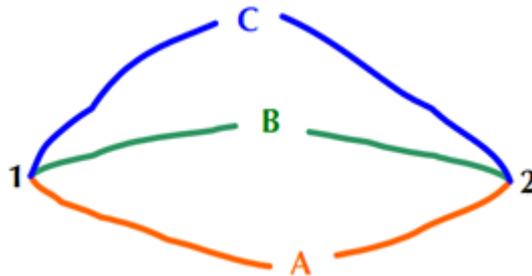
D'après l'expression du premier principe nous avons :

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

Travail équivaut à la chaleur

III-2-3- Principe de l'état initial et de l'état final :

D'après l'énoncé du premier principe, la variation de l'énergie interne ΔU reste constante quel que soit la nature de la transformation. Considérons un ensemble de transformations qui font passer un système d'un état d'équilibre **initial 1** à un état d'équilibre **final 2**.



- Chemin A : $U_2 - U_1 = Q_A + W_A$

- Chemin B : $U_2 - U_1 = Q_B + W_B$

- Chemin C : $U_2 - U_1 = Q_C + W_C$

$$U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B = Q_C + W_C$$

Cette égalité n'entraîne pas obligatoirement que :

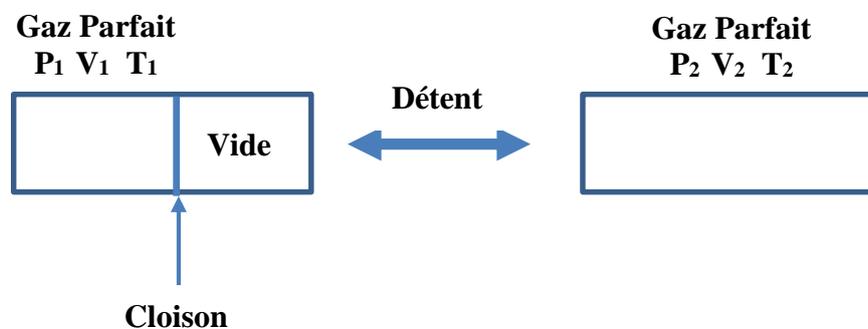
$$Q_A = Q_B = Q_C \quad \text{et} \quad W_A = W_B = W_C$$

Par conséquent, lorsqu'il existe plusieurs types de transformations pour faire passer un système d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2, la somme des énergies $W + Q$ est indépendante du type de transformation « chemin suivi » et ne dépend que de l'état

initial et de l'état final. Ce principe implique que l'énergie interne U est une fonction d'état, c'est à dire que la variation de l'énergie interne U ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Mais Q et W ne sont pas des fonctions d'état.

III-3- 1^{ère} loi de Joule : la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait :

Considérons un cylindre rigide et parfaitement calorifugé séparé, par une cloison, en deux compartiments C_1 et C_2 . C_1 contient un gaz parfait à l'état initial caractérisé par les variables P_1, T_1, V_1 et C_2 est vide. On supprime la cloison, le gaz se détend pour occuper tout le cylindre. A l'équilibre le gaz se trouve dans état final qui est caractérisé par P_2, T_2, V_2 .



A température constante ($T_1 = T_2$) on constat que $P_2 < P_1$ et $V_2 > V_1$

Cylindre est rigide et parfaitement calorifugé donc $W = 0$ et $Q = 0$

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

Il en résulte que $\Delta U = 0$ (U reste constant). A température constante la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait est nulle. Par conséquent, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, et indépendante de P et de V . La variation de l'énergie interne d'après la première loi de Joule est donc :

$$dU = n c_v dT$$

$$\int dU = \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT \Rightarrow \Delta U = n c_v (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta U = n c_v \Delta T$$

III-4- Transformation des gaz parfaits « Système Fermé » :

III-4-1- Transformation isotherme : $Q_T + W = \Delta U$

Une transformation isotherme est une transformation à énergie interne constante.

Nous avons $T = \text{Cste}$ d'où

$$\Delta U = n c_V \int_{T_1}^{T_2} dT = 0 = Q_T + W$$

Par conséquent :

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

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ; \quad Q_T = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

III-4-2- Transformation isochore ($V_1 = V_2 = V$) :

$$\Delta U = Q + W$$

Pour une transformation isochore (volume constant ($V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0$)), d'où le travail : $W = 0$ par conséquent, la chaleur échangée (Q_V) est égale à la variation d'énergie interne (ΔU) : $Q_V = \Delta U$

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

III-4-3- Transformation isobare ($P_2 = P_1 = P$) :

$$\Delta U = Q + W$$

Nous avons $P = \text{cste}$ d'où $W = -P (V_2 - V_1)$. Après remplacement on trouve :

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

Il en résulte que :

$$Q_P = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

III-4-3-1- Fonction enthalpie :

On définit une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie, notée H .

H est une fonction d'état et une grandeur extensive

$$H = U + PV$$

Il en résulte que : $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$

II-4-3-2- Deuxième loi de Joule :

A température constante la variation de l'enthalpie d'un gaz parfait est nulle. Par conséquent, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, elle est indépendante de la P et du V.

D'où : $dH = n c_p dT$

$$\int dH = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT \Rightarrow \Delta H = n c_p (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H = n c_p \Delta T$$

III-4-4- Relation entre Q_P et Q_V :

Le premier principe de la thermodynamique conduit à :

$$\Delta U = W + Q_P \rightarrow Q_P = \Delta U - W$$

Pour une transformation isochore : $\Delta U = Q_V$

$$Q_P = Q_V - W$$

Ainsi que :

$$\frac{Q_P}{Q_V} = \frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{n c_p (T_2 - T_1)}{n c_v (T_2 - T_1)} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

III-4-5- Relation de MAYER :

Considérons un gaz parfait qui subit une transformation isobare d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2. D'après le premier principe de la thermodynamique $\Delta U = Q + W$.

Par hypothèse « transformation isobare » :

$$H = U + PV$$

$$dH = d(U + PV)$$

$$dH = dU + d(PV)$$

$$\begin{cases} dH = dQ = n c_p dT \\ dU = n c_v dT \\ PV = nRT \end{cases} \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

Après remplacement on trouve que :

$$n c_p dT = n c_v dT + nRdT \Rightarrow n c_p (T_2 - T_1) = n c_v (T_2 - T_1) + n R (T_2 - T_1)$$

Donc on conclue que :

$$c_p = c_v + R$$

$$c_p - c_v = R$$

Puisque on a : $R = c_p - c_v$ et $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

On trouve que : $c_p = \frac{R}{\gamma-1}$ et $c_v = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$

III-4-6- Transformation adiabatique d'un gaz parfait :

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique, c-à-d le système est thermiquement isolé $\delta Q = 0$, le seul échange avec l'extérieur se fait uniquement sous forme de travail.

D'après le premier principe :

On a :

$$dU = \delta w + \delta Q$$

Donc :

$$dU = \delta w$$

Nous avons :

$$\begin{cases} dU = nc_v dT = n \left(\frac{R}{\gamma-1} \right) dT \\ \delta W = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV \end{cases}$$

Il en résulte que :

$$n \left(\frac{R}{\gamma-1} \right) dT = -\frac{nRT}{V} dV \text{ d'où } \frac{dT}{T} = -(\gamma-1) \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma-1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

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

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

On aura alors cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = Cste \dots\dots\dots(1)$$

On peut également décrire cette équation en fonction de pression et volume ainsi que température en fonction de pression :

On a : $PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$

$$(1) \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{nR} V_1^{\gamma-1} = \frac{P_2 V_2}{nR} V_2^{\gamma-1}$$

Donc : $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = Cste \dots\dots\dots(2)$

Cette formule est appelée formule de **LAPLACE**.

De même on a : $V = \frac{nRT}{P}$

$$(2) \Rightarrow P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma \Rightarrow P_1 (nR)^\gamma \frac{T_1^\gamma}{P_1^\gamma} = P_2 (nR)^\gamma \frac{T_2^\gamma}{P_2^\gamma}$$

$$\Rightarrow P_1^{(1-\gamma)} T_1^\gamma = P_2^{(1-\gamma)} T_2^\gamma = Cste$$

Ou bien : $P_1^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} T_1 = P_2^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} T_2 = Cste$

Calcul de travail des forces de pression lors d'une transformation adiabatique (réversible) d'un gaz parfait :

Le travail est $W_{1 \rightarrow 2} = -P \int_1^2 dV$

On a : $dU = \delta W + \delta Q$

Puisque : $\delta Q = 0$ alors $dU = \delta W = nc_v dT$

$$\Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = \Delta U = \int_1^2 dU = nc_v \int_1^2 dT = nc_v (T_2 - T_1)$$

On a

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Donc

$$W = \Delta U = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

Ou bien

$$W = \Delta U = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1}$$
$$\Rightarrow W = \Delta U = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Exercices et Solutions :

Exercice 1 :

L'état initial A d'une mole de gaz parfait monoatomique est caractérisé par $P_A = 2.10^5$ Pascals, $V_A = 14$ litres. On fait subir successivement à ce gaz les trois transformations suivantes :

- A→B une détente isobare, qui double son volume.
- B→C une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial.
- C→A un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial (P_A, V_A).

1) A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte. Représenter le cycle de transformation dans le diagramme $P = f(V)$.

2) Calculer le travail, la quantité de chaleur et la variation d'énergie interne échangés par le système au cours de chaque transformation ? Faire le bilan du cycle ($\Delta U_{TOT}, W_{TOT}, Q_{TOT}$).

On donne : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_V = (3/2)R$, $C_P = (5/2)R$.

Solution :

1) La compression isotherme est effectuée à la température $T_B = T_C$

- Les variables de l'état A sont : $P_A = 2.10^5$ Pascals, $V_A = 14$ litres et $T_A = ?$

$$P_A V_A = nRT_A \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR} \Rightarrow T_A = \frac{2.10^5 \text{ Pa} \cdot 14.10^{-3} \text{ m}^3}{1.8,314} \Rightarrow T_A = 336,78 \text{ K}$$

- Les variables de l'état B sont : $V_B = 2 \cdot V_A \Rightarrow V_B = 28 \text{ litres} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

La transformation de l'état A vers l'état B est une détente isobare (la pression est constante)

donc : $P_B = P_A = 2 \cdot 10^5 \text{ Pascal}$

Calculons la température de l'état B :

$$P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR} \Rightarrow T_B = \frac{P_B \cdot 2 V_A}{nR} \Rightarrow T_B = 2 T_A \Rightarrow T_B = 673,56 \text{ K}$$

Donc la compression isotherme s'effectue à la température $T_B = 673,56 \text{ K}$

- Les variables de l'état C sont : $T_C = T_B = 673,56 \text{ K}$; $V_C = 14 \text{ Litres}$

Calculons la pression de l'état C :

$$P_C V_C = nRT_C \Rightarrow P_C = \frac{nRT_C}{V_C} \Rightarrow P_C = \frac{1.8,314 \cdot 673,56}{14 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow P_C = 4 \cdot 10^5 \text{ Pascals}$$

Donc la pression maximale est celle de l'état C c-à-d : $P_C = 4 \cdot 10^5 \text{ Pascals}$

2) Calcul des énergies échangées, sous forme de travail, de chaleur et la variation d'énergie interne, par le système au cours de chaque transformation :

a- Une détente isobare de A→B

Le travail : W_1

$$W_1 = - \int_{V_A}^{V_B} P_A dV \Rightarrow W_1 = -P_A(V_B - V_A) \Rightarrow W_1 = -2 \cdot 10^5 (28 - 14) \cdot 10^{-3} \\ \Rightarrow W_1 = -2800 \text{ Joule}$$

La quantité de chaleur : Q_1

$$Q_1 = Q_P = n c_P \int_{T_A}^{T_B} dT \Rightarrow Q_2 = n c_P (T_B - T_A) \\ \Rightarrow Q_1 = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 (673,56 - 336,78) \Rightarrow Q_2 = 6999,97 \text{ Joule}$$

La variation de l'énergie interne : ΔU_1

$$\Delta U = Q + W = n c_v \int_{T_A}^{T_B} dT \\ \Rightarrow \Delta U_1 = Q_1 + W_1 = n c_v (T_B - T_A) \Rightarrow \Delta U_1 = 6999,99 - 2800 \\ \Rightarrow \Delta U_1 = 4199,99 \text{ Joule}$$

b- Une compression isotherme de B→C ($dT = 0$)

Le travail : W_2

$$W_2 = - \int_{V_B}^{V_C} P dV \Rightarrow W_2 = -n R T_B \ln \frac{V_C}{V_B} \Rightarrow W_2 = -1 \cdot 8,314 \cdot 673,56 \ln \frac{14}{28} \\ \Rightarrow W_2 = 3881,61 \text{ Joule}$$

La variation de l'énergie interne : ΔU_2

$$\Delta U_2 = n c_v \int_{T_B}^{T_C} dT \Rightarrow \Delta U_2 = 0$$

La quantité de chaleur : Q_2

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 \Rightarrow 0 = Q_2 + W_2 \Rightarrow Q_2 = -W_2 \Rightarrow Q_2 = -3881,61 \text{ Joule}$$

c- Un refroidissement isochore de C→A ($dV = 0$)

Le travail : W_3

$$W_3 = - \int_{V_B}^{V_A} P dV \Rightarrow W_3 = 0$$

La variation de l'énergie interne ΔU_3 et la quantité de chaleur Q_3

$$\Delta U_3 = n c_v \int_{T_C}^{T_A} dT = Q_3 + W_3 \Rightarrow Q_3 = \Delta U_3 = n c_v (T_A - T_C)$$

$$\Rightarrow Q_3 = \Delta U_3 = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot (336,78 - 673,56) \Rightarrow Q_3 = \Delta U_3 = -4199,99 \text{ Joule}$$

d- Pour le cycle :

Le travail : W_T

$$W_T = W_{\text{cycle}} = W_1 + W_2 + W_3 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = 2081,61 \text{ Joule}$$

La quantité de chaleur : Q_T

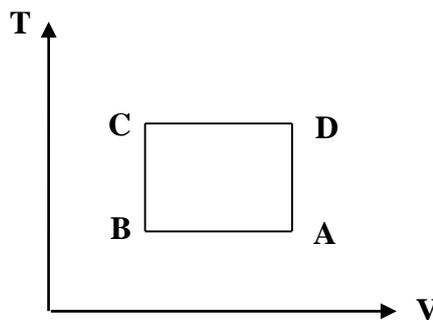
$$Q_T = Q_{\text{cycle}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \Rightarrow Q_{\text{cycle}} = -1081,61 \text{ Joule}$$

La variation de l'énergie interne : ΔU_T

$$\Delta U_T = \Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

Exercice 2 :

Soit une mole d'un gaz diatomique (supposé parfait, $C_p = \frac{7}{2}R$, $C_v = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = 1,4$) dans un état thermodynamique initial A défini par $P_A = 1 \text{ atm}$ et $T_A = 293 \text{ K}$. Ce gaz subit une série de quatre transformations réversibles représentées dans un diagramme (T, V) par le rectangle (ABCD) sur la figure suivante :



La pression de l'état B est $P_B = 6 \text{ atm}$ et la température de l'état C est $T_C = 439,5 \text{ K}$

- 1) Donner la nature et le sens de ces quatre transformations.
- 2) Calculer les variables de chaque état
- 3) Représenter qualitativement ce cycle dans un diagramme $P = f(V)$.
- 4) Calculer pour chaque transformation et pour le cycle, le travail W , la chaleur Q , l'énergie interne ΔU et l'enthalpie ΔH . Le premier principe de la thermodynamique est-il vérifié ?

Solution :

1) La nature et le sens de chaque transformation est comme suit :

- La transformation de l'état A vers l'état B (A→B) est une compression isotherme
- La transformation de B→C est un chauffage isochore
- La transformation de C→D est une détente isotherme
- La transformation de D→A est un refroidissement isochore

2) Le calcul des variables de chaque état :

- L'état A : $P_A = 1 \text{ atm}$; $T_A = 293 \text{ K}$; calculons le volume de l'état A :

$$P_A V_A = n R T_A \Rightarrow V_A = \frac{n R T_A}{P_A} \Rightarrow V_A = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 293}{1} \Rightarrow V_A = 24 \text{ litres}$$

- L'état B : $T_B = T_A = 293 \text{ K}$; $P_B = 6 \text{ atm}$

Pour une transformation isotherme nous avons :

$$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A V_A}{P_B} \Rightarrow V_B = \frac{1 \cdot 24}{6} \Rightarrow V_B = 4 \text{ litres}$$

- L'état C : $T_C = 439,5 \text{ K}$; $V_C = V_B = 4 \text{ litres}$

Pour la transformation isochore nous avons :

$$\frac{P_C}{T_C} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow P_C = \frac{P_B \cdot T_C}{T_B} \Rightarrow P_C = \frac{6 \cdot 439,5}{293} \Rightarrow P_C = 9 \text{ atm}$$

- L'état D : $T_D = T_C = 439,5 \text{ K}$; $V_D = V_A = 24 \text{ litres}$

La pression de l'état D est calculée par la relation suivante :

$$P_D V_D = n R T_D \Rightarrow P_D = \frac{n R T_D}{V_D} \Rightarrow P_D = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 439,5}{24} \Rightarrow P_D = 1,5 \text{ atm}$$

3) Calcul du travail, la quantité de chaleur, la variation de l'énergie interne et l'enthalpie :

a- Une compression isotherme de A→B (dT = 0):

- Le travail : W_1

$$W_1 = - \int_{V_A}^{V_B} P dV \Rightarrow W_1 = -n R T_A \ln \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow W_1 = -1 \cdot 8,314 \cdot 293 \ln \frac{4}{24} \\ \Rightarrow W_1 = 4364,73 \text{ Joule}$$

- La variation de l'énergie interne : ΔU_1

$$\Delta U_1 = n c_v \int_{T_A}^{T_B} dT \Rightarrow \Delta U_1 = 0$$

- **La quantité de chaleur : Q_1**

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 \Rightarrow 0 = Q_1 + W_1 \Rightarrow Q_1 = -W_1 \Rightarrow Q_1 = -4364,73 \text{ Joule}$$

- **L'enthalpie : ΔH_1**

$$\Delta H_1 = n c_p \int_{T_A}^{T_B} dT \Rightarrow \Delta H_3 = 0$$

- b- Un chauffage isochore de B→C ($dV = 0$):**

- **Une détente isotherme de C→ Le travail : W_2**

$$W_2 = - \int_{V_B}^{V_C} P dV \Rightarrow W_3 = 0$$

- **La variation de l'énergie interne ΔU_2 et la quantité de chaleur Q_2 :**

$$\Delta U_2 = n c_v \int_{T_B}^{T_C} dT = Q_2 + W_2 \Rightarrow Q_2 = \Delta U_2 = n c_v (T_C - T_B)$$

$$\Rightarrow Q_2 = \Delta U_2 = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (439,5 - 293) \Rightarrow Q_2 = \Delta U_2 = 3045 \text{ Joule}$$

- **L'enthalpie : ΔH_2**

$$\Delta H_2 = n c_p \int_{T_B}^{T_C} dT \Rightarrow \Delta H_2 = n c_p (T_C - T_B) \Rightarrow \Delta H_2 = 1 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot (439,5 - 293)$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = 4263 \text{ Joule}$$

- c- D :**

- **Le travail : W_3**

$$W_3 = - \int_{V_C}^{V_D} P dV \Rightarrow W_3 = -n R T_C \ln \frac{V_D}{V_C} \Rightarrow W_3 = -1 \cdot 8,314 \cdot 439,5 \ln \frac{24}{4}$$

$$\Rightarrow W_3 = -6547,09 \text{ Joule}$$

- **La variation de l'énergie interne : ΔU_3**

$$\Delta U_3 = n c_v \int_{T_C}^{T_D} dT \Rightarrow \Delta U_3 = 0$$

- **La quantité de chaleur : Q_3**

$$\Delta U_3 = Q_3 + W_3 \Rightarrow 0 = Q_3 + W_3 \Rightarrow Q_3 = -W_3 \Rightarrow Q_3 = 6547,09 \text{ Joule}$$

- **L'enthalpie : ΔH_3**

$$\Delta H_3 = n c_p \int_{T_C}^{T_D} dT \Rightarrow \Delta H_3 = 0$$

d- Un refroidissement isochore de D→A :

- **Le travail : W_4**

$$W_4 = - \int_{V_D}^{V_A} P dV \Rightarrow W_4 = 0$$

- **La variation de l'énergie interne ΔU_4 et la quantité de chaleur Q_4 :**

$$\Delta U_4 = n c_v \int_{T_D}^{T_A} dT = Q_4 + W_4 \Rightarrow Q_4 = \Delta U_4 = n c_v (T_A - T_D)$$

$$\Rightarrow Q_4 = \Delta U_4 = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (293 - 439,5) \Rightarrow Q_4 = \Delta U_4 = -3045 \text{ Joule}$$

- **L'enthalpie : ΔH_4**

$$\Delta H_4 = n c_p \int_D^{T_A} dT \Rightarrow \Delta H_4 = n c_p (T_A - T_D) \Rightarrow \Delta H_4 = 1 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot (293 - 439,5)$$

$$\Rightarrow \Delta H_4 = -4263 \text{ Joule}$$

e- Pour le cycle :

- **Le travail : W_T**

$$W_T = W_{cycle} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \Rightarrow W_{cycle} = -2182,36 \text{ Joule}$$

- **La quantité de chaleur : Q_T**

$$Q_T = Q_{cycle} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \Rightarrow Q_{cycle} = 2182,36 \text{ Joule}$$

- **La variation de l'énergie interne : ΔU_T**

$$\Delta U_T = \Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$$

Donc le premier principe de la thermodynamique est vérifié.

- **L'enthalpie : ΔH_T**

$$\Delta H_T = \Delta H_{cycle} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0$$

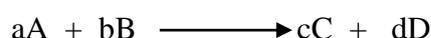
Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

IV-1- Introduction :

La thermochimie est une partie de la thermodynamique qui traite les lois qui gouvernent les transformations d'un système avec réactions chimiques. Ces lois nous permettent de déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors d'une réaction chimique et aussi nous renseignent sur l'évolution de cette réaction sous des conditions opératoires imposées (T et P).

IV-2- Réaction chimique :

Une réaction chimique est une transformation des réactifs en produits sous une température T et la pression atmosphérique (P = 1 atm) :



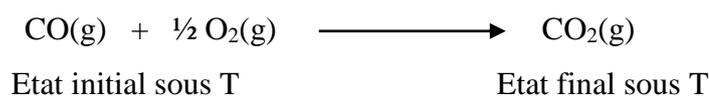
Tels que :

- **a, b, c et d** : désignent les coefficients stoechiométriques.
- **A et B** sont des espèces chimiques qui désignent les réactifs (état initial sous T et P).
- **C et D** sont des espèces chimiques qui désignent les produits (état final sous T et P).

La réaction désigne que : a moles de A réagissent avec b moles de B pour donner c moles de C et d moles de D

En général, une réaction chimique se produit à une température constante T. c'est-à-dire que : la température des produits = température des réactif ($T_A = T_B = T_C = T_D = T$, elle s'appelle température de la réaction chimique).

Exemple :



$$a = 1 ; b = \frac{1}{2} ; c = 1$$

A : CO ; **B** : O₂ ; **C** : CO₂

L'état initial est caractérisé par l'énergie interne et l'enthalpie des réactifs (U_1 et H_1 respectivement) et l'état final est caractérisé par l'énergie interne et l'enthalpie des produits (U_2 et H_2). La réaction est supposée complète.

IV-3- Chaleur d'une réaction chimique :

Chaleur de la réaction chimique (ou enthalpie de réaction) à une température T est définie comme étant l'énergie calorifique échangée (libérée ou absorbée) avec le milieu extérieur lors de la transformation des réactifs en produits chimiques au cours d'une réaction chimique.

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

- Si la chaleur est fournie par la réaction ($Q < 0$) donc cette réaction est **Exothermique** (Dégagement de la chaleur)
- Par contre, si la chaleur est reçue par la réaction chimique ($Q > 0$) donc cette réaction est **Endothermique** (absorbe la chaleur)

IV-3-1- Chaleur à volume constant :

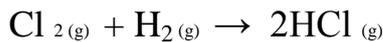
Soit une réaction chimique qui s'effectue à un volume constant (transformation isochore). D'après le premier principe de la thermodynamique nous avons :

$Q_V + W = \Delta U$, le travail $W = 0$ pour une transformation isochore (V est constant)

Par conséquent :

$$Q_V = \Delta U = U_{\text{Produits}} - U_{\text{Réactifs}}$$

Exemple :



Le nombre de moles des espèces gazeuses reste constant (Nombre de moles des réactifs à l'état gazeux = nombre de moles des produits à l'état gazeux).

IV-3-2- Chaleur à pression constante :

Soit une réaction chimique qui s'effectue à une pression constante (transformation isobare). D'après le premier principe de la thermodynamique pour une transformation isobare nous avons :

$$Q_P = \Delta H = H_{\text{Produits}} - H_{\text{Réactifs}}$$

IV-3-3- Relation entre Q_P et Q_V :

Soit la réaction chimique suivante qui s'effectue en phase gazeuse à la température T :



A pression constante on a : $\Delta U = Q_P + W \Rightarrow Q_P = \Delta U - W$

On a également : $\Delta U = Q_V$ et $W = -(PV_2 - PV_1)$

Donc il en résulte que : $Q_P = Q_V + (PV_2 - PV_1)$

Les réactifs et les produits sont à l'état gazeux (supposé gaz parfait) :

$$PV_1 = n_{\text{réactifs}}RT = (a + b)RT$$

$$PV_2 = n_{\text{produits}}RT = (c + d)RT$$

Après remplacement on trouve que : $Q_P = Q_V + RT(n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}})$

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

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

Avec : $\Delta n = n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}}$

La relation suivante peut être établie entre l'enthalpie d'une réaction et la variation d'énergie interne : $\Delta H_R = \Delta U + \Delta n RT$

IV-4- L'état standard :

Il est nécessaire de préciser les conditions, de température et de pression, dans lesquelles les réactions chimiques sont effectuées ; on définit donc un état standard.

L'état standard ou conditions standards de température et de pression (CSTP) d'un composé chimique pris à l'état pur, est défini sous la pression d'une atmosphère (1atm) et à la température standard de 25 °C.

L'enthalpie standard de la réaction est notée ; elle représente la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée à la température de 298 K où les réactifs et les produits sont pris dans leurs états standards (298K et 1 atm).

IV-5- L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0 :

IV-5-1- Corps simple et corps composés :

Un corps est une substance formée de molécules qui est une union d'atomes :

- Si les atomes sont identiques, donc la substance est considérée comme étant un corps simple (H_2 , O_2 , N_2 , ...)
- Si les atomes sont différents, donc la substance est considérée comme étant un corps composé (NH_3 , CH_4 , HCl , ...)

IV-5-2- Enthalpie standard de formation d'un composé :

L'enthalpie standard de formation, notée ΔH_f^0 , d'un composé chimique est la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de formation d'une mole de ce composé pris dans les conditions standards à partir de ces éléments à l'état de corps simple pris également dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Remarque : L'enthalpie standard de formation des corps pur simple dans l'état standard est nulle tel que :

$$\Delta H_f^0(O_2)_g = \Delta H_f^0(N_2)_g = \Delta H_f^0(H_2)_g = \Delta H_f^0(Fe)_s = \Delta H_f^0(C_{\text{Graphite}})_s = \Delta H_f^0(Cl)_g = 0$$

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

Exemple : L'enthalpie standard de formation de l'eau à l'état gazeux.

L'eau est formée à partir de l'hydrogène et l'oxygène.

A l'état standard, l'hydrogène est sous forme $H_2(g)$ et l'oxygène est sous forme $O_2(g)$

d'où :



IV-5-3- L'enthalpie de dissociation :

On appelle énergie d'une liaison chimique (enthalpie de dissociation d'une liaison), la variation d'enthalpie de la réaction qui dissocie une mole de telles liaisons.

Exemple :

À 25 °C et 1bar il faut fournir 436 kJ de chaleur à une mole du gaz dihydrogène pour le dissocier entièrement en deux moles d'atomes d'hydrogène :



L'énergie de la liaison H-H = l'enthalpie de la réaction de dissociation de $H_2 = 436 \text{ kJ/mol}$

IV-5-4- L'enthalpie de changement d'état physique :

En thermodynamique, l'enthalpie de changement de l'état physique (encore appelée chaleur latente de changement d'état) d'un corps pur est la variation d'enthalpie qui accompagne le passage du système d'un état physique 1 vers un autre état physique 2.

Exemple :

- Le passage de l'état solide à l'état liquide on parlera de l'enthalpie de **fusion** (ΔH_{fus} ou L_f). L'inverse de cette transformation étant la **solidification** et donc on parlera de l'enthalpie de solidification ($\Delta H_{\text{sol}} = - \Delta H_{\text{fus}}$).
- Le passage de l'état liquide à l'état gazeux on parlera d'enthalpie de **vaporisation** (ΔH_{vap} ou L_{vap}). L'inverse de cette transformation étant la **liquéfaction** ($\Delta H_{\text{liq}} = - \Delta H_{\text{vap}}$).
- Le passage de l'état solide à l'état gazeux on parlera d'enthalpie de **sublimation** (ΔH_{sub} ou L_{sub}). L'inverse de cette transformation étant la **condensation** ($\Delta H_{\text{cond}} = - \Delta H_{\text{sub}}$).

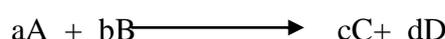
IV-5-5- L'enthalpie d'une réaction chimique ΔH_R^0 :

L'enthalpie d'une réaction chimique est calculée par deux méthodes directe et indirecte :

IV-5-5-1- Méthode directe :

a- Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies de formations des composés :

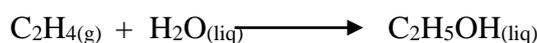
Soit la réaction suivante à la température 298 K:



Connaissant les enthalpies de formation des produits et des réactifs, on peut déterminer l'enthalpie de la réaction par la relation suivante :

$$\Delta H_R^0(298K) = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})$$
$$\Delta H_R^0(298K) = (c\Delta H_f^0(C) + d\Delta H_f^0(D)) - (a\Delta H_f^0(A) + b\Delta H_f^0(B))$$

Exemple :



$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(C_2H_5OH) - (\Delta H_f^0(C_2H_4) + \Delta H_f^0(H_2O))$$

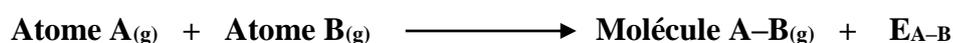
b- Détermination de l'enthalpie de la réaction à partir des énergies de formation des liaisons :

Une molécule est une union d'atomes. Quand deux atomes se trouvent en contact, chaque atome participe par un électron pour former une liaison. On trouve plusieurs types de liaison :

- liaison simple H - H (H_2),
- liaison double C = C (C_2H_4),
- liaison triple C \equiv C (C_2H_2).

L'énergie de liaison chimique A-B entre les atomes A et B, notée E_{A-B} , est l'énergie libérée lors de la formation d'une liaison covalente à partir des atomes pris à l'état gazeux dans les conditions standards (P=1 atm et T=298K).

Elle est égale à la variation d'enthalpie ΔH_{A-B} nécessaire pour effectuer la réaction de formation cette liaison chimique.



$E_{A-B} = \Delta H_{A-B} (298K^\circ)$ (énergie de formation de liaison ou enthalpie de formation de liaison).

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

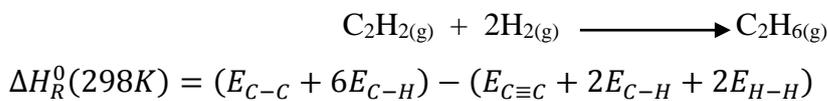
ΔH_{A-B} s'exprime en cal/mol ou J/mol, elle est toujours négative ($\Delta H_{A-B} < 0$). Donc la formation d'une liaison est exothermique (par contre la rupture est endothermique).

L'enthalpie d'une réaction chimique quelconque peut être déterminée en utilisant des valeurs des enthalpies de formation de liaison. Elle est égale à la différence entre les énergies des liaisons des produits et les énergies des liaisons des réactifs.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta H_R^0(298K) = \left(c \sum E_C + d \sum E_D \right) - \left(a \sum E_A + b \sum E_B \right)$$

Exemple :

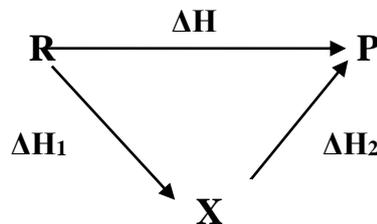


IV-5-5-2- Méthode indirecte : Loi de HESS

Si on considère la réaction $R \rightarrow P$ dont on cherche l'enthalpie de la réaction chimique (où R représente un ou plusieurs réactifs et P représentent un ou plusieurs produits).

Connaissant les enthalpies des réactions secondaires suivantes : $R \rightarrow X$ et $X \rightarrow P$.

C'est-à-dire que la réaction de R à P passe par l'intermédiaire X.



L'enthalpie ΔH est une fonction d'état, elle dépend seulement de l'état initial et de l'état final et non pas du chemin suivi. Il en résulte alors que :

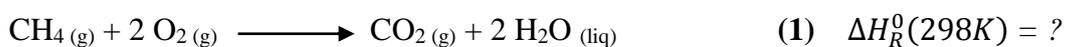
$$\Delta H_R^0(298K) = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Donc : L'enthalpie de la réaction est la somme des enthalpies et transformations

intermédiaires : $\Delta H_R^0(298K) = \sum \Delta H_i$: La loi de Hess

Exemple :

On cherche à calculer $\Delta H_R^0(298K)$ de la réaction suivante :



Connaissant les enthalpies d'autres réactions chimiques :



Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie



On constate que la réaction (2) est la somme des deux réactions (1) et (3).

Donc on faisant un bilan énergétique on aura :

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

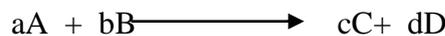
On a : $\Delta H_1 = \Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + \Delta H_f^0(H_2O_{(liq)})$

Et $\Delta H_2 = \Delta H_f^0(CH_{4(g)})$

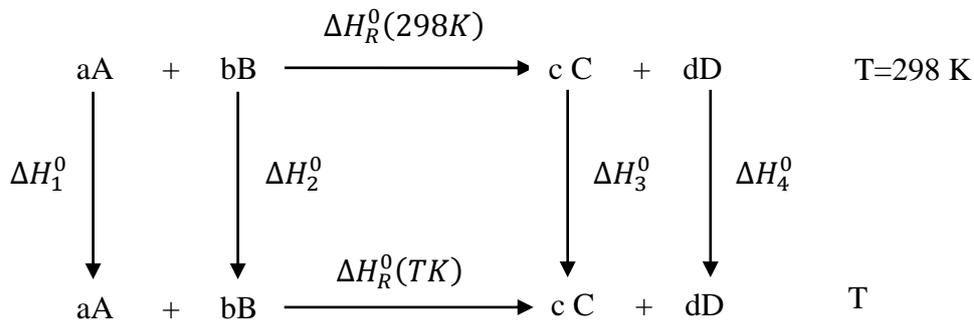
Donc : $\Delta H_R = \Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + \Delta H_f^0(H_2O_{(liq)}) - \Delta H_f^0(CH_{4(g)})$

IV-5-5-3- Variation de l'enthalpie de la réaction avec la température (la loi de KIRCHOFF)

Soit la réaction suivante :



Connaissant l'enthalpie standard de cette réaction chimique à la température 298K, on peut calculer l'enthalpie de cette réaction à une autre température T.



On sait bien que : $\sum \Delta H_i^0(\text{cycle}) = 0$

Donc : $\Delta H_R^0(298K) + \Delta H_4^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_R^0(TK) = 0$

$\Rightarrow \Delta H_R^0(TK) = \Delta H_R^0(298K) + \Delta H_4^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 \dots\dots\dots(1)$

$\Delta H_1^0 = \int_{298}^T ac_{PA}dT$; $\Delta H_2^0 = \int_{298}^T bc_{PB}dT$

$\Delta H_3^0 = \int_{298}^T cc_{PC}dT$; $\Delta H_4^0 = \int_{298}^T dc_{PD}dT$

$(1) \Rightarrow \Delta H_R^0(TK) = \Delta H_R^0(298K) + \int_{298}^T [(cc_{PC} + dc_{PD}) - (ac_{PA} + bc_{PB})]dT$

Alors : $\Delta H_R^0(TK) = \Delta H_R^0(298K) + \int_{298}^T \Delta c_P dT$ (Loi de KIRCHOFF)

Avec : $\Delta c_P = (cc_{PC} + dc_{PD}) - (ac_{PA} + bc_{PB})$

D'une façon générale : $\Delta c_P = \sum n_i c_{Pi}(\text{Produits}) - \sum n_j c_{Pj}(\text{Réactifs})$

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

Exercices et Solutions :

Exercice 1 :

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H_r^0, 298K$ de l'acide oxalique solide ($C_2H_2O_4, s$) à $25^\circ C$ et à la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation. Sachant que :

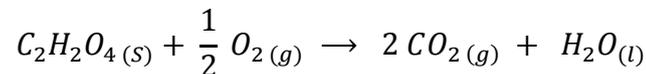
$$\Delta h_{f, 298}^\circ (C_2H_2O_4, s) = -1822,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f, 298}^\circ (CO_2, g) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

Solution :

La réaction de combustion de l'acide oxalique est :

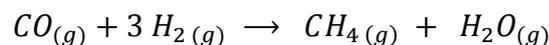


On calcule la chaleur de combustion (enthalpie de la réaction de combustion) par la méthode directe :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0(298K) &= \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs}) \\ \Rightarrow \Delta H_r^0(298K) &= 2 \Delta H_f^0(CO_2(g)) + \Delta H_f^0(H_2O(l)) - \Delta H_f^0(C_2H_2O_4(s)) \\ \Rightarrow \Delta H_r^0(298K) &= 2 \cdot (-393) + (-285,2) - (-1822,2) \Rightarrow \Delta H_r^0(298K) = 750 \text{ KJ} \end{aligned}$$

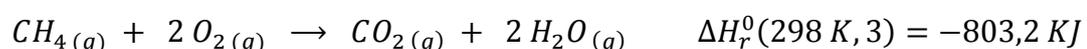
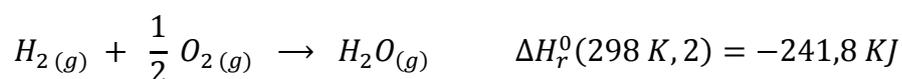
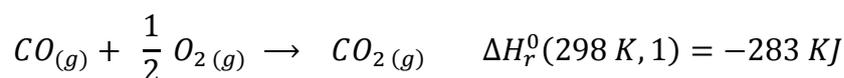
Exercice 2 :

Soit la réaction suivante :



- 1- Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_r^0, 298K$ de cette réaction. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2- Déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U_r^0, 298K$ de la même réaction.

On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H_r^0, 298K$ de CO, de H_2 et de CH_4 :



Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

Solution :

1- La réaction étudiée est obtenue par la sommation suivante :

Réaction 1 + (3 * Réaction 2) – Réaction 3

$$\text{Donc : } \Delta H_r^0(298K) = \Delta H_r^0(298K, 1) + 3 \cdot \Delta H_r^0(298K, 2) - \Delta H_r^0(298K, 3)$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0(298K) = (-283) + 3 \cdot (-241,8) - (-803,2) \Rightarrow \Delta H_r^0(298K) = -205,2 \text{ KJ}$$

$\Delta H_r^0(298K) < 0$ donc la réaction est exothermique

2- Calcul de la variation de l'énergie interne en appliquant la relation :

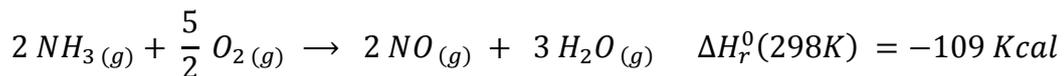
$$\Delta H_r^0(298K) = \Delta U_r^0 + \Delta n RT \Rightarrow \Delta U_r^0 = \Delta H_r^0(298K) - \Delta n RT$$

$$\Delta n = n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}} \Rightarrow \Delta n = (1 + 1) - (3 + 1) \Rightarrow \Delta n = -2 \text{ mole}$$

$$\Rightarrow \Delta U_r^0 = (-205,2) - (-2) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \Rightarrow \Delta U_r^0 = -200,25 \text{ KJ}$$

Exercice 3 :

On considère la réaction d'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène suivante :



Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3(g)$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO}(g)$ et de $\text{H}_2\text{O}(g)$.

On donne :

$$\Delta H_f^0(298K; \text{NO}) = 21,5 \text{ Kcal.mol}^{-1} \text{ et } \Delta H_f^0(298K; \text{H}_2\text{O}) = -58 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Solution :

On applique la relation suivante :

$$\Delta H_r^0(298K) = 2 \cdot \Delta H_f^0(298K; \text{NO}) + 3 \cdot \Delta H_f^0(298K; \text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot \Delta H_f^0(298K; \text{NH}_3)$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0(298K; \text{NH}_3) = \frac{2 \cdot \Delta H_f^0(298K; \text{NO}) + 3 \cdot \Delta H_f^0(298K; \text{H}_2\text{O}) - \Delta H_r^0(298K)}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0(298K; \text{NH}_3) = \frac{109 + (2 \cdot 21,5) + (3 \cdot (-58))}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0(298K; \text{NH}_3) = -11 \text{ Kcal}$$

Exercice 4 :

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

La réaction de combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards de pression et de température, suivant l'équation :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ sachant que $\Delta H_f^0(298\text{K}; \text{H}_2\text{O}) = -284,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta H_f^0(298\text{K}; \text{CO}_2) = -393 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. En utilisant les énergies des liaisons (présentées dans le tableau) ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone $\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) \Delta h^{\circ}_{\text{sub}}(\text{C},\text{s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, calculer l'énergie de liaison $\text{C} = \text{C}$ dans $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$.

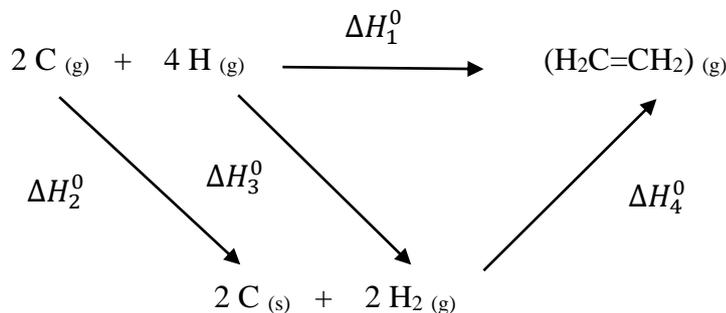
Liaison	H-H	C-H	C-C
Δh°_{298} (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3

Solution :

- 1- On calcule l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ en utilisant la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0(298\text{K}) &= 2 \cdot \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{C}_2\text{H}_4) \\ \Rightarrow \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{C}_2\text{H}_4) &= 2 \cdot \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{H}_2\text{O}) - \Delta H_r^0(298\text{K}) \\ \Rightarrow \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{C}_2\text{H}_4) &= 2 \cdot (-393) + 2 \cdot (-284,2) - (-1387,8) \\ &\Rightarrow \Delta H_f^0(298\text{K}; \text{C}_2\text{H}_4) = 33,4 \text{ KJ} \end{aligned}$$

- 2- Calcul l'énergie de liaison $\text{C} = \text{C}$ dans $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$.



Pour le cycle obtenu nous avons : $\sum \Delta H_i^0 = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 - \Delta H_4^0 &= 0 \\ \Delta H_1^0 &= \Delta h_{298}^0(\text{C} = \text{C}) + 4 \Delta h_{298}^0(\text{C} - \text{H}) \end{aligned}$$

Chapitre IV : Applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

$$\Delta H_2^0 = -\Delta h_{sub,298}^0(C, s) \quad ; \quad \Delta H_3^0 = 2 \Delta h_{298}^0(H - H) \quad ; \quad \Delta H_4^0 = \Delta H_f^0(298K; C_2H_4)$$

Après remplacement on trouve que :

$$\begin{aligned} \Delta h_{298}^0(C = C) &= \Delta H_f^0(298K; C_2H_4) + 2 \Delta h_{298}^0(H - H) - 2 \cdot \Delta h_{sub,298}^0(C, s) \\ &\quad - 4 \Delta h_{298}^0(C - H) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta h_{298}^0(C = C) = 33,4 + (2 \cdot (-434,7)) - 2 \cdot (171,2 \cdot 4,18) - (4 \cdot (-413,8))$$

$$\Rightarrow \Delta h_{298}^0(C = C) = -612,03 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

V-1- Introduction :

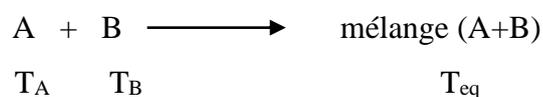
Parmi les insuffisances du premier principe de la thermodynamique, on peut citer :

- Il ne permet pas de prévoir le sens d'un système de transformation thermodynamique
- Il ne distingue pas entre le travail (transfert d'énergie macroscopique ordonnée) et la chaleur (transfert d'énergie microscopique désordonnée).

Le premier principe de la thermodynamique qui est un principe de conservation de l'énergie (l'énergie sous forme de travail et de chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur est conservée) ne permet pas de prévoir le sens d'évolution d'une transformation, il permet seulement de déterminer ΔU et ΔH .

Exemple :

Lorsqu'un corps chaud et un corps froid sont en contact : la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre thermique. La transformation inverse (du corps froid au corps chaud) n'a jamais lieu spontanément, or cette transformation n'est pas interdite par le premier principe, car il exige seulement la conservation de l'énergie.



Il est important de connaître le sens d'évolution de la transformation, c'est pourquoi on dispose un deuxième principe de la thermodynamique qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes. C'est un principe d'évolution qui est basé sur la notion **d'entropie**.

V-2- Enoncé du second principe de la thermodynamique :

Le second principe est apparu comme une nécessité pour expliquer en particulier les phénomènes irréversibles.

Soit A et B deux états d'équilibres d'un système. Le premier principe de la thermodynamique ne prévoit pas si la transformation du système passe de A vers B ou l'inverse (de B vers A) spontanément. On peut répondre à cette question en utilisant le deuxième principe de la thermodynamique. Il permet de juger le vrai état initial et le vrai état final et de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une fonction d'état dite entropie (S).

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui permet de mesurer le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique.

V-3- Notion de réversibilité et d'irréversibilité :

Soit un gaz parfait sous la pression P_1 qui subit une compression jusqu'à l'état final qui est caractérisé par la pression P_2 . Ce gaz passe de P_1 à P_2 d'une manière réversible (idéale) ou bien irréversible (réelle).

V-3-1- Transformation réversible (Idéale) :

La transformation réversible, dite idéale, est une transformation qui permet d'inverser continuellement le sens de la transformation en passant par les mêmes étapes de transformation directe. Donc il serait possible de revenir de l'état final vers l'état initial. C'est une transformation très lente qui passe par une succession d'états d'équilibres. Pendant l'évolution nous avons :

$$P = P_e \text{ et } T = T_e.$$

V-3-2- Transformation irréversible (Réelle) :

La transformation irréversible, dite réelle, est une transformation rapide, au cours de laquelle P et T ne sont pas homogènes nous avons $P \neq P_e$ et $T \neq T_e$. Il ne serait pas possible de revenir de l'état final vers l'état initial. C'est une transformation qui ne passe pas par une succession d'états d'équilibres. C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonné à lui-même.

V-4- Notion d'entropie :

L'entropie est une grandeur extensive et elle se mesure en J/K ou en J/(K. mol) lorsqu'elle est considérée pour une mole du système. Pour une transformation d'un système en contact thermique avec une source de chaleurs du milieu extérieur de l'état initial (A) vers l'état final (B), la variation de l'entropie vérifie la relation suivante :

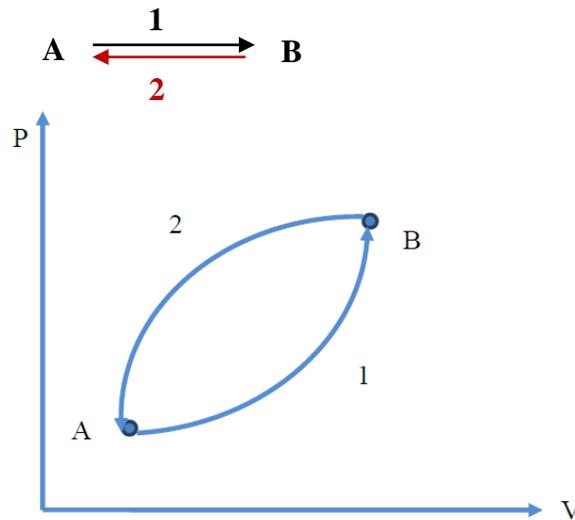
$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

V-4-1- Cas d'une transformation réversible :

Dans le cas d'une transformation réversible, On définit la fonction d'entropie comme suit :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Soit un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles passant de l'état A à l'état B (transformation 1) et de l'état B à l'état A (transformation 2).



Faisant Le bilan énergétique sur le cycle comme suit :

$$\begin{aligned} \sum \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0 \\ &\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0 \\ &\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{rév}}{T} \end{aligned}$$

On conclue que pour une transformation réversible l'intégrale : $\int_A^B \frac{dQ_{rév}}{T}$:

- Dépend seulement de l'état initial (A) et de l'état final (B).
- Ne dépend pas du chemin suivi.

Donc $\frac{dQ_{rév}}{T}$ est une fonction d'état nommée entropie (S).

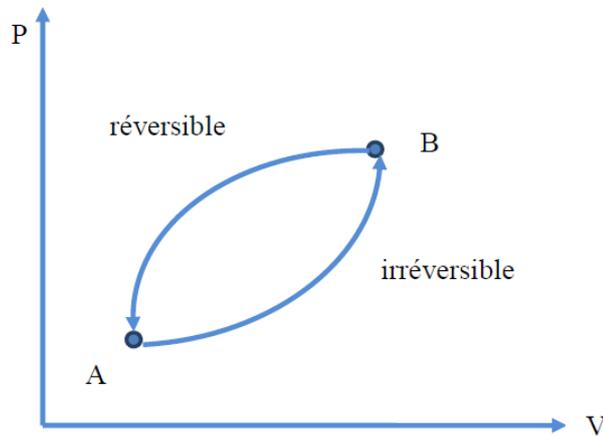
Alors $dS = \frac{dQ_{rév}}{T}$

La variation d'entropie est donc :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rév}}{T}$$

V-4-2- Cas d'une transformation irréversible :

Soit le cycle irréversible formé d'une transformation irréversible de l'état initial (A) vers l'état final (B) et d'une transformation réversible de l'état B à l'état A.



Le bilan énergétique sur ce cycle irréversible est :

$$\begin{aligned} \sum \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \\ \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} &< 0 \\ \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} &< \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \end{aligned}$$

D'où : $\frac{dQ_{irrev}}{T} < dS$ et donc : $\Delta S > \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T}$

Bilan entropique :

Le terme $\int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T}$ est appelé la variation de l'entropie d'échange ($\Delta S_{échange}$). Ce terme correspond au chemin irréversible c-à-d chemin réellement suivi. Pour un système en contact thermique avec une source de chaleur nous avons :

$$\Delta S_{échange} = \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B dQ_{irrev} = \frac{Q_{irrev}}{T}$$

L'entropie S est une fonction d'état donc on a :

$$\Delta S = \Delta S_{rev} + \Delta S_{irrev} > \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} \Rightarrow \Delta S > \Delta S_{échange}$$

D'où : $\Delta S = \Delta S_{échange} + \Delta S_{créer}$

$\Delta S_{échange}$: Correspond à la variation d'entropie **échangée** avec le milieu extérieur.

$\Delta S_{créer}$: Correspond à la variation d'entropie **créée** due aux transformations internes liées à des évolutions microscopiques du système.

ΔS : Correspond à la variation d'entropie du système.

- $\Delta S_{créer} = 0$: Donc la transformation de l'état initial A vers l'état final B est **réversible**
- $\Delta S_{créer} > 0$: Donc la transformation de l'état initial A vers l'état final B est **spontanée**
- $\Delta S_{créer} < 0$: Donc la transformation de l'état initial A vers l'état final B **n'est pas spontanée**

V-5- Entropie en fonction des variables T et V :

Selon le 1^{er} principe de la thermodynamique : $dU = dQ + dW$

Selon le 2^{ème} principe de la thermodynamique : $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$dW = -PdV \text{ et } dU = nc_v dT \Rightarrow dU = TdS - PdV \Rightarrow nc_v dT = TdS - PdV$$

D'après la loi des gaz parfait, pour une mole on a : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$

$$\text{Donc } c_v dT = TdS - \frac{RT}{V} dV$$

$$\Rightarrow dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \dots\dots\dots(1)$$

V-6- Entropie en fonction des variables T et P :

Selon le 1^{er} principe de la thermodynamique : $dH = dU + d(PV)$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

On a : $dU = TdS - PdV \Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$

$$dH = TdS + VdP$$

Pour une mole de gaz parfait : $V = \frac{RT}{P}$; $dH = c_p dT$

$$\text{Donc : } dH = TdS + \frac{RT}{P} dP$$

$$\Rightarrow dS = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \dots\dots\dots(2)$$

V-7- Entropie en fonction des variables V et P :

D'après les expressions (1) et (2) qui représentent la variation d'entropie (dS) :

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow R \frac{dV}{V} = (c_p - c_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

On sait que $(c_p - c_v) = R$ (relation de Mayer)

Donc : $R \frac{dV}{V} = R \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \dots\dots\dots(3)$$

En remplaçant l'équation (3) dans (1) ou bien (2), on trouve :

$$(1) \Rightarrow dS = c_v \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} = c_v \frac{dV}{V} + c_v \frac{dP}{P} + c_p \frac{dV}{V} - c_v \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow dS = c_v \frac{dP}{P} + c_p \frac{dV}{V}$$

V-8- Calcul de la variation d'entropie sans changement de phase :

La variation d'entropie d'un système est calculée sur le chemin réversible selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

V-8-1- Cas des solides et liquides :

On sait que dans le cas des solides et liquides la quantité de chaleur est définie par la relation : $dQ = ncdT$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{ncdT}{T} = nc \int_A^B \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nc \ln \frac{T_B}{T_A}$$

V-8-2- Cas des gaz parfaits :

Dans le cas des gaz parfaits et d'après le premier principe de la thermodynamique, nous avons : $dQ = dU - dW$

Tels que : $dU = nc_v dT$ et $dW = -PdV$

Il en résulte que : $dQ = nc_v dT + PdV$

V-8-2-1- Transformation isochore :

Pour une transformation isochore, nous avons $dV = 0$ d'où : $dQ = nc_v dT$

Il en résulte que :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{nc_v dT}{T}$$

Si c_v est une constant entre T_B et T_A on trouve après intégration que :

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

V-8-2-2- Transformation isotherme :

Pour une transformation isotherme, nous avons $dT = 0$, d'où :

$$dQ = PdV = nRT \frac{dV}{V}$$

Il en résulte que :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{nRT dV}{T V} = nR \int_A^B \frac{dV}{V}$$

On trouve après intégration que :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{Ou bien} \quad \Delta S = nR \ln \frac{P_A}{P_B}$$

V-8-2-3- Transformation isobare :

Pour une transformation isobare nous avons : $dQ = dH = nc_p dT$

Donc :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{nc_p dT}{T}$$

Après intégration on trouve que :

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

V-8-2-4- Transformation adiabatique réversible :

On sait que pour une transformation adiabatique, la chaleur $dQ = 0$, il en résulte que :

$$\Delta S = 0$$

V-8-2-5- Transformation adiabatique irréversible :

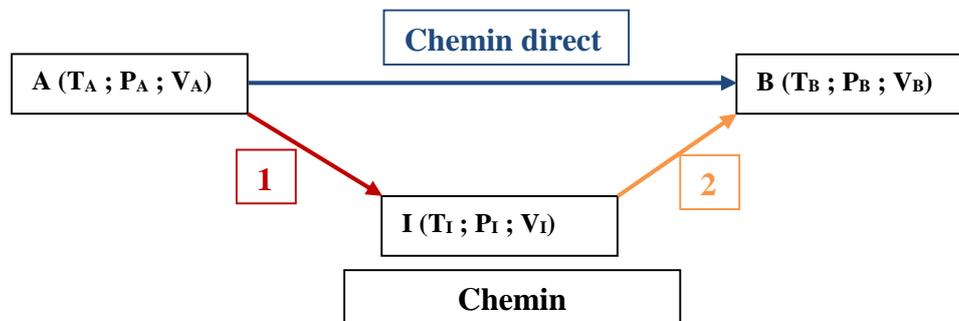
Dans le cas de la transformation adiabatique irréversible nous avons $\Delta S = 0$ par conséquent : $\Delta S_{\text{échange}} = \Delta S_{\text{créer}} > 0$

Sur le chemin réversible nous avons trouvé que : $\Delta S_{\text{échange}} = 0$.

Cependant, sur le chemin irréversible nous avons : $\Delta S_{\text{échange}} > 0$.

D'où on est en désaccord avec le principe de l'état initial et l'état final, car l'entropie est une fonction d'état.

Normalement on trouve que : $\Delta S_{\text{rev}} = \Delta S_{\text{irrev}}$. C'est pourquoi le calcul de la variation de l'entropie ΔS dans le cas de la transformation adiabatique irréversible se fait par des chemins intermédiaires et non pas par un chemin direct.



Donc : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

Remarque :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{isotherme}} + \Delta S_{\text{isobare}} = \Delta S_{\text{isotherme}} + \Delta S_{\text{isochore}} = \Delta S_{\text{isobare}} + \Delta S_{\text{isochore}}$$

V-8-2-6- Transformation cyclique :

Pour une transformation cyclique, la variation d'entropie $\Delta S = 0$, par ce que l'entropie est une fonction d'état (S de l'état initial = S de l'état final)

$$\Delta S = 0 \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{Relation de Clausius}$$

V-9- Calcul de la variation d'entropie de changement de phase des corps purs :

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'un état physique de la matière est appelée la chaleur latente. On sait bien, qu'un changement de phase d'un corps pur s'effectue à température constante d'où :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{changement de phase}}}{T_{\text{changement de phase}}} = \frac{1}{T_{\text{changement de phase}}} \int_A^B dQ_{\text{changement de phase}}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{changement de phase}}}{T_{\text{changement de phase}}}$$

$$Q_{\text{changement de phase}} = Q_{\text{rev}} = \Delta H$$

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

Avec :

ΔH : Chaleur latente de **Vaporisation**, de **Fusion** ou de **Sublimation**.

T : Température du changement de l'état physique de la matière.

ΔS_f : La variation d'entropie de fusion

ΔS_{vap} : La variation d'entropie de vaporisation

ΔS_{sub} : La variation d'entropie de sublimation

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{nL_f}{T_f} \quad ; \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{nL_{vap}}{T_{vap}} \quad ; \quad \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}} = \frac{nL_{sub}}{T_{sub}}$$

V-10- Calcul de la variation d'entropie de mélange des corps pur :

V-10-1- Cas des corps purs à l'état solide ou liquide :

Soit deux corps A et B ayant respectivement une température T_A et T_B après contact entre eux la température d'équilibre atteint T_{eq} . La variation d'entropie de mélange s'exprime par :

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A c_A \ln \frac{T_{eq}}{T_A} + n_B c_B \ln \frac{T_{eq}}{T_B}$$

V-10-2- Cas des corps purs à l'état gazeux :

Soit un gaz parfait A caractérisé par les variable d'état initial (P_1 , T_1 et V_1) et un gaz parfait B caractérisé par les variable d'état initial (P_2 , T_2 et V_2). Le mélange des deux gaz est caractérisé par les variable (état final) P_m , T_m et V_m . La variation d'entropie du mélange s'exprime par :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = (\Delta S_T + \Delta S_V)_A + (\Delta S_T + \Delta S_V)_B = (\Delta S_T + \Delta S_P)_A + (\Delta S_T + \Delta S_P)_B \\ &= (\Delta S_P + \Delta S_V)_A + (\Delta S_P + \Delta S_V)_B \end{aligned}$$

V-11- Machines thermiques :

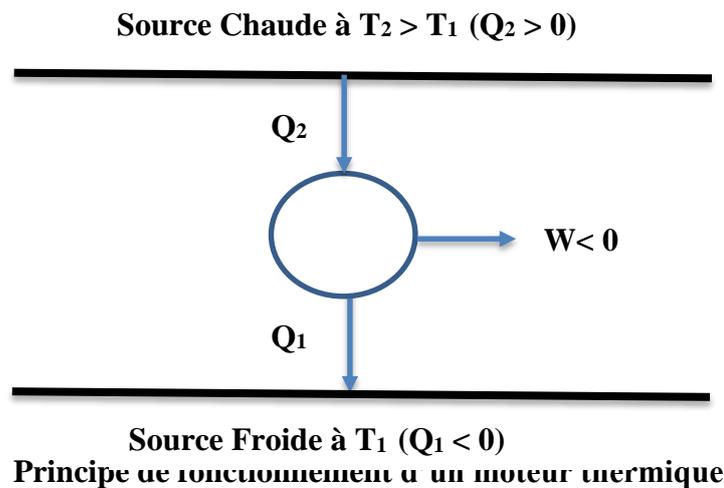
Une machine thermique est un système capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique (Travail) et inversement. Ce système subissant une transformation cyclique.

Les machines thermiques réversibles doivent respecter les deux principes de la thermodynamique. Il y'a deux cas possibles :

- Lorsque le travail est négatif ($W < 0$) : il s'agit d'un moteur thermique.
- Lorsque le travail est positif ($W > 0$) : il s'agit d'une machine frigorifique ou d'une pompe à chaleur.

V-11-1- Les moteurs thermiques :

Ce sont des machines produisant du travail, dite machines motrices. Une partie de la chaleur à haute température est transformée en travail mécanique et le reste sera perdu, selon la figure indiquée ci-dessous :



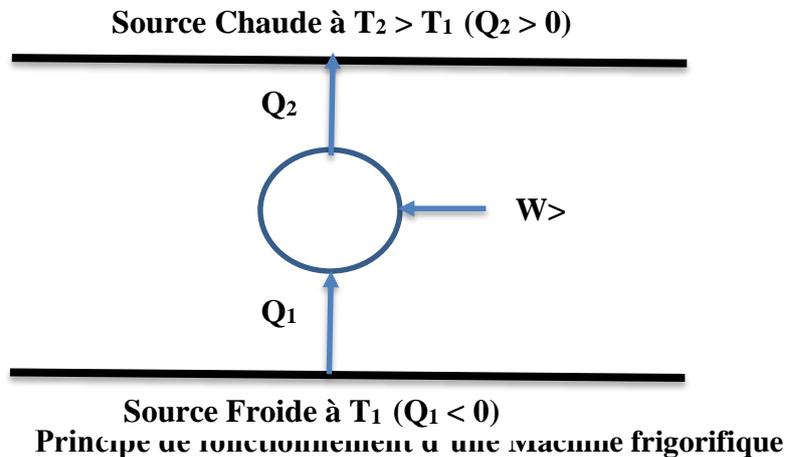
Remarque : Une source de chaleur désigne, tout un corps ou un système capable d'échanger de la chaleur, tout en restant à température constante.

Exemples de machine thermodynamiques sont :

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

V-11-2- Machine frigorifique :

Ce sont des machines où le transfert de la chaleur se fait d'une source froide vers une source chaude grâce à un travail supplémentaire pour assurer ce transfert.



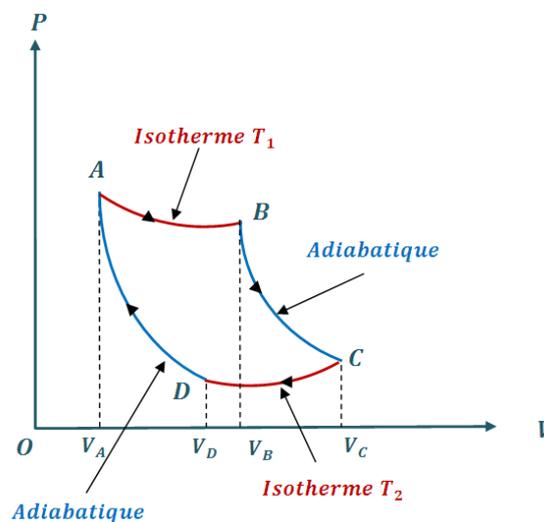
En général, les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations successives et forment ainsi un cycle.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques, on cite, dans ce qui suit, le cycle de Carnot.

V-11-3- Applications du cycle de Carnot :

On appelle cycle de Carnot un cycle diatherme et réversible, c'est à dire deux sources de chaleur. Il comporte deux transformations isothermes et deux transformations adiabatiques réversibles.

Pour fournir du travail au milieu extérieur, une machine diatherme doit nécessairement recevoir de la chaleur de la source chaude et en fournir à la source froide.



- ❖ **AB** transformation isotherme à T_1
- ❖ **BC** transformation adiabatique : de T_1 à T_2
- ❖ **CD** transformation isotherme à T_2
- ❖ **DA** transformation adiabatique : de T_2 à T_1

Bilan des échanges de chaleur

Transformation isotherme $A \rightarrow B$ Pour 1 mole

$$dU = n c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_1 = Q_{AB} = -W_{AB}$$

$$PV = RT \rightarrow P = \frac{RT}{V} \quad ; \quad T = T_1$$

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{RT_1}{V} dV \Rightarrow W_{AB} = -RT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$W_{AB} = -RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

$$dU = c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W \Rightarrow Q_1 = Q_{AB} = -W_{AB}$$

$$Q_1 = Q_{AB} = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

Transformation adiabatique $B \rightarrow C$

$$Q_{BC} = 0$$

$$\begin{cases} dU = \delta w + \delta Q \\ \delta Q = 0 \\ dU = n c_V dT \end{cases} \rightarrow \delta w = n c_V dT$$

$$W_{BC} = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \Rightarrow W_{BC} = c_V (T_2 - T_1) \Rightarrow W_{BC} = c_V \Delta T$$

Remplaçant c_V par

$$c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)}$$

$$\Rightarrow W_{BC} = \frac{R}{(\gamma - 1)} \Delta T \Rightarrow W_{BC} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

Transformation isotherme $C \rightarrow D$

$$dU = n c_V dT = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_2 = Q_{CD} = -W_{CD}$$

$$W_{CD} = -RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$$

$$Q_2 = Q_{CD} = RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$$

Transformation adiabatique D → A

$$Q_{DA} = 0$$

$$W_{DA} = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_1 - T_2)$$

Bilan des échanges de chaleur

- ❖ Transformation isotherme AB → $Q_1 = Q_{AB} = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$
- ❖ Transformation adiabatique BC → $Q_{BC} = 0$
- ❖ Transformation isotherme CD → $Q_2 = Q_{CD} = RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right]$
- ❖ Transformation adiabatique DA → $Q_{DA} = 0$

Signe des quantités de chaleur

$$Q_1 = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right] > 0$$

$$Q_2 = RT_2 \left[\ln \frac{V_D}{V_C} \right] < 0$$

Relation entre les températures T_1 et T_2 et les volumes V_A, V_B, V_C et V_D

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = Cte \rightarrow \text{Formule de Laplace}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = Cte \quad \text{et} \quad T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = Cte$$

Pour la transformation adiabatique B→C nous avons :

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

Et pour la transformation adiabatique D→A nous avons

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1 V_B^{\gamma-1}}{T_1 V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_2 V_D^{\gamma-1}}$$

$$\Rightarrow \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

- ❖ $Q_1 = RT_1 \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right] \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = R \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$
- ❖ $Q_2 = -RT_2 \left[\ln \frac{V_C}{V_D} \right] \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = -R \left[\ln \frac{V_C}{V_D} \right] = -R \left[\ln \frac{V_B}{V_A} \right]$

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Cette relation est connue sous le nom d'identité de Carnot-Clausius.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 : \text{Pour un cycle réversible}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 : \text{Pour un cycle irréversible}$$

V-11-4- Le rendement :

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$2^{\text{ème}} \text{ principe : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Le rendement (efficacité) du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources froides et chaudes.

- Le rendement du **moteur thermique** est défini par le rapport du travail fourni (W_{fourni}) sur la chaleur qu'il a reçue de la source chaude (Q_{SC}).

$$\rho = -\frac{W_{fourni}}{Q_{SC}} = -\frac{-(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Le rendement d'un moteur thermique réversible dépend seulement des températures T_1 et T_2 et non pas de la nature du fluide.

Pour un moteur ditherme irréversible :

$$\rho_{irrév} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- Dans le cas des **Machine frigorifique**, l'effet recherché est la quantité de chaleur Q_2 retirée à la source froide. L'efficacité ou le coefficient d'effet frigorifique est donné par :

$$\varepsilon_{rév} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} \Rightarrow \varepsilon_{rév} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{rév} = \frac{T_2}{T_1} - 1$$

Exercices et Solutions :

Exercice 1 :

Des petites billes de verre de masse totale $m_1 = 50\text{g}$ sont placées dans un four maintenu à une température $T_1 = 80^\circ\text{C}$. Elles sont ensuite plongées dans un calorimètre contenant une masse $m_2 = 100\text{g}$ d'eau à la température $T_2 = 20^\circ\text{C}$. Les transferts thermiques s'effectuent à l'intérieur de l'enceinte adiabatique constituant le calorimètre sous la pression atmosphérique.

1. Calculer la température d'équilibre finale T_f .
2. Déterminer la variation d'entropie globale.

Données : On donne les capacités thermiques concernées

$$\text{Eau (massique)} : c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} ; \quad \text{Verre (massique)} : c_{\text{verre}} = 0,87 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\text{Calorimètre} : C = 150 \text{ J K}^{-1}$$

Solution :

$$1- \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{verre}} + Q_{\text{cal}} + Q_{\text{eau}} = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

La quantité de chaleur des billes de verre est : $Q_{\text{verre}} = m_1 c_{\text{verre}}(T_f - T_1)$

$$\Rightarrow Q_{\text{verre}} = 50 \cdot 0,87 \cdot (T_f - 353) \Rightarrow Q_{\text{verre}} = 43,5 T_f - 15355,5$$

La quantité de chaleur de l'eau est : $Q_{\text{eau}} = m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_2)$

$$\Rightarrow Q_{\text{eau}} = 100 \cdot 4,18 \cdot (T_f - 293) \Rightarrow Q_{\text{eau}} = 418 T_f - 122474$$

La quantité de chaleur du calorimètre est : $Q_{\text{cal}} = C (T_f - T_2)$

$$\Rightarrow Q_{\text{cal}} = 150 \cdot (T_f - 293) \Rightarrow Q_{\text{cal}} = 150 T_f - 43950$$

$$(1) \Rightarrow 43,5 T_f - 15355,5 + 418 T_f - 122474 + 150 T_f - 43950 = 0$$

$$\Rightarrow 611,5 T_f - 14840 = 0 \Rightarrow T_f = 297,27 \text{ K} = 24,27^\circ\text{C}$$

- 2- Détermination de la variation d'entropie globale :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{verre}} + \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{cal}}$$

La variation d'entropie des billes de verre est :

$$\Delta S_{\text{verre}} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{verre}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{verre}} = m_1 c_{\text{verre}} \ln \frac{T_f}{T_1} \Rightarrow \Delta S_{\text{verre}} = 50 \cdot 0,87 \ln \frac{297,27}{353}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{verre}} = -7,48 \text{ J K}^{-1}$$

La variation d'entropie de l'eau est :

$$\Delta S_{\text{eau}} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{eau}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{eau}} = m_2 c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_2} \Rightarrow \Delta S_{\text{eau}} = 100 \cdot 4,18 \ln \frac{297,27}{293}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{eau} = 6,05 \text{ J K}^{-1}$$

La variation d'entropie du calorimètre est :

$$\Delta S_{cal} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_{cal}}{T} \Rightarrow \Delta S_{cal} = C \ln \frac{T_f}{T_2} \Rightarrow \Delta S_{cal} = 150 \ln \frac{297,27}{293}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{eau} = 2,17 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 6,05 + 2,17 - 7,48 \Rightarrow \Delta S = 0,74 \text{ J K}^{-1}$$

Exercice 2 :

Considérons 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

- a- Calculer la variation d'entropie du gaz
- b- Calculer l'entropie créée.

Solution :

Pour la transformation isotherme ($dT = 0$) nous avons :

$$\delta U = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W$$

Et $\delta W = -PdV$

a- La variation d'entropie du système (gaz) est :

$$\begin{aligned} \Delta S_{syst} &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{syst}}{T} \Rightarrow \Delta S_{syst} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} \Rightarrow \Delta S_{syst} = \int_1^2 \frac{nRTdV}{TV} \\ \Rightarrow \Delta S_{syst} &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} \Rightarrow \Delta S_{syst} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta S_{syst} = 2 \cdot 8,314 \ln \frac{50}{30} \\ &\Rightarrow \Delta S_{syst} = 8,49 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

b- L'entropie créée :

Pour calculer l'entropie créée il faut d'abord calculer l'entropie échangée :

$$\begin{aligned} \Delta S_{échangée} &= \frac{Q_{irrev}}{T} = \frac{-W_{irrev}}{T} \Rightarrow \Delta S_{échangée} = \frac{P_{Finale} \Delta V}{T} \Rightarrow \Delta S_{échangée} = \frac{nRT \Delta V}{T V_2} \\ \Rightarrow \Delta S_{échangée} &= nR \frac{\Delta V}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{échangée} = 2 \cdot 8,314 \frac{20}{50} \Rightarrow \Delta S_{échangée} = 6,65 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{crrée} \Rightarrow \Delta S_{crrée} = \Delta S_{syst} - \Delta S_{échangée}$$

$$\Delta S_{crrée} = 8,49 - 6,65 \Rightarrow \Delta S_{crrée} = 1,84 \text{ J K}^{-1}$$

Exercice 3 :

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

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

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

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

Solution :

1- Calcul de la température d'équilibre du mélange :

L'eau liquide ($m_1 = 360 \text{ g}$) avec une $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ + La glace ($m_2 = 36 \text{ g}$) avec $T_2 = 0^\circ\text{C}$ (eau à l'état solide).

Après l'équilibre thermique \longrightarrow mélange liquide avec une T_{eq}

Glacé(36 g, 0°C) $\xrightarrow{\text{Fusion}}$ Liquide (0°C) $\xrightarrow{\text{Chauffage}}$ mélange(Liq, T_{eq}) $\xleftarrow{\text{refroidissement}}$ (360 g, 25°C) d'eau

En calcul le nombre de moles de l'eau liquide :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{eau}}} \Rightarrow n_1 = \frac{360}{18} \Rightarrow n_1 = 20 \text{ moles d'eau liquide à la } T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

Le nombre de moles de la glace à $T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{eau}}} \Rightarrow n_2 = \frac{36}{18} \Rightarrow n_2 = 2 \text{ moles}$$

On a : $Q_1 = n_1 c_{\text{eau}}(T_{\text{eq}} - T_1)$: refroidissement de l'eau chaude

$$Q_1 = 20 * 75,25 (T_{\text{eq}} - 298) = 1505 T_{\text{eq}} - 448490$$

$Q_2 = n_2 L_f$; la fusion de la glace

$$Q_2 = 2 * 5,94 * 10^3 = 11,88 * 10^3$$

Et $Q_3 = n_2 c_{\text{eau}}(T_{\text{eq}} - T_2)$

$$Q_3 = 2 * 75,25 (T_{\text{eq}} - 273) = 150,5 T_{\text{eq}} - 41086,5$$

$$\sum Q_i = 0 \rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$\Rightarrow 1505 T_{\text{eq}} - 448490 + 11880 + 150,5 T_{\text{eq}} - 41086,5 = 0$$

$$\Rightarrow 1655,5 T_{\text{eq}} - 477696,5 = 0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = 288,55 \text{ K} = 15,55 \text{ }^\circ\text{C}$$

2- Calcul de la variation d'entropie de la transformation :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

La variation d'entropie de l'eau liquide est :

$$\Delta S_1 = n_1 c_{eau} \ln \frac{T_{eq}}{T_1} \Rightarrow \Delta S_1 = 20 \cdot 75,25 \ln \frac{288,55}{298} \Rightarrow \Delta S_1 = -48,50 \text{ J K}^{-1}$$

La variation d'entropie de la glace est :

$$\Delta S_2 = \frac{n_2 L_f}{T_{eq}} \Rightarrow \Delta S_2 = \frac{2 \cdot 5,94 \cdot 10^3}{288,55} \Rightarrow \Delta S_2 = 41,17 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = n_3 c_{eau} \ln \frac{T_{eq}}{T_2} \Rightarrow \Delta S_3 = 2 \cdot 75,25 \ln \frac{288,55}{273} \Rightarrow \Delta S_3 = 8,35 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 41,14 + 8,35 - 48,50 \Rightarrow \Delta S = 1,02 \text{ J K}^{-1}$$

VI-1- Enoncé du 3^{ème} Principe, l'entropie absolue à zéro Kelvin (0 K) :

Le troisième principe de la thermodynamique, appelé encore le théorème de Nernst (1906), énonce qu'au zéro absolu (-273 °C) l'entropie des corps purs (parfaitement cristallisés) est nulle. Donc, le troisième principe fixe une référence pour l'entropie. Dans le cas d'un corps pur : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

VI-2- L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur S_T° :

La valeur de l'entropie d'une substance dépend de la pression (une pression élevée par exemple, confinerait un gaz dans un plus petit volume et réduirait ainsi son entropie). Il est donc courant de choisir une pression standard et de donner l'entropie molaire standard. Le troisième principe de la thermodynamique attribue une entropie molaire absolue à tout corps pur à la température T. Dans l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée S_T° . C'est-à-dire l'entropie molaire d'une substance dans son état standard (substance pure sous 1 atm)

A pression constante, par exemple à $p = p^\circ = 1 \text{ atm}$, la connaissance de la capacité thermique $c_p(T, P)$, notée alors $c_p^\circ(T)$ permet d'accéder, par intégration, à S_T° :

$$S^\circ(T) - S^\circ(T = 0) = \int_{T=0}^T \frac{c_p^\circ(T)}{T} dT$$

Telle que :

$S^\circ(T)$: représente l'entropie molaire absolue du composé A à la température T

$S^\circ(T = 0)$: représente l'entropie molaire absolue du composé A à la température 0K.

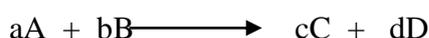
D'après le troisième principe, $S^\circ(T = 0) = 0$, donc :

$$S^\circ(T) = \int_{T=0}^T \frac{c_p^\circ(T)}{T} dT$$

VI-3- La variation d'entropie absolue lors d'une réaction chimique ΔS_R° :

L'évolution d'un système thermodynamique est prévue par la fonction d'entropie qui peut être positive ou nulle. Dans le cas des réactions chimiques, l'entropie est positive si la réaction est spontanée et nulle si elle réversible (équilibrée).

Considérons la réaction suivante dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298\text{K}$) mise en jeu.



$$\Delta S_{R,298K}^{\circ} = (cS_{298K,C}^{\circ} + dS_{298K,D}^{\circ}) - (aS_{298K,A}^{\circ} + bS_{298K,B}^{\circ})$$

Avec S_{298K}° désigne l'entropie molaire de l'espèce chimique qui s'exprime en cal.
K⁻¹ .mol⁻¹

Dans le cas général, la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards est donnée par la relation suivante :

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

VI-4- La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T ; $\Delta S_R(T)$:

Connaissant la variation d'entropie d'une réaction chimique $\Delta S_{R,298}^{\circ}$ on peut calculer la variation d'entropie de cette réaction nouvelle à une autre température T ; $\Delta S_{R,T}^{\circ}$ en utilisant la relation de Kirchoff :

$$\Delta S_{R,T}^{\circ} = \Delta S_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p \frac{dT}{T}$$

Avec : $\Delta c_p = \sum c_{p,i}(\text{Produits}) - \sum c_{p,j}(\text{Réactifs})$

VI-5- L'enthalpie libre d'une réaction chimique :

VI-5-1- Définition :

- La condition d'entropie maximale est un critère convenable pour l'équilibre d'un système isolé $\left\{ \begin{array}{l} \Delta S > 0 : \text{processus spontané (irréversible)} \\ \Delta S = 0 : \text{processus réversible} \end{array} \right.$
- Dans le cas d'un système non isolé :
 - Il faut considérer les variations d'entropie (du système et du milieu extérieur)
 - Il faut trouver une nouvelle fonction d'état caractéristique du système selon deux critères :
- 1) **Critère d'entropie maximale** : le système évolue vers l'état la plus grande probabilité statistique (nombre de microétats).
- 2) **Critère d'énergie minimale** : le système évolue vers l'état de plus basse énergie (le plus stable).
 - Introduction de la fonction d'état appelée **Enthalpie Libre** : $G = H - TS$

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

A température constante : $dG = dH - TdS$

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

VI-5-2- Condition dévolution d'un système :

Considérons un système qui évolue spontanément (d'une façon irréversible) d'un état initial vers un état final à T = cte. On a dans ce cas :

$$dS > \frac{dQ_{\text{irrév}}}{T} \Rightarrow dS - \frac{dQ_{\text{irrév}}}{T} > 0$$

Soit : $TdS - dQ_{\text{irrév}} > 0$

Pour une transformation finie entre l'état initial et l'état final (à T = cte et P = cte) on peut écrire :

$$T\Delta S - \Delta H > 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0$$

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

Un système non isolé à T et P constantes, évolue spontanément dans le sens où $\Delta G < 0$ ($dG < 0$).

VI-5-3- Calcul de la variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique :

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

VI-5-3-1- Enthalpie libre standard de formation $\Delta G_{f,T}^\circ$:

C'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

$$\Delta G_{f,T}^\circ = \Delta H_{f,T}^\circ - T\Delta S_{f,T}^\circ$$

VI-5-3-2- Enthalpie libre standard de réaction $\Delta G_{R,T}^\circ$:

La relation suivante représente la fonction d'état dite de **GIBBS** appelée enthalpie libre.

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298\Delta S_{298}^\circ$$

ΔG_R° peut être aussi calculé selon l'expression suivante :

$$\Delta G_{R,298}^\circ = \sum \Delta G_{298}^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta G_{298}^\circ(\text{Réactifs})$$

ΔG_R° peut être également calculé à une température T par la relation suivante :

$$\Delta G_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,T}^\circ - T\Delta S_{R,T}^\circ$$

Avec ΔH_T° et ΔS_T° sont calculées en appliquant la loi de Kirchoff.

L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle ; $\Delta G_R^\circ = 0$.

- $\Delta G_R^\circ < 0 \Rightarrow$ la réaction est spontanée
- $\Delta G_R^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction est non spontanée
- $\Delta G_R^\circ = 0 \Rightarrow$ la réaction est en équilibre (il n'y a pas d'évolution du système)

VI-5-3-3- L'enthalpie libre molaire - Equilibre :

1- Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression :

Au cours d'une transformation, la pression du système peut subir des variations.

Ces variations n'ont pas d'influence sur l'état des phases condensées. Par contre, dans le cas de gaz, l'effet de la pression est très important.

L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

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

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

Or $dW = -PdV$ et $dQ = TdS$ pour un processus réversible

Soit : $dU = dQ - PdV = Tds - PdV$

Donc : $dG = VdP - SdT$

Pour une transformation isotherme, on peut écrire : $dG = VdP$

Pour une variation finie de la pression de P_1 à P_2 :

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

Pour n moles de gaz parfait : $V = \frac{nRT}{P}$

$$\Rightarrow \Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

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

Si on choisit $P_1 = 1\text{bar}$ (l'état standard),

Pour une mole d'un gaz pur, l'enthalpie libre molaire à la pression P:

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

Pour une mole d'un gaz i dans un mélange, l'enthalpie libre molaire est fonction de la pression partielle P_i :

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

Cette relation est applicable dans le cas de gaz parfaits, peut être généralisée aux systèmes à constituants quelconques sous la forme :

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

a_i est l'activité (concentration, pression ..) du constituant i .

2- Equilibre chimique

2-1- Définition

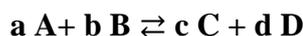
Un système chimique est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction inversible c'est-à-dire une réaction qui n'est pas totale. L'établissement de l'équilibre nécessite la coexistence de tous les constituants, produits et réactifs à une température, une pression et avec des compositions uniformes et constantes dans le temps.

2-2- Loi d'action de masse (Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes) et les constantes d'équilibre

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** 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,



A l'équilibre, les concentrations des constituants vérifient la relation :

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

K_c : est la constante d'équilibre relative aux concentrations.

$[A]$: est la concentration molaire du constituant A.

Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

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

2-3- Relation entre K_P et K_c

La concentration molaire d'un constituant :

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}; [B] = \frac{n_B}{V} = \frac{P_B}{RT}; [C] = \frac{n_C}{V} = \frac{P_C}{RT}; [D] = \frac{n_D}{V} = \frac{P_D}{RT}$$

$$\text{Ainsi : } n_A = a; n_B = b; n_C = c; n_D = d$$

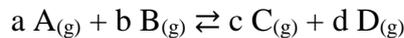
Après remplacement des concentrations des différents constituants (à l'état gazeux) dans l'expression de K_c on trouve que :

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

$$\text{Avec : } \Delta n(g) = (c + d) - (a + b)$$

2-4- Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard

Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits :



La variation de l'enthalpie libre entre l'état initial et un état d'avancement quelconque avant l'équilibre :

$$\Delta G_{r,T} = c \cdot G_T(C) + d \cdot G_T(D) - a \cdot G_T(A) - b \cdot G_T(B)$$

En appliquant pour chaque constituant la relation :

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

On obtient :

$$\Delta G_{r,T} = \Delta G_{r,T}^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Avec :

$$\Delta G_{r,T}^\circ = c \cdot G_T^\circ(C) + d \cdot G_T^\circ(D) - a \cdot G_T^\circ(A) - b \cdot G_T^\circ(B)$$

$$\text{A l'équilibre : } \Delta G_{r,T} = 0 \Rightarrow \Delta G_{r,T}^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_{r,T}^\circ = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \Rightarrow \Delta G_{r,T}^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_{r,T}^\circ}{RT} \Rightarrow K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r,T}^\circ}{RT}\right)$$

La constante d'équilibre ne dépend que de la température et elle n'a pas de dimension.

2-5- Déplacement de l'équilibre

2-5-1- Principe de Le Chatelier

Lorsqu'on applique à un système chimique une perturbation par la modification de l'un des facteurs d'équilibre, l'équilibre se déplace dans le sens diminuant l'effet de la perturbation.

Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer. C'est la **loi de modération**.

On étudiera l'effet d'une perturbation du système en équilibre par modification d'un facteur d'équilibre et prévision de son évolution.

2-5-2- Variation de K_P avec T : Influence de la Température : Loi de Vant'Hoff

$$\Delta G_{r,T}^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

Si l'on porte $\ln K_P$ en fonction de $1/T$ on obtient directement les valeurs de ΔH_r° et ΔS_r° .

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle :

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \quad \text{Loi de Vant'Hoff}$$

$$d(\ln K_P) = \frac{dT}{T^2} \cdot \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \Rightarrow \int_{K_P(T_1)}^{K_P(T_2)} d(\ln K_P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \cdot \frac{\Delta H_r^\circ}{R}$$

$$[\ln K_P]_{K_P(T_1)}^{K_P(T_2)} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left[\frac{-1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} \right) = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

La relation de Vant'Hoff permet de prévoir facilement l'influence de T sur un équilibre. RT^2 est un terme obligatoirement positif.

Si $\Delta H_r^\circ < 0$ (Réaction exothermique) : $d(\ln K_P)$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_P diminue (et inversement).

Si $\Delta H_r^\circ > 0$ (Réaction endothermique) : $d(\ln K_P)$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_P augmente (et inversement).

Une élévation de température (K_P augmente) favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique.

Inversement, un abaissement de température (K_P diminue) favorise le sens correspondant à la réaction exothermique.

2-5-3- Influence de la pression Partielle :

L'équilibre se déplace dans le sens de disparition des constituants, dont on a augmenté sa pression.

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

- Si P_A augmente (n_A et $[A]$ augmentent). Pour que K_P soit constant, l'équilibre se déplace dans le sens 1 (sens direct).
- Si P_C augmente. Pour que K_P soit constant, l'équilibre se déplace dans le sens 2 (sens inverse).

D'une façon générale :

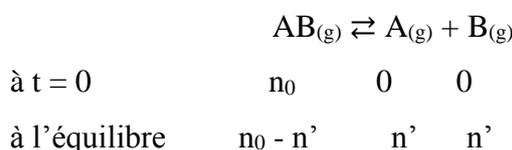
$$\left. \begin{array}{l} P_i \text{ de réactifs } \uparrow \\ P_j \text{ de produits } \downarrow \end{array} \right\} \text{ Sens 1} \qquad \left. \begin{array}{l} P_i \text{ de réactifs } \downarrow \\ P_j \text{ de produits } \uparrow \end{array} \right\} \text{ Sens 2}$$

2-5-4- Coefficients de dissociation en phase homogènes :

Si une réaction chimique met en jeu un seul réactif (milieu homogène), comme par exemple : $AB_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)} + B_{(g)}$

On la qualifie de **réaction de dissociation**. On définit ainsi le taux de dissociation α (coefficient de dissociation), compris entre 0 et 1. Il est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{n'}{n_0}, \quad n' : \text{nombre de mole dissocié ; } n_0 : \text{nombre de mole initial.}$$



$$K_P = \frac{P_A P_B}{P_{AB}}$$

Nombre de mole total à l'équilibre : $n_t = n_{AB} + n_A + n_B = (n_0 - n') + n' + n'$

$$n' = n_0 \alpha$$

Donc : $n_t = (n_0 - n_0 \alpha) + n_0 \alpha + n_0 \alpha = n_0 + n_0 \alpha = n_0 (1 + \alpha)$

$$\alpha = 0\% \rightarrow 100\%$$

t	AB	A	B	α
0	n_0	0	0	0
à l'équilibre	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	α
n_t	$n_0(1 + \alpha)$			1

$$K_P = \frac{P_A P_B}{P_{AB}} \Rightarrow \ln K_P = \frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$P_A = X_A P_t = \frac{n_A}{n_t} P_t = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} P_t = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} P_t$$

$$P_B = X_B P_t = \frac{n_B}{n_t} P_t = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} P_t = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} P_t$$

$$P_{AB} = X_{AB} P_t = \frac{n_{AB}}{n_t} P_t = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} P_t = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} P_t$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{\alpha}{(1 + \alpha)} P_t\right) \left(\frac{\alpha}{(1 + \alpha)} P_t\right)}{\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} P_t} = \frac{\alpha^2 P_t}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2}$$

$$K_P = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2} \Rightarrow \alpha^2 = K_P(1 - \alpha^2) = \alpha^2 P_t \Rightarrow K_P = \alpha^2(K_P + P_t)$$

$$\alpha^2 = \frac{K_P}{K_P + P_t} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + P_t}}$$

Exercices :

Exercice 1 :

1. Quelle est l'entropie absolue molaire standard de l'eau à 25°C, sachant que :

$$s^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O}, s) = 10,26 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta h^{\circ}_{\text{fusion}, 273}(\text{H}_2\text{O}, s \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, l) = 1440 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3} T \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

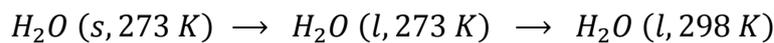
2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C, sachant que :

$$s^{\circ}_{298}(\text{H}_2, g) = 31,21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{O}_2, g) = 49,00 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Solution :

1- Calcul de l'entropie absolue molaire de l'eau à 25 °C : $S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l)$



$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{T_2} - S^{\circ}_{T_1} \Rightarrow \Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) - S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O}, s)$$

$$\Rightarrow S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) = \Delta S^{\circ} + S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O}, s)$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S^{\circ}(273, \text{fusion}) + \Delta S^{\circ}(\text{chauffage})$$

$$\Delta S^{\circ}(273, \text{fusion}) = \frac{\Delta H^{\circ}_{273, \text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} \quad ; \quad \Delta S^{\circ}(\text{chauffage}) = \int_{273}^{298} c_p(\text{H}_2\text{O}, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) = \frac{\Delta H^{\circ}_{273, \text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} c_p(\text{H}_2\text{O}, l) \frac{dT}{T} + S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O}, s)$$

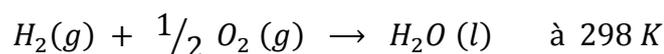
$$\Rightarrow S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) = 10,26 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) dT$$

$$\Rightarrow S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) = 15,54 + 11,2 \ln \frac{298}{273} + 1,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273)$$

$$\Rightarrow S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) = 15,66 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- Calcul de l'entropie standard de formation de l'eau à 298 K :

$$\Delta S^{\circ}_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}, l)$$



$$\Delta S^{\circ}_{r, 298} = \Delta S^{\circ}_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}, l)$$

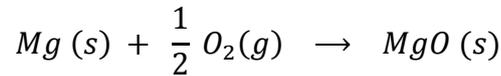
$$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}, l) = S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) - S^{\circ}_{298}(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2} S^{\circ}_{298}(\text{O}_2, g)$$

$$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}, l) = 15,66 - 31,21 - \frac{1}{2} \cdot 49$$

$$\Rightarrow \Delta S_{f,298}^0(H_2O, l) = -40,05 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

Exercice 2 :

Considérons la réaction de formation d'une mole de MgO :



On suppose que $\Delta H_r^0 = -602 \text{ kJ}$ et $\Delta S_r^0 = -108 \text{ J} \cdot K^{-1}$ sont indépendantes de la température.

- 1- Calculer ΔG_r^0 pour la formation de MgO (s) à 0 °C. la réaction est-elle possible ou impossible à cette température ?
- 2- A quelle température la formation de MgO est impossible ?

Solution :

1- Calcul de l'enthalpie libre de formation de MgO :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \Rightarrow \Delta G_r^0 = -602 - 273 \cdot (-108 \cdot 10^{-3}) \\ &\Rightarrow \Delta G_r^0 = -572,52 \text{ kJ} \end{aligned}$$

On constate que : $\Delta G_r^0 < 0$ donc la réaction de formation de MgO est possible.

2- Calcul de la température qui correspond à la formation impossible :

La réaction est impossible donc :

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 = 0 &\Rightarrow \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = 0 \Rightarrow T\Delta S_r^0 = \Delta H_r^0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H_r^0}{\Delta S_r^0} \\ &\Rightarrow T = \frac{-602}{-108 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow T = 5574,07 \text{ K} \end{aligned}$$

Donc la réaction est impossible c-à-d non spontanée à $T > 5574,07 \text{ K}$

Références Bibliographiques

- [1] C. Coulon, S. Le Boiteux et P. Segonds ; Thermodynamique physique Cours et exercices avec solutions. Edition DUNOD.
- [2] Claire. Lhuillier, Jean. Rous, Introduction à la thermodynamique, Cours et problèmes résolus, Edition Dunod, 1999.
- [3] Chabane Mustapha, Polycopié de cours destiné aux étudiants de licence LMD (L1 et L2) de la spécialité sciences et technologie, Centre universitaire Salhi Ahmed de Naâma, 2016-2017.
- [4] Ouargli-saker Rachida, Cours de thermodynamique, USTO Mohamed BOUDIAF.
- [5] Rouibah-Messaoudene Karima, Cours de Thermodynamique (Chimie II), Université Mohammed Seddik Ben Yahia de Jijel.
- [6] Michel Hulin, Nicole Hulin et Madeleine Veyssié, Thermodynamique , Edition Dunod 1994
- [7] José-Philippe Pérez, Christophe Lagoute, Thermodynamique, fondements et applications, Edition Dunod, 2001
- [8] Anne-Marie Cazabat, Théorie Cinétique et Thermodynamique, Université Pierre et Marie Curie, 2000-2001
- [9] Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Thermodynamique, bases et applications, Edition Dunod, 2005.
- [10] Frédéric Doumenc, Eléments de Thermodynamique et Thermique, Université Pierre et Marie Curie, 2008-2009
- [11] Olivier Perrot, Cours de Thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2010-2011
- [12] Nicolas Pavloff, Notes De Cours De Thermodynamique, Université Paris Sud, 2014
- [13] Beriache M'hamed, Thermodynamique, Appliquée, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2013-2014
- [14] Olivier Bonnefoy, Thermodynamique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2016
- [15] Bermad-Guessoum Khadoudj, Thermodynamique chimique et diagrammes d'équilibres de phases, Université A.MIRA-BEJAIA-2017
- [16] P. Amiot, Thermodynamique, Université Laval, Québec, Canada, 2018