

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Centre Universitaire Ahmed Zabana de Relizane

Institut des Sciences et Technologie



Département de Sciences et de la Technologie

Cours et Exercices de Thermodynamique

Chimie 2

Destiné aux étudiants de 1ère année Sciences et Technologie

Proposé par : Dr Zahraoui Mehdi

Maitre de Conférences B au Département du Sciences Technologie

Année Universitaire 2019/ 2020

Avant-propos

Ce cours s'adresse particulièrement aux étudiants de première année Sciences et Technologie. Il a été préparé et structuré d'une manière simplifiée afin de faciliter la compréhension. Il comporte un rappel de cours et des exercices résolus sur les différents chapitres du module chimie 2 (thermodynamique).

Ce polycopié s'articule autour de sept chapitres présentés de la manière suivante:

Le premier chapitre: Généralités sur la Thermodynamique introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique,

Le deuxième chapitre : un rappel de notions de Température, Chaleur, travail et Calorimétrie

Le troisième chapitre : Il traite le premier principe de la thermodynamique et développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts

Le quatrième chapitre : est consacré à la thermochimie et l'application du premier principe de la thermodynamique dans les réactions chimiques

Le cinquième chapitre : présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et les cycles thermodynamiques.

Le sixième chapitre : est consacrée au Troisième principe de la thermodynamique - Entropie.

Le septième chapitre : est consacrée à l'enthalpie libre et les équilibres chimiques.

18 exercices sont proposés accompagnés de solutions détaillées

t

Chapitre 1 : Généralités sur la Thermodynamique	11
1-Introduction :.....	12
2-Définition :.....	12
2-1-L'Univers :.....	12
2-2-Un système :	12
2-2-1-Un système isolé :.....	12
2-2-2-Un système fermé	12
2-2-3-Système ouvert :.....	12
3--Description d'un système thermodynamique :.....	13
3-1-Variables d'état fonction d'état :.....	13
3-1-1-Variables d'état :.....	13
3-1-1-1-Le volume :	13
3-1-1-2-Quantité de matière :.....	13
3-1-1-3-La pression:.....	13
3-1-2-Fonction d'état :.....	13
3-1-3-Grandeurs intensives et extensives :.....	14
3-1-3-1-Grandeur intensive.....	14
3-1-3-2-Grandeur extensive.....	14
3-1-4-Equation d'état des gaz parfaits.....	14
4-Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système	14
4-1-Transfert possibles entre le système et le milieu extérieur	15
4-1-1-le travail.....	15
4-1-2-La chaleur :.....	16

5-Transformations de l'état d'un système	16
5-1-Transformations de l'un gaz parfait	16
5-1-1-Transformation isochore d'un gaz parfait	17
5-1-2-Transformation isobare d'un gaz parfait :	17
5-1-3-Transformation isotherme d'un gaz parfait	17
5-1-4-Transformation adiabatique d'un gaz parfait	17
5-1-5-Transformation quasi-statique.....	17
5-1-6-Transformation monorhème	17
5-1-7- Transformation ouverte	17
5-1-8- Transformation cyclique	17
5-1-9- Transformations réversibles et irréversibles	18
5-2-Transformations physiques ou transformations de changement d'état	18
6-Rappel des lois des gaz parfaits	19
6-1- loi de Boyle-Mariotte : $T = Constante$.....	19
6-2-Loi de Gay-Lussac : $V = Constant$.....	19
6-3-Loi de Charles : ($P = Constante$)...	19
6-4-Loi de Dalton	19
Chapitre 2 : Température, Chaleur, Calorimètre et le travail.....	21
1-Notion de température	22
1-1- Définition	22
1-2-Principe zéro de la thermodynamique.....	22
1-3-Le thermomètre	22
1-4-Echelle de température	22

1-4-1- Echelle centésimales.....	22
1-4-2-Échelle Celsius.....	23
1-4-3-Echelle absolue de température	23
2-Notion de chaleur ou quantité de chaleur Q.....	23
2-1-Chaleur sensible	23
2-2- La chaleur latente spécifique (L)....	24
2-3- La capacité calorifique	25
2-4-Les différents types de capacité calorifique thermique	25
2-4-1- La capacité calorifique spécifique (ou massique).....	25
2-4-2-Capacité calorifique thermique molaire	25
2-4-3- Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits.....	26
2-4-4-Relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait (Relation de Mayer)...	27
3- Calorimétrie	28
3-1- Calorimètre	28
3-1-1-Principes.....	29
3-1-1-1-Égalité des échanges de chaleur.....	29
3-1-1-2-Transformations inverses.....	29
3-1-2-Les méthodes.....	30
3-1-2-1 - Méthode des mélanges.....	30
3-1-2-2- Méthode des changements d'état.....	30
3-1-3-Capacité thermique – Valeur en eau :.....	30
3-1-4-Chaleur Latente	31
4- Le travail	32
4-1- Expression générale du travail des forces de pression	32

4-2- Travail réversible $W_{rév}$:.....	33
4-3- travail irréversible $W_{irrév}$	33
4-4- Application de calcul du travail pour les différentes transformations	34
4-4-1-Transformation isobare : ($P=$ Constante)...	34
4-4-2-Transformation isochore : ($V=$ Constant donc $dV = 0$)...	34
4-4-3-Transformation isotherme : ($T=$ Constante) :...	34
Chapitre 3 : Premier principe de la thermodynamique.....	36
3-1-Equivalence entre chaleur et travail :...	37
3-2-Enoncé du premier principe :.....	38
3-3-Expression générale du premier principe :.....	38
3-4-Définition de l'énergie interne U :	39
3-5-Expression différentielle du premier principe	40
3-6-Calcul de la variation de l'énergie ΔU :...	40
3-6-1-Transformation isochore :.....	40
3-6-2-Transformation isobare :.....	41
3-6-3-Relation entre Q_V et Q_P :	41
3-6-4-Pour un gaz parfait :...	41
3-6-5-Pour les réactions chimiques :.....	42
3-6-6-Travail adiabatique réversible $W_{rév}$ Equation de la Laplace.....	42
3-6-7-Travail adiabatique irréversible $W_{irrév}$	43
3-7-Notion enthalpie	43
3-7-1-La fonction d'enthalpie :...	43
3-7-2-Expression différentielle de l'enthalpie	44
3-7-3-Variation de l'enthalpie des gaz parfaits :.....	44
3-7-3-1-Transformation isochore	44
3-7-3-2-Transformation isobare	44
3-7-3-3-Transformation isotherme	45
Chapitre 4 Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie	46

1. Chaleur de réaction : Q_R, Q_P, Q_V	47
1-1-Chaleur de réaction isotherme Q_R :	47
1-2-Chaleur de réaction à pression constante Q_P	47
1-3-Chaleur de réaction à volume constant Q_V	47
1-4-Relation entre Q_P et Q_V d'une réaction chimique gazeuse :	47
2. L'état standard	48
3. L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0	48
4. L'enthalpie de dissociation	49
5. L'enthalpie de changement d'état physique	49
6. L'enthalpie d'une réaction chimique ΔH_R :	50
6-1-Loi de Hess :	50
6-2-Energie de liaison ou enthalpie de liaison	52
6-3-Energie réticulaire (cycle de Born Haber°)	53
6-4-Détermination expérimentale: cycle de Born Haber	53
6-5-Loi de Kirchhoff	54
6-6-Température de flamme et pression d'explosion	56
Chapitre 5 : 2eme principe de la thermodynamique	59
1-Introduction :	60
1-1-Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels	60
1-2-Enoncés du second principe de la thermodynamique	61
2-Notion d'entropie :	61
2-1-Expression générale du second principe de la thermodynamique	61
2-2-Conséquence du second principe :	62
3-Identité thermodynamique :	63

3-1-Variation d'entropie en fonction la de température T et de volume V	63
3-2-Variation d'entropie en fonction la de température T et de la pression P:	64
3-2-1-L'entropie des solides et des liquides :	64
3-2-2-L'entropie d'un gaz parfait	65
3-3-Calcul de la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et du volume V :	65
3-4-Calcul de la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et du la pression P.....	65
3-5-L'entropie d'un mélange de gaz parfaits.....	66
3-5-1-Première loi des mélanges :	66
3-6-L'entropie de changement d'état physique	67
3-7-Transformation adiabatique réversible:	67
3-8-Variation d'entropie du gaz parfait :	68
3-8-1-Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : loi de Laplace :	68
3-8-2-Calculs d'entropie lors de phénomènes irréversibles.....	68
4-Machine thermiques	69
4-1-Introduction :	69
4-2-Définition :	69
4-3-Application du cycle de Carnot : moteurs thermiques, machine frigorifique, le rendement thermique d'une machine	70
4-3-1-Cycle de Carnot :	71
4-3-2-Le rendement thermique d'une machine :	72
4-3-3-Efficacité d'une machine frigorifique :	73
4-3-4-Efficacité d'une pompe à chaleur :	73

Chapitre 6 –Troisièmes principe et entropie absolue.....	75
1-Enoncé du 3 ème principe, l'entropie absolue à zéro kelvin.....	76
2-L'entropie absolue molaire d'un corps pur S_{298}°	76
3-L'entropie absolue molaire standard à T kelvin	77
4-La variation d'entropie d'une réaction chimique ΔS_R	78
6-La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T . $\Delta S_R(T)$	79
Chapitre 7 : Energie et enthalpie libre-Critères d'évolution d'un système.....	81
1-Introduction	82
2-Energie et enthalpie libre	82
2-1-Enthalpie libre	82
2-2-L'énergie libre	83
2-3-L'enthalpie libre standard de formation	84
2-4-Enthalpie libre standard de réaction	84
2-5-Enthalpie libre molaire	86
2-5-1-Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression	86
3-Les équilibres chimiques.....	87
3-1-Lois d'action de masse	87
3-2-Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes.....	89
3-3-Relation entre K_p et K_c	90
3-4-Température d'inversion	91
3-5-Influence de la température sur les constantes d'équilibre relation de VANT'HOF.91	
3-5-1-Interprétation de la relation de VANT'HOF	91
3-5-2-Isochore de VANT'HOF	92
3-5-3-La forme intégrée de la loi de VANT'HOF	92

4-Lois de déplacement de l'équilibre	93
4-1-Principe de Le Chatelier	93
4-2-Facteurs d'équilibre.....	93
4-3-Influence de la température (T)	93
4-3-Influence de la pression	94
4-4-Effet de la composition	95
4-4-1-Influence de l'ajoute de constituants actif dans le système	95
4-4-1-1-Ajoute à T et V constants.....	96
4-4-1-2-Ajoute à T et P constants.....	96
4-4-2-Ajout d'un gaz inertes	97
5-Aspect complémentaire de l'étude des équilibres	97
5-1-Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α	97
5-2-Degré d'avancement d'une réaction chimique ξ	97
5-3-Le rendement d'une réaction chimique ρ	98
5-4-Variance d'un système en équilibre et règles des phases	98
Exercice.....	100
Corrigée	110
Références	128

Chapitre 1 : Généralités sur la Thermodynamique

Chapitre 1 : Généralités sur la Thermodynamique

1. Introduction :

La thermodynamique a pour objectif l'étude de l'échange d'énergie et de matière entre certaines parties de l'univers

2. -Definitions :

2-1-L'Univers :

Est l'ensemble de l'espace et de la matière accessible à notre connaissance. Nous privilégions parfois l'étude d'une partie de l'Univers, que nous appellerons système.

Le reste de l'Univers est l'extérieur du système.

Univers = système + milieu extérieur

2-2-Un système :

Il est délimité par une surface de séparation avec le reste de l'univers, appelée milieu extérieur. La partie de l'univers étudiée peut échanger matière et énergie avec le reste de l'Univers.

2-2-1-Un système isolé :

Un système isolé ne peut échanger ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur

2-2-2-Un système fermé :

Un système fermé est un système qui n'échange pas de matière, mais peut échanger de l'énergie.

2-2-3-Système ouvert :

Un système ouvert est un système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec le milieu extérieur

3. -Description d'un système thermodynamique :

3-1-Variables d'état fonction d'état :

3-1-1-Variables d'état :

L'état d'un système est décrit par des paramètres indépendants appelés les variables d'état : masse, température, pression, volume, nombre de moles etc

On appelle variables d'état indépendantes l'ensemble des n paramètres nécessaires et suffisants à la description du système. L'état macroscopique du système est donné si l'on fixe la valeur numérique des n variables d'états indépendants.

Les variables d'état a des grandeurs physiques assez facilement mesurables par des appareils de mesure.

3-1-1-1-Le volume :

C'est la mesure de l'espace euclidien occupé par le système étudié

3-1-1-2-Quantité de matière :

C'est une mesure du nombre de particules contenues dans le système.

3-1-1-3-La pression :

Cette grandeur est nécessaire pour caractériser les échanges d'énergies possibles entre sous-systèmes; ceux-ci étant, d'une part, la surface d'un solide et, d'autre part, un fluide (liquide ou gaz). La pression est une grandeur assez facilement mesurable au moyen d'un manomètre.

3-1-2-Fonction d'état :

On appelle équation d'état toute relation entre les variables d'état. Ceci veut dire que les variables définies pour rendre compte de l'état du système ne sont pas indépendantes puisque reliées par une équation. On ne saurait écrire des équations d'état pour un système en déséquilibre puisque, dans ce cas là, les variables d'état ne sont pas uniformes (c'est à dire ayant une valeur unique) sur tout le système.

Exemple :

Pour un gaz parfait $\Rightarrow PV = nRT$

3-1-3-Grandeurs intensives et extensives :

3-1-3-1-Grandeur intensive :

Est indépendante de la quantité de matière du système.

Exemple : la température et la pression.

3-1-3-2-Grandeur extensive

Est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système

Exemple

Volume, masse, énergie, charge électrique, nombre total de particules...)

3-1-4-Equation d'état des gaz parfaits

Le gaz parfait est un système thermodynamique idéal où l'on néglige les interactions entre particules. Pour un gaz parfait classique (où l'on néglige les effets quantiques),

L'équation d'état est $PV = nRT$

P : pression (Pa)

V: volume (m³)

n: nombre de moles

T : Température (K)

R=8.32L.atm/mol.K :la constante des gaz parfaits

4. -Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système :

Un système est en état d'équilibre si

- les variables d'état du système sont constantes (dans le temps) et uniformes dans toute partie homogène du système.
- la température du système est homogène (dans l'espace)
- les actions extérieures qui assurent les valeurs constantes des variables d'état sont uniques

- La première condition indique simplement qu'un système à l'équilibre est au repos et n'évolue plus. Elle inclut en particulier la condition d'équilibre mécanique (les variables d'état spatiales sont constantes : il n'y a pas de mouvement du système). Cela impose qu'un système à l'équilibre n'échange pas d'énergie mécanique avec l'extérieur, et n'est pas le siège de transferts internes d'énergie mécanique.

4-1-Transfert possibles entre le système et le milieu extérieur :

Travail et chaleur sont les deux types d'échange d'énergie possibles.

4-1-1-le travail :

Le travail est une quantité d'énergie échangée de façon ordonnée. Lorsqu'on comprime un gaz à l'aide d'un piston, les molécules du piston ont un mouvement collectif qui se superpose à leur agitation thermique. La contribution de ce mouvement ordonné à l'échange d'énergie est le travail.

Le travail reçu par un système à l'aide des variables d'état : $\delta W = -P_{ext} dV$

Pendant l'opération précédente, le volume occupé par le fluide passe de V_1 à V_2

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

La résolution de cette intégrale n'est possible que si l'on connaît la loi de variation de P_{ext} en fonction du volume V

- **Travail d'une transformation réversible :**

Equilibre mécanique entre le système et le milieu extérieur à chaque instant $P_{EXT} = P_{INT} = P$

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

On peut qualifier le travail d'échange d'énergie d'origine macroscopique car associé aux travaux des forces extérieures qui s'exercent sur la surface de contrôle qui délimite le système.

4-1-2-La chaleur :

Elle représente les échanges d'énergie d'origine microscopique. Transférée au système

Le transfert de chaleur est directement lié à la température, elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique :

Rayonnement (Soleil)

Conduction thermique

Convection

5. Transformations de l'état d'un système :

Dans une transformation, il y a variation d'au moins une variable d'état du système qui évolue d'un état initial à un état final. Sauf pour les systèmes fermés, isolés où il y a transformation spontanée du système vers un état d'équilibre si celui-ci n'était pas en état d'équilibre, la transformation se produit par l'action du milieu extérieur.

Pour que la transformation puisse être définie convenablement, il conviendra que les états initial et final soient des états d'équilibre.

5-1-Transformations de l'un gaz parfait :

Un gaz parfait est tel que ses molécules peuvent être considérées comme quasi ponctuelles et qu'il n'y a pas d'interaction à distance entre celles-ci autre que les actions de contact intervenant lors des chocs. On considèrera, de plus, que les chocs à plus de deux molécules sont hautement improbables. La distribution des vitesses de molécules suit la loi de Maxwell si le gaz parfait est à l'équilibre

5-1-1-Transformation isochore d'un gaz parfait :

Une transformation isochore si le volume occupé par le fluide est constant ($dV = 0$)

5-1-2-Transformation isobare d'un gaz parfait :

La pression du système (P) reste constante lors de la transformation

5-1-3-Transformation isotherme d'un gaz parfait :

Une transformation isotherme si la température T du système est constante

5-1-4-Transformation adiabatique d'un gaz parfait :

Une transformation adiabatique a lieu quand il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur : ($dQ = 0$)

5-1-5-Transformation quasi-statique

Si dans une transformation, le système reste, à chaque instant, très voisin d'un état d'équilibre, la transformation est dite quasi statique. A chaque instant, en première approximation, les variables d'état restent définies

Une transformation est dite quasi statique quand elle se déroule suffisamment lentement
Pour que le système puisse être décrit par une succession continue d'états d'équilibre

5-1-6-Transformation monorhème :

Les échanges de chaleur ont lieu avec un thermostat à température extérieure constante

5-1-7- Transformation ouverte :

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

5-1-8- Transformation cyclique :

Si état initial et état final sont identiques, la transformation est appelée cycle.

5-1-9- Transformations réversibles et irréversibles

- **Réversibilité :**

Une transformation d'un système d'un état A vers un état B est dite réversible si :

- elle est renversible : on peut revenir de l'état final B à l'état initial A en parcourant les mêmes états intermédiaires en sens inverse, en modifiant uniquement les conditions extérieures au système, mais sans changer qualitativement la structure physique de ces conditions
- elle est quasi-statique : elle peut être définie comme une suite continue d'états d'équilibre

- **Irréversible :**

Se traduit par une brusque rupture d'un état d'équilibre initial. Il n'est alors pas possible de définir la température T et la pression P du système à chaque instant. On ne connaît précisément que leurs valeurs dans l'état initial et final.

D'une façon générale, on peut dire que lorsqu'une transformation est irréversible, c'est que le système qui la subit est le siège de sources d'irréversibilités:

- Frottements solides
- Frottements visqueux (qui disparaissent dans une transformation quasi-statique)
- Transfert de chaleur
- Transfert de matière (diffusion)

5-2-Transformations physiques ou transformations de changement d'état :

La matière qui nous entoure est constituée d'atomes, de molécules et d'ions, les trois états les plus communs de la matière sont l'état solide, l'état liquide, l'état gazeux.

Les changements d'états sont des transformations physiques de la matière en fonction de la température et de la pression à laquelle cette matière est soumise.

Les différents états de la matière dépendent de la façon dont les molécules s'agencent les unes par rapport aux autres, par exemple pour l'eau à l'état solide les molécules sont ordonnées et compactes, à l'état liquide les molécules sont désordonnées et agitées, à l'état gazeux les molécules sont désordonnées, espacées et très agitées.

- **Liquéfaction** : Phénomène physique de changement d'état de la matière qui passe d'un état gazeux à un état liquide.
- **Solidification** : C'est la transformation d'un liquide à l'état solide.
- **Fusion** : C'est le passage d'un corps de l'état solide vers l'état liquide.
- **Vaporisation** : Passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux, peut prendre la forme d'une évaporation ou d'une ébullition.
- **Sublimation** : C'est le passage d'un corps de l'état solide à l'état gazeux, sans passer par l'état liquide

6. Rappel des lois des gaz parfaits :

6-1- loi de Boyle-Mariotte : $T = \text{Constante}$

La loi de Boyle-Mariotte indique que si la température d'un gaz est constante, alors le produit de sa pression (P) par son volume (V) est une constante ; cette loi peut se résumer par la relation suivante $\Rightarrow PV = \text{Constante}$ à $T = \text{Constante}$

6-2-Loi de Gay-Lussac : $V = \text{Constant}$

Pour un volume fixe la pression du gaz est proportionnelle à la température de ce gaz
 $\frac{P}{T} = \text{Constant}$ à $V = \text{Constant}$

6-3-Loi de Charles : ($P = \text{Constante}$)

À pression constante, le volume d'une quantité déterminée de gaz est proportionnel à la température
 $\frac{V}{T} = \text{Constant}$ à $P = \text{Constante}$

6-4-Loi de Dalton :

La loi de Dalton régit la pression de chaque constituant d'un mélange gazeux.

La pression individuelle exercée par chacun des gaz d'un contenant est appelée pression partielle. Notée (P_i)

La pression partielle stipule que, à une température donnée, la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles exercées par chacun des gaz composant le mélange. $P_T = \sum P_i$

La loi des pressions partielles de Dalton peut aussi être exprimée en fonction de la fraction molaire d'un gaz du mélange.

La fraction molaire d'un gaz, notée x_i , est égale au nombre de moles de ce gaz divisé par le nombre total de moles de gaz du mélange : $x_i = \frac{n_i}{n_t}$

La loi de Dalton permet d'exprimer la pression partielle du gaz 1 dans le mélange, en fonction de sa fraction molaire, selon la relation suivante : $P_i = x_i P_T$

Exemple

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

Calculer

- Les fractions molaires
- La pression partielle de chaque gaz
- Le volume total

❖ Les fractions molaires :

$$n_{H_2} = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = 0,1 \text{ mol} ; n_{N_2} = \frac{m(N_2)}{M(N_2)} = 0,0075 \text{ mol} ; n_{NH_3} = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = 0,03 \text{ mol}$$

$$n_T = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3} = 0,1375 \text{ mol}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \Rightarrow x_{H_2} = 0,727 ; x_{N_2} = 0,054 ; x_{NH_3} = 0,218$$

❖ La pression partielle de chaque gaz

$$P_i = x_i P_T \Rightarrow P_T = 1 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = x_{H_2} P_T = 0,727 \text{ atm} ; P_{N_2} = 0,054 \text{ atm} ; P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm}$$

- Le volume total $\Rightarrow PV = \sum n_i RT \Rightarrow P = \frac{\sum n_i RT}{V} = 3,38 \text{ litres.}$

Chapitre 2 : Température, Chaleur, Calorimètre et le travail

Chapitre 2 : Température, Chaleur, Calorimètre et le travail

1-Notion de température

1-1- Définition :

La température T d'un corps est une mesure de l'agitation thermique des particules qui le constituent : plus l'agitation thermique est importante, plus la température du corps est élevée.

La température est un paramètre intensif important, elle permet de décrire l'état d'un système macroscopique. Sa définition est associée au principe zéro de la thermodynamique.

1-2-Principe zéro de la thermodynamique:

«Deux systèmes qui sont en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux»

Les systèmes qui sont deux à deux en équilibre constituent des classes d'équivalence, caractérisées par une classification commune: la température

1-3-Le thermomètre :

Instrument servant à évaluer des températures, notamment au moyen de la dilatation ou de la contraction d'une substance généralement liquide ou gazeuse dans un tube gradué

1-4-Echelle de température

La mesure de la température s'est historiquement faite à l'aide de thermomètres à liquide. ils utilisent le fait que le volume molaire d'un liquide dépend de la température. On enferme une masse donnée d'un liquide dans un tube muni d'un réservoir à sa base. Lorsque la température augmente, le volume du liquide augmente et le niveau de liquide dans le tube monte. Sous réserve d'avoir gradué le tube, le niveau atteint par le liquide donne une mesure de la température

1-4-1- Echelle centésimales

On choisit une fonction thermométrique f affine de la grandeur thermométrique x :

$$\theta(x) = Ax + B$$

Telle que la température θ prenne des valeurs fixées pour deux points particuliers, appelé points fixes (étalonnage)

Il existe différentes échelles centésimales suivant les points fixes utilisés

1-4-2 Échelle Celsius

Celsius a choisi de repérer le niveau atteint par le liquide lorsque le thermomètre est au contact de glace en fusion, donc à la température de fusion de l'eau, et a posé cette température égale à 0°C il a fait de même avec de l'eau en ébullition et a posé cette température égale à 100 °C. ces deux hauteurs particulières repérées, il a divisé l'intervalle en 100 unités équidistantes thermomètre est au contact de glace en fusion ,donc la température

1-4-3- Echelle absolue de température :

La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules, lorsque celles-ci sont au repos, la température doit être nulle. C'est le zéro absolu de température.

On définit la température absolue à partir du zéro absolu, l'unité est le kelvin K on choisit qu'une variation de 1K corresponde à une variation de 1°C

Les échelles de température absolue et Celsius sont décalées :

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

2- notion de chaleur ou quantité de chaleur Q

La chaleur est la mesure d'un changement d'énergie interne d'un système thermodynamique, lorsqu'aucun travail n'est effectué la chaleur est représentée par la lettre Q, est mesurée en joules (J)

Lorsque l'on transfère de la chaleur à un système, on modifie son énergie interne. Ce changement peut modifier soit l'énergie cinétique des molécules, soit leur énergie potentielle Ou les deux à la fois. Un transfert de chaleur s'accompagne parfois d'un changement de phase, provoque une hausse de la température d'un corps sans en changer la phase la deuxième accompagne un changement de phase sans en changer la température

2-1- Chaleur sensible :

La chaleur sensible Q transférée à un corps, ou d'un corps, provoque un changement de température d'une valeur initiale, T_{in} , à une valeur finale, T_{fin} Ainsi,

$$Q = mc\Delta T = mc(T_{fin} - T_{in})$$

Où :

m est la masse du corps en kg,

c : la capacité calorifique spécifique de la matière dont le corps est composée

ΔT : la variation de température causée par le transfert de chaleur.

Convention de signe

$Q > 0$ si le corps gagne de l'énergie,

$Q < 0$ si le corps perd dans le transfert de chaleur.

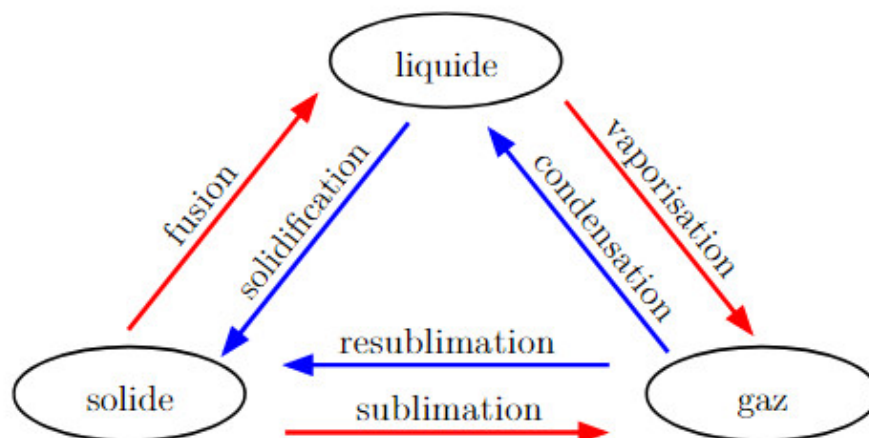
2-2- La chaleur latente spécifique (L)

La chaleur latente spécifique (L) représente l'énergie requise pour faire changer d'état un kilogramme d'une substance donnée à température constante. La chaleur reçue par m (kg) d'une substance qui s'évapore ou qui se liquéfie est :

$$Q = mL$$

m : masse d'un corps (kg)

L : chaleur latente (j /kg)



Où L_S, L_{sub}, L_{vap} , ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une solidification sublimation, vaporisation ou fusion.

$$L_S, L_{sub}, L_{vap}, L_f$$

$$L_S = -L_f, L_{vap} = -L_{cond}, L_{sub} = -L_{reub},$$

2-3- La capacité calorifique :

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un degré la température d'une substance

2-4-Les différents types de capacité calorifique thermique :

2-4-1- La capacité calorifique spécifique (ou massique) :

La capacité calorifique massique c'est la quantité de chaleur, exprimée en kilojoules, que l'on doit communiquer ou prendre à un kilogramme d'une substance donnée pour que sa température monte ou descende de 1 °C. On la mesure en J/kg °C. Le qualificatif spécifique signifie que cette grandeur est définie relativement à un kilogramme de matière.

2-4-2-Capacité calorifique thermique molaire :

La capacité thermique molaire est la quantité d'énergie apportée par échange thermique (chaleur) pour élever d'une unité la température d'une mole d'une substance.

Dans le Système international l'unité est donc $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant soit respectivement C_p et C_v

Capacités calorifiques

Expérimentalement, on montre qu'un corps pur homogène qui subit une variation de température ΔT , sans changer de phase, perd ou reçoit une quantité de chaleur proportionnelle à sa masse m (ou à son nombre de moles n) et à la variation de température :

Pour une transformation à pression constante :

$$Q_p = mc_p \Delta T = nC_p \Delta T$$

c_p est la capacité calorifique massique à pression constante, exprimée en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

C_p est la capacité calorifique molaire à pression constante, exprimée en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour une transformation à volume constant :

$$Q_p = mc_v\Delta T = nC_v\Delta T$$

c_v est la capacité calorifique massique à volume constant ;

C_v la capacité calorifique molaire à volume constant. Leurs unités sont les mêmes que celles des capacités calorifiques à pression constante.

Les capacités calorifiques massiques ou molaires désignent les quantités de chaleur nécessaires à apporter à un kilogramme ou une mole d'un corps pur à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de 1 K

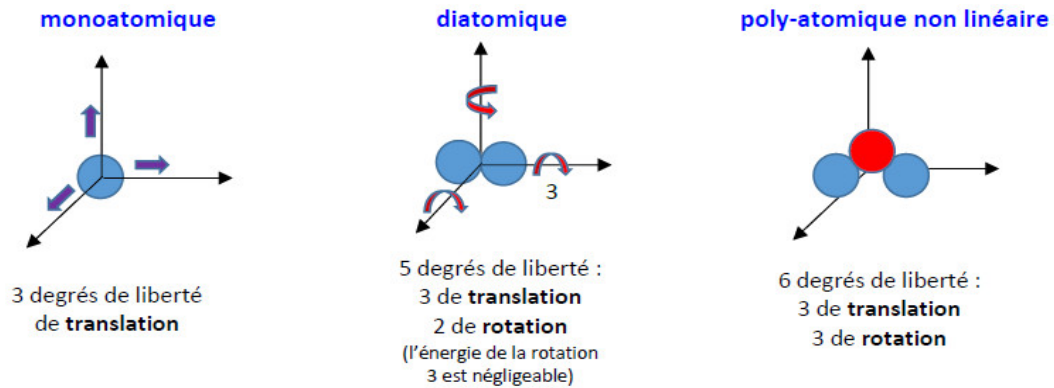
2-4-3- Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits

Théorème d'équipartition de l'énergie :

Depuis les travaux de Maxwell et Boltzmann au XIX^e siècle, la température est susceptible d'une définition microscopique : elle est une mesure de l'agitation thermique des constituants « atomiques » de la matière, indépendante de la nature chimique de ces constituants. Plus précisément, pour un corps maintenu à la température T , l'énergie cinétique moyenne associée à chaque degré de liberté de ces constituants est égale à $(1/2) K_B T$ (théorème dit d'équipartition de l'énergie), où K_B est une des constantes fondamentales de la physique, appelée constante de Boltzmann. Le point essentiel est qu'au niveau microscopique la grandeur susceptible d'une interprétation physique est, non pas la température T elle-même, mais le produit $K_B \cdot T$.

Constante de Boltzmann: $K_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$

Degrés de liberté moléculaires



Chaleur massique et chaleur molaire des gaz parfaits

On peut passer de la température T à la température T pour une quantité de gaz donnée de diverses manières. Par exemple par compression adiabatique, donc sans fournir de chaleur.

On définit :

Q_V la chaleur d'échauffement à volume constant

Q_P la chaleur d'échauffement à pression constante

et de la même manière :

c_v la chaleur massique à volume constant

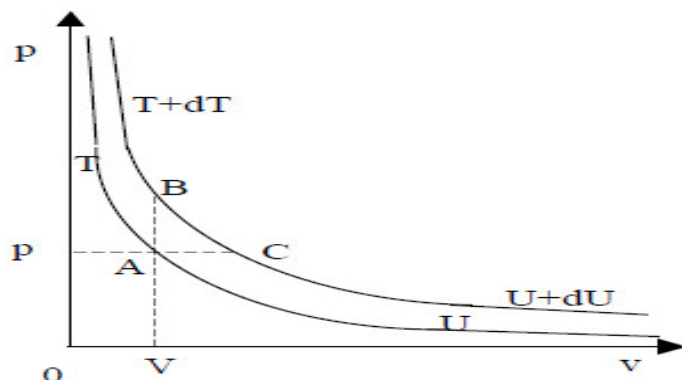
c_p la chaleur massique à pression constante Les unités sont : $\text{kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Si M est la masse molaire d'un gaz parfait, on définit :

La chaleur molaire à volume constant : $C_V = M c_V$

La chaleur molaire à pression constante : $C_P = M c_P$

2-4-4--Relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait (Relation de Mayer)



Si on choisit le chemin AB à volume constant pour aller de l'isotherme T à l'isotherme $dT+T$, on obtient $dU = dQ_V = C_V dT$

Si on choisit le chemin AC à pression constante, on obtient : on fournit du travail

$dW = -PdV$ et de la chaleur dQ_V On a donc deux façons de calculer Du

$dU = dQ_V = C_V dT$ à volume constante.

$dU = dQ_P + dQ_P = -PdV + C_P dT$ à pression constante

En égalant ces deux termes : $C_V dT = -PdV + C_P dT$

D'où : $PdV = (C_P - C_V)dT$ pour un gaz parfait : $PV = RT$

En écrivant : $PdV + VdP = RdT$, P étant constante $dP = 0$

On obtient $PdV = RdT$

Finalement : $RdT = (C_P - C_V)dT$

$$R = (C_P - C_V)$$

On pose : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ La relation de Mayer peut s'écrire aussi $R = (C_P - C_V)$

Pour les gaz parfaits (GP) :

- monoatomiques : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$; ($C_P = 5 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $C_V = 3 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- diatomiques : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$; ($C_P = 7 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $C_V = 5 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- polyatomiques : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{8}{6}$; ($C_P = 8 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $C_V = 6 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

3- Calorimétrie :

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

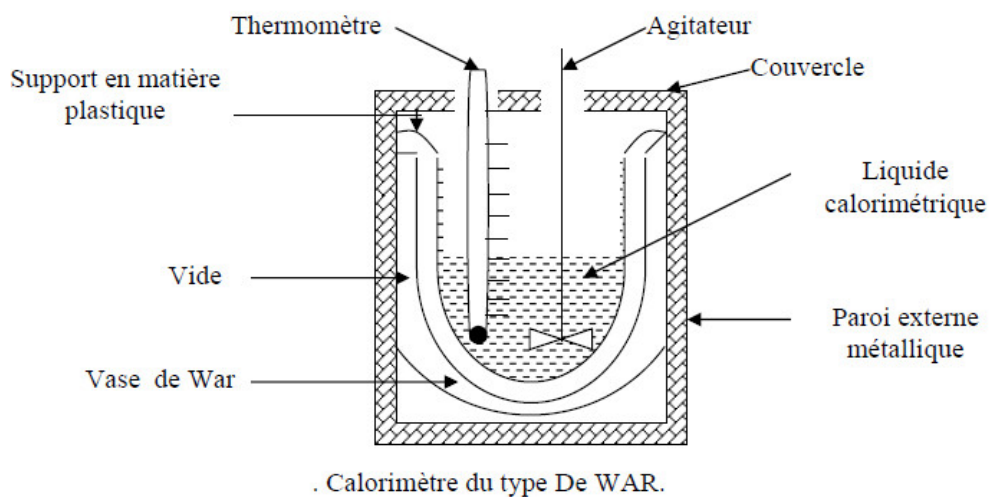
De ces variations de température, on peut déduire les chaleurs de réaction associées à la transformation.

3-1- Calorimètre :

Un calorimètre est un système isolé adiabatique, à l'intérieur duquel, les transformations effectuées s'accompagneront donc d'un bilan thermique nul

Pratiquement, un calorimètre est un récipient dont les parois de verre argentées sont doubles on a soigneusement fait le vide entre les deux parois de verre avant de souder l'orifice par on faisait le vide

L'absence de matière (donc le vide) empêchant la conduction de la chaleur, les pertes thermiques à travers les parois sont très faibles un bouchon de liège limite les pertes thermiques par le haut du calorimètre au laboratoire les calorimètres sont appelés « vase Dewar » du nom du scientifique qui les a conçus



3-1-1-Principes.

3-1-1-1-Égalité des échanges de chaleur.

Si l'on place dans une enceinte deux corps A et B de températures différentes, ils évoluent vers un équilibre thermique et la quantité de chaleur reçue par l'un est égale à la quantité de chaleur cédée par l'autre.

3-1-1-2-Transformations inverses.

La quantité de chaleur fournie à un système lors d'une transformation est égale à celle qu'il restitue lors de la transformation inverse.

3-1-2-Les méthodes :

3-1-2-1 - Méthode des mélanges :

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

- Q : peut-elle même être due à la variation de température d'un autre corps (m_o , C_o , T_o). Dans l'état final, l'ensemble ($M + m$) est en équilibre thermique à la température T_f .
- On notera que si les corps en présence sont placés dans un calorimètre, celui-ci verra aussi sa température varier. D'où la nécessaire prise en compte de sa capacité calorifique appelée aussi valeur en eau ou équivalent en eau et généralement exprimée en gramme.

3-1-2-2- Méthode des changements d'état :

$$Q = mL$$

La quantité de chaleur à mesurer fait changer l'état d'une masse donnée m d'un corps

Le fait que le bilan thermique soit nul, c'est-à-dire que $\Delta H = \Delta U = 0$ au cours de la transformation ne signifie nullement que ces transformations seront isothermes mais que l'intégralité de la chaleur mise en jeu servira à modifier la température du système

Ainsi, pour une transformation exothermique, (qui dégage de la chaleur), il y aura augmentation de la température du système.

3-1-3-Capacité thermique – Valeur en eau :

Le produit (mc) s'appelle la capacité thermique C d'un corps :

$$C = mc$$

Unité de C : J.K⁻¹.

L'équivalent en eau (ou valeur en eau) d'un système est la masse d'eau μ échangeant la même quantité de chaleur avec l'extérieur quand il subit la même variation de température :

$$mcT = \mu c_e T$$

3-1-4-Chaleur Latente :

Si on a notre système qui échange de la chaleur avec l'extérieur, sa température peut rester constante : la chaleur sert à autre chose, par exemple à le faire changer d'état. La chaleur mise en jeu s'appelle alors chaleur latente.

La chaleur latente est la chaleur échangée avec l'extérieur au cours d'un changement d'état du système. On la note L.

$$Q = mL \Rightarrow L : \text{s'exprime en J.kg}^{-1}$$

Exemple

Calculer la température finale de l'eau liquide lorsque on mélange de façon adiabatique une mole de glace à -15°C avec 4 moles d'eau à 25°C

Données :

$$C_{P(\text{glace})} = 37,62 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; C_{P(\text{eau})} = 75,24 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; L_f = 6,05 \text{ KJ/mol}$$

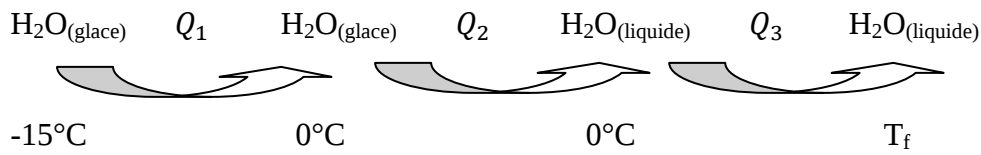
Corriger

Pour un corps pur homogène qui subit une variation de température ΔT , sans changer de phase, Pour une transformation à pression constante :

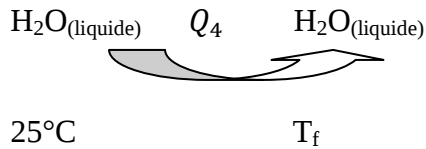
$$Q_P = mc_p \Delta T = nC_P \Delta T$$

Pour un corps pur homogène qui subit un changement de phase sans variation de température $Q = nL$

Pour le morceau de glace



Pour l'eau



On a :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

$$n_1 C_{P(\text{glace})} (0 - (-15)) + n_1 L_f + n_1 C_P (T_f - 0) + n_2 C_{P(\text{eau})} (25 - T_f) = 0$$

$$T_f = 2,4^\circ\text{C}$$

4- Le travail :

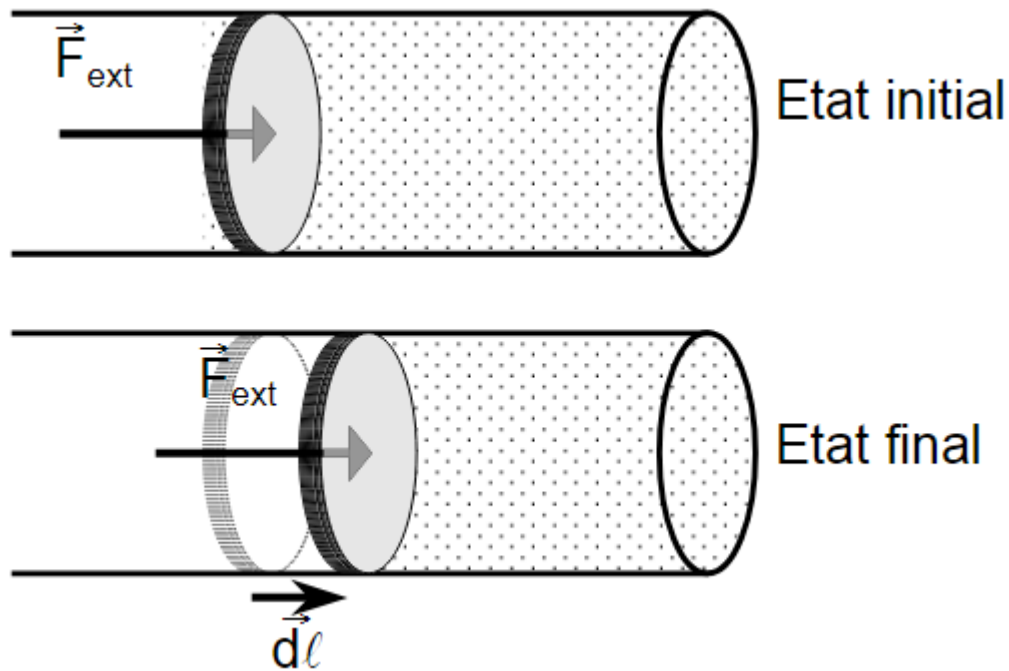
Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement extérieur sous deux formes:

- -travail,
- -chaleur.

4-1- Expression générale du travail des forces de pression :

Lorsqu'une force extérieure est appliquée au système et que son point d'application se déplace dl , le travail élémentaire δW fourni au système est: $\delta W = F_{\text{ext}}.dl$

Exemple:



Compression d'un gaz dans un piston

$$\delta W = F_{ext}.dl = P_{ext}.S.dl \quad (P = \frac{F}{S} \Rightarrow F = PS)$$

$$\delta W = F_{ext}.dV \text{ Compression: } \delta W > 0 \text{ car } dV < 0$$

$$\text{Détente: } \delta W < 0 \text{ car } dV > 0$$

4-2- Travail réversible $W_{rév}$:

Une transformation réversible est une transformation qui s'inverse lors d'un changement infinitésimal d'une variable. C'est clairement une transformation idéalisée que l'on ne peut pas réaliser. Une transformation réversible est caractérisée par le fait que toutes les variables d'état sont définies à tout instant et que le système est à l'équilibre avec l'extérieur (thermique, mécanique, etc.)

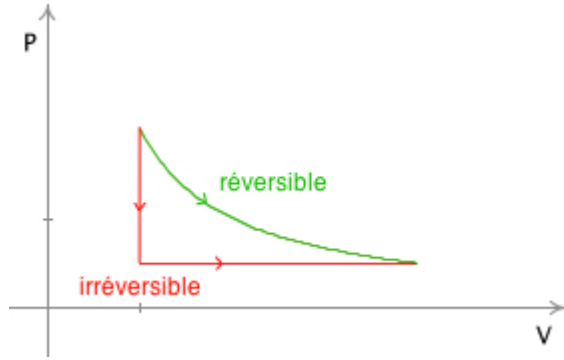
$$\text{A chaque instant nous avons } P_{ext} = P, \text{ alors: } W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Les transformations réversibles ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'état d'équilibres.

4-3- travail irréversible W_{irr} :

Ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre. $P_{ext} = P_{final}$

$$\text{alors: } W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{final} \Delta V$$



4-4- Application de calcul du travail pour les différentes transformations :

4-4-1-Transformation isobare : ($P = \text{Constante}$)

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$$

4-4-2-Transformation isochore : ($V = \text{Constant}$ donc $dV = 0$)

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

4-4-3-Transformation isotherme : ($T = \text{Constante}$) :

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Pour un gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln(V_2 - V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On a $P_1 V_1 = nRT$; $P_2 V_2 = nRT \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Exemple :

Démontrer le travail mise en jeu de façon réversible et irréversible :

- a) Lorsque deux litres de gaz parfait maintenu à 25 °C et sous 5 atmosphères se détendent de manière isotherme pour occuper un volume de 10 Litres
- b) Lorsque ce gaz est ramené à son état initial à même température

Correction :

On a :

$$ETAT (1) \begin{cases} P_1 = 5atm \\ V_1 = 2l \\ T_1 = 298K \end{cases} \Rightarrow ETAT (2) \begin{cases} P_2 = ? \\ V_2 = 10l \\ T_2 = T_1 = 298K \end{cases} \Rightarrow isotherme \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 1atm$$

$$\text{Transformation réversible} \Rightarrow P_{ext} = P_{gaz} = P = \frac{nRT}{V}$$

$$a) W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 5.1,013.10^5.2.10^{-3} \cdot \ln \frac{2}{10} = -1630,36j$$

$$b) W_{2 \rightarrow 1} = - \int_2^1 P_{ext} dV = - \int_{V_2}^{V_1} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT (\ln V_1 - \ln V_2) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{2 \rightarrow 1} = 5.1,013.10^5.2.10^{-3} \cdot \ln \frac{10}{2} = 1630,36j$$

$$\text{Transformation irréversible} \Rightarrow P_{ext} = P_f$$

$$a) P_{ext} = P_f = P_2$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P_{ext} dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1) = -1.1,013.10^5.8.10^{-3}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -810,4j$$

$$b) P_{ext} = P_f = P_1$$

$$\bullet W_{2 \rightarrow 1} = - \int_2^1 P_{ext} dV = -P_1 \int_{V_2}^{V_1} dV = -P_1 (V_1 - V_2) = 5.1,013.10^5.8.10^{-3}$$

$$W_{2 \rightarrow 1} = 4052j$$

Chapitre 3 : Premier principe de la thermodynamique

Chapitre 3 : Premier principe de la thermodynamique

3-1-Equivalence entre chaleur et travail :

Principe d'équivalence

Les travaux de J. Joule au siècle dernier ont été déterminants. Dans un calorimètre (récipient contenant de l'eau dont les parois peuvent être parfaitement isolées d'un point de vue thermique), Joule, dans un premier temps, élevait la température par échange d'énergie sous forme de travail (W était fourni au calorimètre et compté positivement), dans un deuxième temps, il ramenait le calorimètre à son état initial en le refroidissant par échange de chaleur avec l'extérieur (la chaleur Q était perdue par le calorimètre et compté négativement). Les mesures de Joule, sur ce cas expérimental, montrèrent que $W + Q = 0$

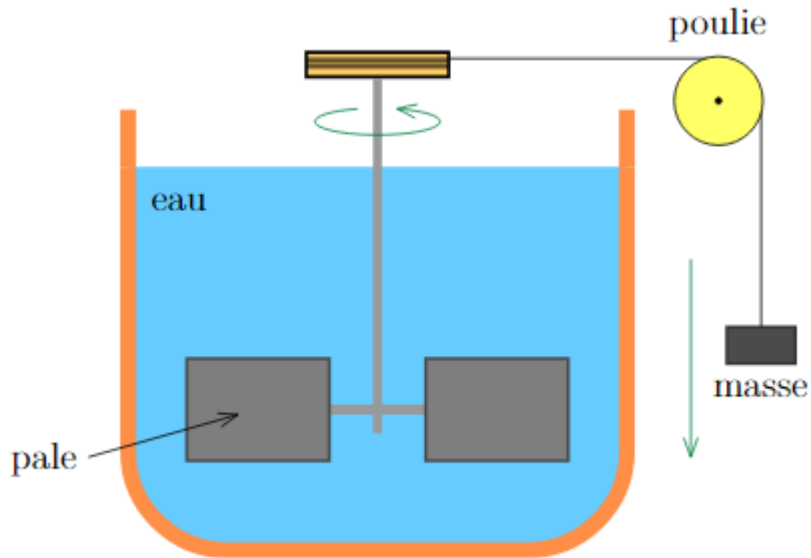
Ce résultat suppose que travail et chaleur soient comptés dans une même unité. En fait, avant Joule, les quantités de chaleur étaient comptées en calories, la calorie étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1g d'eau de 14,5 à 15,5 °C sous la pression atmosphérique normale.

Les expériences de Joule établissent un rapport entre l'unité travail (appelé actuellement Joule) et l'unité chaleur compris entre 4,1855 et 4,1860.

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ joules}$$

Le résultat $W + Q = 0$ généralisé à tout système constitue

Le principe d'équivalence « Lorsqu'un système fermé subit un cycle de transformations qui le ramène à son état initial, la somme du travail W et de la chaleur Q échangés est nulle. »



Principe de l'expérience de Joule

3-2-Enoncé du premier principe :

Le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie lorsqu'un système échange de l'énergie avec le milieu extérieur.

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie. Il stipule que la quantité d'énergie dans l'Univers est constante. On peut l'énoncer comme suit :

« L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite »

3-3-Expression générale du premier principe :

Lorsqu'un travail W est effectué sur un système et qu'une quantité de chaleur Q est reçue par le système, la variation ΔU de son énergie interne est donnée par : $\Delta U = W + Q$

L'énergie interne U est une fonction d'état alors que le travail W et la chaleur Q ne le sont pas. La quantité de chaleur et le travail échangés dépendront du chemin suivi pour passer d'un état initial à un état final du système.

3-4-Définition de l'énergie interne U:

Pour tout système, il est possible de définir une grandeur extensive, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée U.

Le premier principe postule que la variation d'énergie interne U d'un système au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système :

$$\Delta U = U_{final} - U_{initial}$$

est indépendante des transformations qui amènent le système de l'état initial à l'état final. est égale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W échangées entre le système et le milieu extérieur, soit :

$$\Delta U = U_{final} - U_{initial} = W + Q$$

L'énergie interne U est une fonction d'état dépend de l'état initial à un état final du système.

L'énergie interne, le travail et la chaleur sont exprimés généralement en Joule (J) qui est l'unité standard internationale.

Compte tenu de ce que nous savons sur la structure de la matière, de l'énergie cinétique qui ne fait appel qu'à l'aspect macroscopique du système et de l'énergie potentielle qui est le résultat d'interactions avec d'autres systèmes macroscopiques, l'énergie interne est une notion simple qui comprend :

- l'énergie cinétique " microscopique " des particules constituant le système dans un référentiel où les particules sont globalement au repos
- l'énergie des interactions entre particules
- l'énergie de liaison des molécules (énergie chimique)
- l'énergie de liaison des constituants de l'atome (énergie atomique ou nucléaire).

Une propriété importante de l'énergie interne découle de ce propos : l'énergie interne a un caractère additif.

3-5-Expression différentielle du premier principe :

Il est souvent commode de disposer de la forme différentielle du premier principe en vue de son application aux transformations infinitésimales. On écrit dans ce cas :

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

dU est la variation élémentaire d'une fonction: mathématiquement, c'est une différentielle totale exacte,

Où δQ désigne la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système pendant le temps dt , et δW le travail correspondant fourni au milieu extérieur.

3-6-Calcul de la variation de l'énergie ΔU :

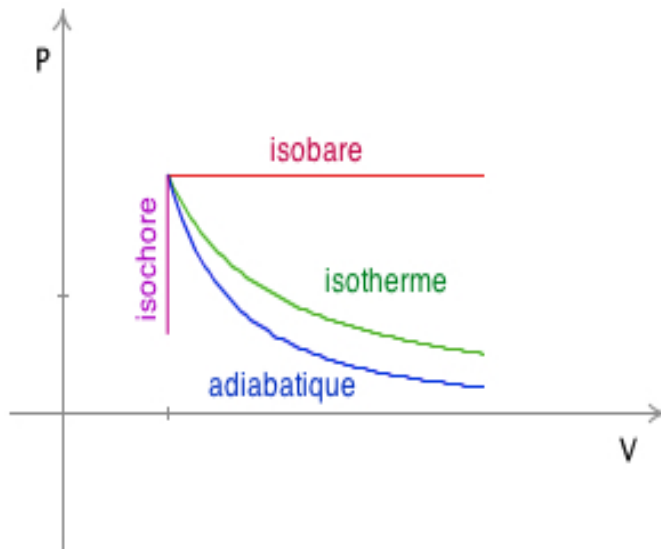
3-6-1-Transformation isochore :

On peut aussi s'arranger pour avoir $dV = 0 \Rightarrow dW = 0$.

Par exemple, si la transformation ne fait intervenir que le travail des forces pressantes et si le volume occupé par le fluide est constant ($dV = 0$), on aura :

$$\Delta U = Q_v$$

Si la transformation est isochore, le système n'échange donc de l'énergie que sous forme de chaleur. En notant Q_v , la quantité de chaleur échangée dans une transformation à volume constant, le premier principe s'écrit alors : $\Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$



3-6-2-Transformation isobare :

$$P = \text{Cste} \Rightarrow \begin{cases} W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - P \int_{V_1}^{V_2} dV = - P \cdot (V_2 - V_1) \\ Q = Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T \end{cases}$$

$$\Delta U = W + Q_P \Rightarrow U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q_P \Rightarrow Q_P = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

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

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

3-6-3-Relation entre Q_V et Q_P :

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

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q_P = Q_V + P(V_2 - V_1)$$

3-6-4-Pour un gaz parfait :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT$$

$$\text{Soit: } Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

n_1 : Nombre de moles du gaz avant réaction.

n_2 : Nombre de moles du gaz après réaction.

$n = 0$: Pour liquide.

Δn : Variation du nombre de mole de gaz

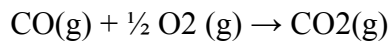
3-6-5-Pour les réactions chimiques :

Réaction chimique en milieu hétérogène V_{sol} ou V_{liq} est négligeable devant le volume des gaz.
Alors la relation précédente est applicable qu'en phase gazeuse.

Exemple :

Écrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone. Calculer ΔU .

Donnée : $Q_p(298K) = -565.68kJ$ à 298K



$$\Delta U = Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta n_{\text{gaz}} = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta U = -565,68 \cdot 10^3 - \left(\frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 298\right) = -563,48Kj$$

3-6-6-Travail adiabatique réversible Wrev Equation de la Laplace

Une transformation réversible où tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre ils obéissent tous à la loi des gaz parfaits.

Transformation adiabatique $\Rightarrow$ transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur $\Rightarrow \delta Q = 0$

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow dU - \delta W = 0$$

$$\begin{cases} \delta W = -PdV \\ dU = nC_V dT \end{cases} \Rightarrow nC_V dT - PdV = 0 \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{On à : } PV = nRT \Rightarrow d(PV) = d(nRT) \Rightarrow PdV + VdP = nRdT \dots\dots\dots(2)$$

Entre (1) et (2)

$$nC_V(PdV + VdP) = -nRPdV \Rightarrow (C_V - R)PdV + C_VVdP = 0 \quad (C_p - C_V) = R$$

$$\Rightarrow C_P P dV + C_V V dP = 0 \Rightarrow C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P} = 0 \quad \left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} \right)$$

$$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow \gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = Cte \Rightarrow \gamma \ln V^\gamma + \ln P = Cte$$

$$\ln P V^\gamma = Cte \Rightarrow P V^\gamma = Cte \text{ (loi de Laplace)}$$

D'autres relations :

$$\begin{cases} P V^\gamma = Cte \\ P V = nRT \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P^{1-\gamma} T^\gamma = Cte \\ T V^{\gamma-1} = Cte \end{cases}$$

Calcul du travail :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P dV = - \int_A^B K V^{-\gamma} dV = -K \int_A^B V^{-\gamma} dV \quad (P V^\gamma = K)$$

$$W_{A \rightarrow B} = -K \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_A^B = \frac{K}{\gamma-1} (K V_B^{1-\gamma} - K V_A^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} (K V_B V_B^{-\gamma} - K V_A V_A^{-\gamma})$$

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\gamma-1} (P_B V_B - P_A V_A)$$

$$P V^\gamma = K \Rightarrow P = K V^{-\gamma}$$

mais $P V = nRT$ Donc :

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_A)$$

Pour un gaz parfait : $\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_B - T_A)$

$$\text{On savait déjà : } \begin{cases} (C_P - C_V) = R \\ \gamma = \frac{C_P}{C_V} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{R}{C_V} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{C_V} \\ C_V = \frac{R}{\gamma-1} \end{cases}$$

3-6-7-Travail adiabatique irréversible Wirrév

$$Q=0 \Rightarrow \Delta U = W = n \cdot C_V \cdot (T_B - T_A)$$

L'état final n'est pas le même que dans le cas réversible

3-7-Notion enthalpie

3-7-1-La fonction d'enthalpie :

Une réaction à lieu à pression constante si elle est réalisée sous une pression extérieure constante, dans ce cas, la chaleur échangée est une chaleur à pression constante Q_P

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P dV = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_P = -P(V_2 - V_1) + Q_P \Rightarrow Q_P = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

On définit une nouvelle fonction d'état H ou l'enthalpie : $H = U + P V$

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

L'enthalpie, notée H, est la mesure de l'énergie du système qui peut être dégagée sous forme de chaleur. (Enthalpie = quantité de chaleur libérable par un système).

Cette variation est indépendante du chemin suivi $\Rightarrow$ l'enthalpie est une fonction d'état.

Convention de signe

$\Delta H > 0$: réaction endothermique

$\Delta H < 0$: réaction exothermique

$\Delta H = 0$: réaction athermique

3-7-2-Expression différentielle de l'enthalpie

$$P = \text{Cste} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow \delta W = -P_{ext} dV$$

$$dU = \delta W + \delta Q_P \Rightarrow \delta Q_P = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

$$\delta Q_P = d(U + PV) = dH = nC_P dT$$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température

3-7-3-Variation de l'enthalpie des gaz parfaits :

3-7-3-1-Transformation isochore

$$V = \text{Cste} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \begin{cases} W = 0 \\ \Delta H = nc_P \Delta T \\ Q = Q_V = \Delta U = nc_V \Delta T \\ \Delta U = nc_V \Delta T \end{cases}$$

3-7-3-2-Transformation isobare

$$P = \text{Cste} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow \begin{cases} W = -P \Delta V \\ \Delta H = nc_P \Delta T \\ Q = Q_P = \Delta H = nc_P \Delta T \\ \Delta U = nc_V \Delta T \end{cases}$$

3-7-3-3-Transformation isotherme

$$T = Cste \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \begin{cases} W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = n. R. T. \ln \frac{V_1}{V_2} = n. R. T. \ln \frac{P_2}{P_1} \\ \Delta H = n c_p \Delta T = 0 \\ Q = -W \\ \Delta U = n c_v \Delta T = 0 \end{cases}$$

Exemple

Une masse de 29 g d'air est portée de 25°C à 100°C

Calculer la quantité de chaleur reçue par le système dans les cas suivants :

- Lorsque la transformation est isochore
- Lorsque la transformation est isobare on donne $C_p = 29,20 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et masse de l'air = 29g/mol

Corriger : On a : $C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$ et $n = \frac{m}{M} = 1 \text{ mol}$

a) transformation isochore $\Rightarrow V = Cste \Rightarrow Q = Q_v$

$$Q_v = \Delta U = n c_v (T_f - T_i) = n (C_p - R) = 1(29,20 - 8,31)(373 - 298) = 1566,75 \text{ J}$$

b) transformation isobare $\Rightarrow P = Cste \Rightarrow Q = Q_p = \Delta H$

$$Q = Q_p = \Delta H = n c_p \Delta T = 1 \cdot 29,20 \cdot (373 - 298) = 2190 \text{ J}$$

Chapitre 4 : Application du premier principe de la Thermodynamique à la thermochimie

Chapitre 4 : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

La thermochimie est le domaine de la chimie qui étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les réactions chimiques, les énergies mises en jeu sont la chaleur et le travail des forces de pression

1-Chaleur de réaction : Q_R , Q_P , Q_V :

1-1-Chaleur de réaction isotherme Q_R :

La chaleur de réaction Q_R est la quantité de chaleur reçue ou cédée par un système au cours d'un avancement de la réaction à une température T

1-2-Chaleur de réaction à pression constante Q_P

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

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

1-3-Chaleur de réaction à volume constant Q_V

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

$$V = \text{Cste} \Rightarrow Q_V = \Delta U$$

Convention de signe :

$\Delta H_R > 0$, alors la réaction est dite **endothermique**. $\Rightarrow$ Elle absorbe de la chaleur.

$\Delta H_R < 0$, alors la réaction est dite **exothermique**. $\Rightarrow$ Elle cède de la chaleur.

$\Delta H_R = 0$, alors la réaction est dite **athermique**. $\Rightarrow$ Elle n'échange pas de chaleur.

1-4-Relation entre Q_P et Q_V d'une réaction chimique gazeuse :

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

$$Q_P = \Delta U - W = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q_P = Q_V + P(V_2 - V_1)$$

$$PV = nRT \Rightarrow P(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT$$

$$\text{Soit: } Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

2-L'état standard :

L'état standard correspond à l'état physique dans lequel les réactifs ou les produits sont à l'état le plus stable, sous une pression de $P_0 = 1 \text{ atm}$ et à la température envisagée $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Dans ce cas, la chaleur de réaction est égale à l'enthalpie standard de réaction notée ΔH_R°

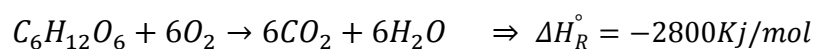
$$Q_R = \Delta H_R^\circ$$

Si $\Delta H_R^\circ > 0$, alors la réaction est dite **endothermique**.

Si $\Delta H_R^\circ < 0$, alors la réaction est dite **exothermique**.

Si $\Delta H_R^\circ = 0$, alors la réaction est dite **athermique**.

Exemple :



3-L'enthalpie standard de formation ΔH_f°

Elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard. Notée ΔH_f°

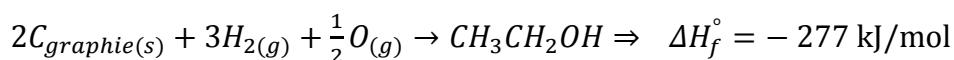
Par convention, ΔH_f° corps pur simple dans l'état standard = 0 J.mol^{-1} quelque soit T

D'après cette définition :

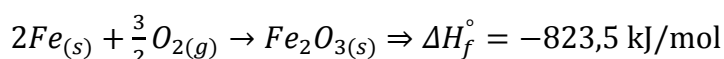
$$\Delta H_f^\circ(\text{C graphite}) = 0 = 0 ; \Delta H_f^\circ(\text{O}_{2\text{gaz}}) = 0 = 0 ; \Delta H_f^\circ(\text{H}_{2\text{gaz}}) = 0 = 0$$

Exemple :

Formation de l'éthanol :

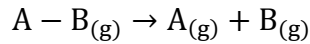


Formation de l'oxyde de fer III :



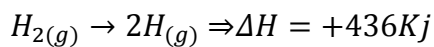
4-L'enthalpie de dissociation :

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 436kJ 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 H₂) = 436kJ

En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique. La réaction inverse est la réaction de dissociation.

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

On appelle chaleur latente (massique ou molaire) de changement d'état d'un corps pur à la température T la variation d'enthalpie (de l'unité de masse ou d'une mole) de ce corps passant d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état ou la quantité d'énergie fournir pour faire changer d'état physique un corps

Les chaleurs latentes sont symboliquement notées $L = \Delta H$ ainsi $H_1 - H_2 = L_{1-2} = \Delta H_{1-2}^\circ$

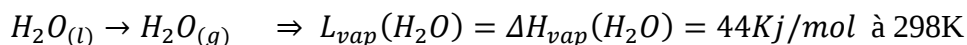
variation d'enthalpie de l'état 1 à l'état 2 est la chaleur latente pour passer de l'état 1 à l'état 2 suivant l'isobare de pression P_{1-2} .

Les chaleurs latentes :

- de fusion $L_f = \Delta H_{fusion}$ (transition solide à liquide),
- de vaporisation $L_{vap} = \Delta H_{vap}$ (transition liquide à vapeur)
- de sublimation $L_{sub} = \Delta H_{sub}$ (transition solide à gaz) sont positives c'est à dire qu'il faut fournir de la chaleur pour faire fondre un solide, vaporiser un liquide ou sublimer un solide.

Les chaleurs latentes de solidification, de condensation à l'état liquide et de condensation à l'état solide sont respectivement opposées à celles de fusion, de vaporisation et de sublimation.

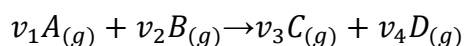
Exemple :



6-L'enthalpie d'une réaction chimique ΔH_R :

L'enthalpie de réaction est la différence entre les enthalpies molaires des produits et de celles des réactifs, affectés des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan

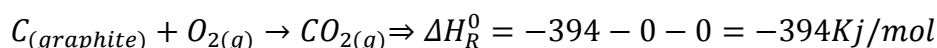
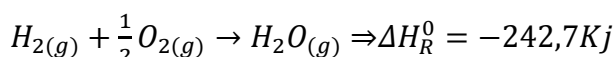
Soit la réaction suivante :



$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

La connaissance du ΔH_R° d'une réaction est intéressante car dans une certaine mesure elle permet de prévoir le sens d'une réaction spontanée

Exemple

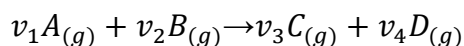


6-1-Loi de Hess :

« l'enthalpie de la réaction globale est somme des enthalpies des réactions des différentes étapes conduisant aux mêmes produits au départ des mêmes réactifs »

La loi de Hess permet donc de calculer des variations d'enthalpie en manipulant des équations thermochimiques connues qui pourraient mener à la réaction voulue.

Soit la réaction suivante :



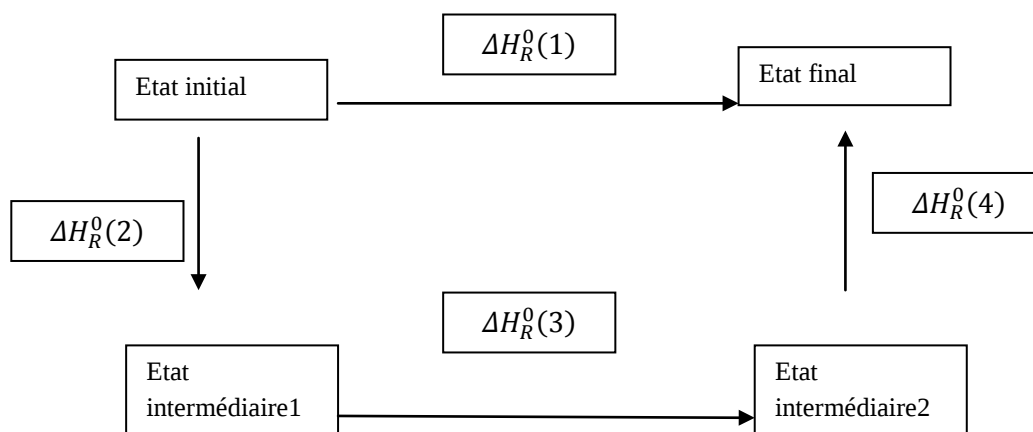
$$\Delta H_r^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

L'enthalpie H étant une fonction d'état, l'enthalpie standard de réaction ΔH_R° est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation et ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final.

Dans certains cas, l'enthalpie standard d'une réaction n'est pas calculable. Pour la déterminer on va établir un cycle thermodynamique grâce auquel on pourra calculer l'enthalpie standard de réaction en suivant une autre voie fictive ou non.

Pour déterminer la grandeur inconnue $\Delta H_R^\circ(1)$ pour la réaction étudiée, on établira un cycle thermodynamique comme celui représenté ci-dessous. Pour aller de l'état initial à l'état final, on peut envisager un chemin passant par deux états intermédiaires. Pour ce chemin les enthalpies standard de réaction sont connues. Le premier principe permet alors d'écrire :

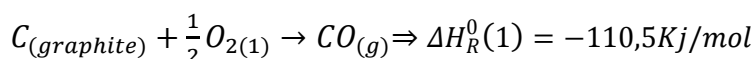
$$\Delta H_R^\circ(1) = \Delta H_R^\circ(2) + \Delta H_R^\circ(3) + \Delta H_R^\circ(4)$$

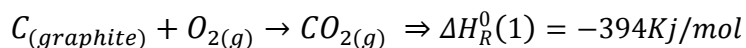
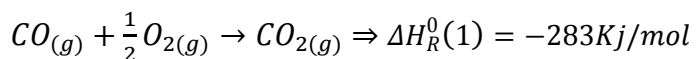


L'enthalpie globale d'une réaction en plusieurs étapes est égale à la somme des enthalpies des réactions intermédiaires (loi de Hess). Autre formulation: la variation d'enthalpie du système ne dépend que de son état initial et de son état final, mais **pas des états intermédiaires** (si la loi de Hess se trouvait infirmée, cela signifierait que le mouvement perpétuel est possible !).

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_{Ri}^\circ$$

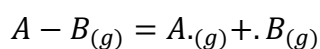
Exemple :





6-2-Energie de liaison ou enthalpie de liaison :

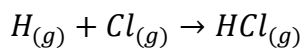
L'énergie de liaison d'une molécule diatomique AB, notée DA-B, correspond à la variation d'énergie interne standard qui accompagne la réaction au cours de laquelle une mole de AB à l'état gazeux est dissociée, à 0 K, en deux radicaux à l'état gazeux selon la réaction :



Exemple

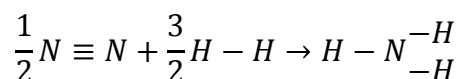
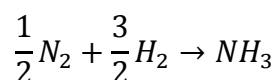
liaison	énergie	liaison	énergie
H—H	432	C—H	410
F—F	155	C—C	348
Cl—Cl	240	C=C	612
Br—Br	190	C—O	356
I—I	150	C=O	795
H—F	565	C=O	708
H—Cl	428	C—Cl	327
H—I	295	N≡N	940
H—O	460	N=O	628
H—N	388	O=O	494

Exemple 1



Exemple 2 :

On veut déterminer l'enthalpie de réaction de la synthèse de l'ammoniac



Les liaisons à briser : E_{H-H} et $E_{N\equiv N} \Rightarrow \frac{3}{2}E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{N\equiv N} = +1118 \text{ kJ}$

Formation des liaisons $\Rightarrow 3E_{N-H} = -1164 \text{ kJ}$

Energie de la réaction = énergie absorbée + énergie dégagée = -46 KJ/mol < 0 $\Rightarrow$ réaction exothermique

6-3-Energie réticulaire (cycle de Born Haber°) :

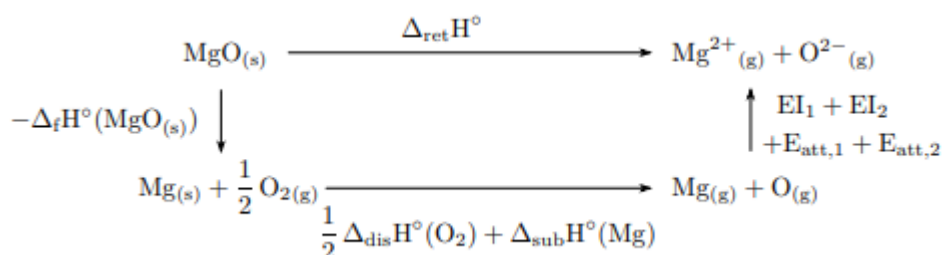
L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.

$C_xA_{y(s)} \rightarrow xC_{(g)}^{p+} + yA_{(g)}^{q-}$, elle est positive.

Exemple

Calculer l'enthalpie réticulaire du cristal MgO

On utilise un cycle thermodynamique de Born-Haber



$$\Delta H_{\text{ret}}^0 = -\Delta H_f^0(\text{MgO}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{O}_2) + \Delta H_{\text{sub}}^0(\text{Mg}) + EI_1 + EI_2 + E_{\text{att},1} + E_{\text{att},2}$$

Ou EI_1 et EI_2 sont les énergies de première et deuxième ionisation du magnésium

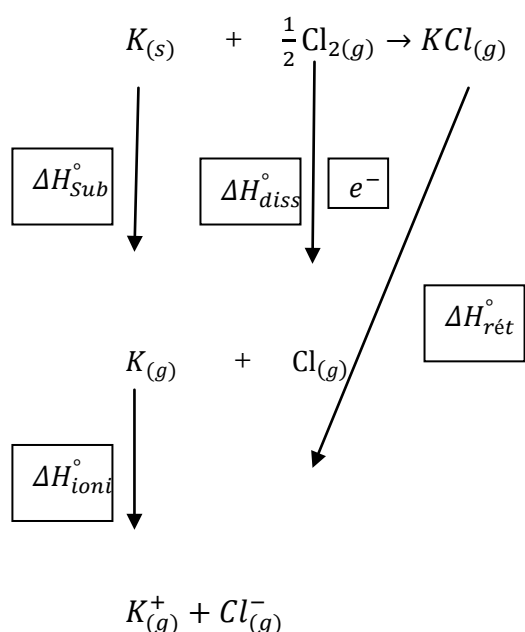
Et $E_{\text{att},1}$, $E_{\text{att},2}$ les énergies de premier et deuxième attachement électronique de l'oxygène

6-4-Détermination expérimentale: cycle de Born Haber

Sur l'exemple de KCl :

On construit deux chemins différents menant du même état initial $K(s) + 1/2\text{Cl}_2(g)$ au même état final $\text{KCl}(s)$.

- Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ;
- le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :

$$\Delta H_f^\circ(KCl_{(s)}) = 453 \text{ KJ/mol}, \quad \Delta H_{sub}^\circ(K) = 89 \text{ KJ/mol}, \quad \Delta H_{ion}^\circ(K) = 418 \text{ KJ/mol},$$

$$\Delta H_{diss}^\circ(Cl_{2(g)}) = 244 \text{ KJ/mol}, \quad A e^- = 349 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{rét}^\circ = \Delta H_f^\circ(KCl_{(s)}) + \Delta H_{sub}^\circ(K) + \Delta H_{ion}^\circ(K) + \frac{1}{2} \Delta H_{diss}^\circ(Cl_{2(g)}) - A e^- = 715 \text{ KJ/mol}$$

6-5-Loi de Kirchhoff :

Les grandeurs standard de réaction sont tabulées à une température bien précise, 298 K. Toutes les réactions n'ayant pas lieu à cette température, il est nécessaire de pouvoir déterminer la valeur d'une grandeur standard de réaction à n'importe quelle température.

Les lois de Kirchhoff sont utilisées sous leur forme intégrée. Pour l'enthalpie standard de réaction, la forme intégrée s'écrit :

$$\Delta H^0(T_1) = \Delta H^0(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 dT$$

Pour calculer la variation d'enthalpie de réaction à une température T quelconque, il faut connaître l'enthalpie de réaction à 298 K

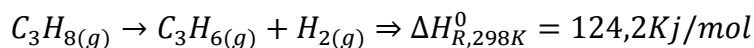
Il suffit donc de disposer des valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante (C_p°) pour les réactifs et les produits.

$$\Delta C_p^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i C_p^\circ(\text{produits}) - \sum_{i=1}^n \nu_i C_p^\circ(\text{réactifs})$$

Si (T) n'est pas trop éloignée de 298 K, on pourra, en première approximation considérer les C_p° comme indépendants de la température ; sinon, il faudra tenir compte de l'expression empirique des C_p° trouvée dans les tables :

$$C_p = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 + \frac{\delta}{T} \dots$$

Exemple



On applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(298K) + \int_{298K}^T \Delta C_p^\circ dT$$

Avec

$$\Delta C_p^\circ = 0,0293 - 0,4510^{-4}T$$

$$\Delta H^0(T) = 124,2 + \int_{298K}^T (0,0293 - 0,4510^{-4}T) dT$$

$$\Delta H^0(T) = 124,2 + \int_{298K}^T 0,0293 dT - \int_{298K}^T 0,4510^{-4}T dT$$

$$\Delta H^0(T) = 124,2 + 0,0293(T - 298) - \frac{0,4510^{-4}}{2}(T^2 - 298^2)$$

$$\Delta H^0(T) = 117,5 + 0,0293T - 0,225T^2$$

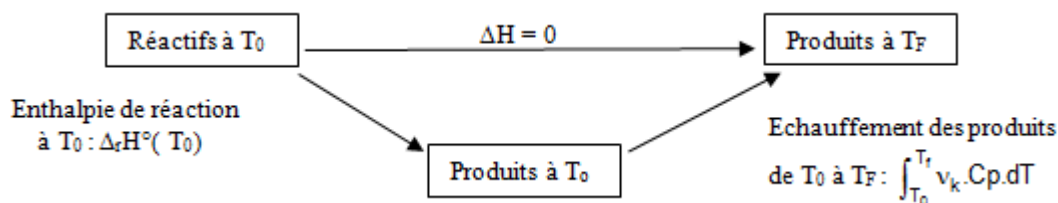
6-6-Température de flamme et pression d'explosion :

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température.

Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières :

- la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante
- la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant.

Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



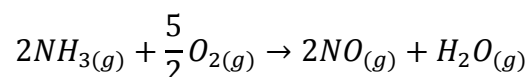
T_f est donnée par la relation :

$$\Delta H_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} \sum_k v_k C_p dT = 0$$

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.

Exemple :

On considère la réaction d'oxydation en phase gazeuse de l'ammoniac en monoxyde d'azote par le dioxygène selon :



- Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298K
- Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression de 5 bar, le mélange initial stœchiométrique est introduit à 298K-calculer la température atteinte en fin de réaction

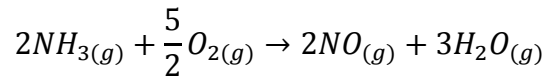
Données

	$NH_{3(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$NO_{(g)}$
$\Delta H_{f,298K}^0 (Kj/mol)$	-46,19	-241,83	90,37

Capacité standard à pression constante en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$C_p^0(\text{gaz diatomiques}) = 27,2 + 0,004T \quad \text{et} \quad C_p^0(H_2O_{(g)}) = 34,3 + 0,008T$$

Correction :



✓ L'enthalpie de réaction : en appliquant la loi de Hess :

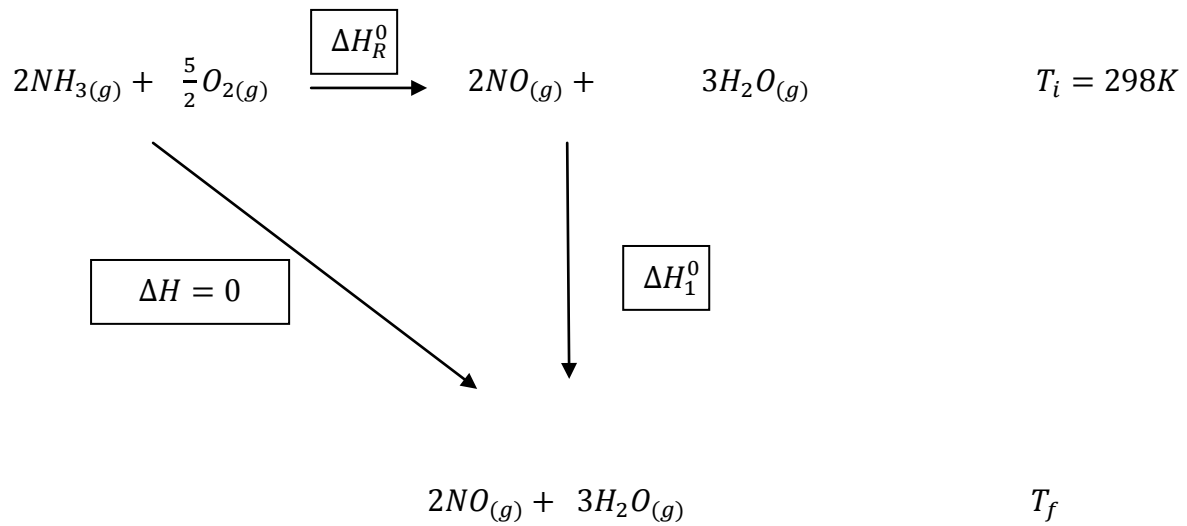
$$\Delta H_{com,298K}^0 = \sum_j v_j \Delta H_{f,298K}^0(\text{produits}) - \sum_i v_i \Delta H_{f,298K}^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{com,298K}^0 = 2\Delta H_{f,298K}^0(NO_{(g)}) + 3\Delta H_{f,298K}^0(H_2O_{(g)}) - 2\Delta H_{f,298K}^0(NH_{3(g)})$$

$$\Delta H_{com,298K}^0 = -452,37Kj/mol$$

✓ La température atteinte en fin de réaction :

Sur le cycle établi on obtient :



$$0 = n_{totale} \Delta H_{com,298K}^0 + n_{totale} \int_{298K}^{T_f} [2C_P^0(NO_{(g)}) + 32C_P^0(H_2O_{(g)})] dT$$

Soit à résoudre :

$$0,016T_f^2 + 157,3T_f - 500,7 \cdot 10^3 = 0$$

On trouve :

$$T_f = 2531K$$

Chapitre 5 : 2eme principe de la thermodynamique

Chapitre 5 : 2eme principe de la thermodynamique

1-Introduction :

Le premier principe de la thermodynamique exige la constance de l'énergie totale d'un système isolé (principe de conservation), permet de déterminer l'énergie échangée par une réaction lorsque celle-ci a lieu à pression ou volume constant, mais ne permet pas de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système

Pour étudier l'évolution d'une réaction, il faut faire appel à la seconde de la thermodynamique
⇒ principe d'évolution

Exemple : l'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud ; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid.

Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques.

1-1-Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels

Exemple :

Lors du freinage d'une voiture la température des freins s'élèvent ; de l'énergie cinétique a été transférée sous forme thermique au système de freinage. Inversement, il n'est pas possible de mettre en marche une voiture en prenant de l'énergie thermique aux freins.

Et, qu'il est donc nécessaire d'introduire un Second Principe

Exemple

la chute de la bille dans un fluide. L'application du premier principe, basé sur la conservation de l'énergie totale, nous a permis de montrer que la chute de la bille provoquait une diminution de l'énergie mécanique du système (supposé isolé), compensée par une augmentation de son énergie interne, laquelle se traduisait par une élévation de sa température. La question que nous nous posons à présent est la suivante : une fois la bille au fond de la cuve, peut-elle spontanément remonter à sa position initiale, à la hauteur h ?

La transformation envisagée (remontée spontanée de la bille) n'est donc pas interdite par le premier principe : l'augmentation d'énergie mécanique provoquée par la montée de la bille serait alors compensée par une diminution équivalente de l'énergie interne, se traduisant ici par

une baisse de la température du système. Or, nous sentons qu'une telle transformation est impossible, ce que le premier principe ne nous dit pas. Il est donc nécessaire de lui ajouter un principe d'évolution, qui nous permette de déterminer dans quel sens une transformation va se faire. C'est précisément l'objet du deuxième principe de la thermodynamique.

Sources d'irréversibilité

Les causes d'irréversibilité :

D'une façon générale, on peut dire que lorsqu'une transformation est irréversible, c'est que le système qui la subit est le siège de sources d'irréversibilités :

- frottements solides
- frottements visqueux (qui disparaissent dans une transformation quasi statique)
- transfert de chaleur
- transfert de matière (diffusion)

1-2-Enoncés du second principe de la thermodynamique :

Pour tout système fermé, Il existe une grandeur d'état extensive appelée entropie notée S qui caractérise l'état de désordre du système

L'entropie de l'univers (système +milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution, l'univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

2-Notion d'entropie :

2-1--Expression générale du second principe de la thermodynamique

La variation d'entropie dS au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{crée} + \delta S_{éch} \text{ Avec } \delta S_{éch} = \frac{\delta Q}{T_f}$$

dS : Entropie du système

$\delta S_{crée} \geq 0$: Entropie créée (produite) à l'intérieur du système lors de la transformation.

$\delta S_{éch}$: Entropie échangée (reçu) qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges de chaleur avec le milieu extérieur)

δQ : Quantité de chaleur reçue par le système, en provenance du milieu extérieur

T_f : Température de la frontière du système

- Dans la transformation réversible : Les variables d'état ont à tout instant des valeurs connues de sorte que la transformation de (1) vers (2) peut être représentée par une courbe. par une évolution en sens inverse des variables d'état, il serait possible de revenir de (2) en (1) donc $Q_{rév}$

Transformation réversible $\Rightarrow \delta S_{crée} = 0 \Rightarrow dS = \delta S_{éch} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \delta Q_{rév} = T dS$

Remarques :

- *Pour un système fermé, si la transformation est réversible $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T}$
- Si la transformation est isotherme, on aura $\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rév} = \frac{Q_{rév}}{T}$
- Dans la transformation irréversible on ne peut pas retourner de (2) vers (1) c'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonnée à lui-même

Transformation irréversible $\Rightarrow \delta S_{crée} > 0$

- L'entropie S a la dimension d'une énergie divisée par une température $|S| = J K^{-1}$
- Transformation réversible $\Rightarrow$ si elle quasi statique et si le système et l'extérieur du système peuvent évoluer de l'état (1) à l'état (2) ou de l'état (2) à l'état (1) en passant par les mêmes états d'équilibres $\Rightarrow P_{ext} = P_{gaz}$
- Une transformation irréversible $\Rightarrow P_{ext} = P_f$

2-2-Conséquence du second principe :

Pour démontrer cet énoncé à partir du 2^{ème} principe, on considère un système isolé, constitué de deux systèmes S_C et S_F de température respectives $T_C > T_F$, pouvant échanger de l'énergie sous forme thermique uniquement:

Les bilans énergétique et entropique entre deux instants séparés de dt s'écrivent respectivement

$$dU = dQ_C + \delta Q_F = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} = dS_{crée} > 0$$

D'où finalement

$$\delta Q_F \left(\frac{1}{T_C} + \frac{1}{T_F} \right) \geq 0$$

Comme $T_C > T_F$ on en déduit que $dQ_C = -\delta Q_F > 0 \Rightarrow$ c'est-à-dire que le corps chaud doit céder de la chaleur au corps froid

3-Identité thermodynamique :

Pour un système fermé, il y a deux variables thermodynamique indépendantes à choisir :
parmi $n, T, P, V, U, S, H, \dots$

Toutes les fonctions thermodynamique peuvent s'exprimer de deux variables indépendantes,

pour l'énergie interne les variables naturelles sont S et V ; c'est à dire $U = U(S, V)$ et par conséquent

3-1-Variation d'entropie en fonction la de température T et de volume V

Selon 1 ère principe : $dU = \delta Q + \delta W \dots\dots\dots(1)$

et $\delta W = -PdV$ et $dU = nC_v dT$

Selon 2 ère principe : $S = \delta S_{éch} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \delta Q = T dS \dots\dots\dots(2)$

1et (2) $\Rightarrow dU = T dS - PdV \dots\dots\dots(3)$

$$\Rightarrow nC_v dT = T dS - PdV$$

$$\Rightarrow T dS = nC_v dT + PdV$$

$$\Rightarrow dS = nC_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \dots\dots\dots(4)$$

De même pour l'enthalpie

Selon 1 ère principe : $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \dots\dots\dots(5)$$

$$(5) \text{ et } (3) \Rightarrow dH = T dS - PdV + PdV + VdP = T dS + VdP$$

$$dH = T dS + VdP \dots\dots\dots(6)$$

3-2-Variation d'entropie en fonction la de température T et de la pression P:

pour l'enthalpie les variables naturelles sont (S,P)

De même pour l'entropie

$$\text{On a: } dH = nC_p dT \Rightarrow nC_p dT = T dS + VdP \Rightarrow T dS = nC_p dT - VdP$$

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - V \frac{dP}{T} \dots\dots\dots(7)$$

Pour l'entropie les variables naturelles sont (T,P)

3-2-1-L'entropie des solides et des liquides :

$$dU = T dS - PdV \dots\dots\dots(3)$$

$$dH = T dS + VdP \dots\dots\dots(6)$$

Pour les solides et les liquides la variation du PdV et VdP est négligeable d'où

$$dU = T dS$$

$$dH = T dS \text{ donc } \Rightarrow dU = dH$$

On aura :

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{dH}{T} = nC \frac{dT}{T}$$

C : est la capacité calorifique molaire du système elle est approximativement constante, d'où

$$\Delta S = nC \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3-2-2-L'entropie d'un gaz parfait :

Un gaz parfait subit une évolution d'un état initial de température T_I , pression P_I , volume V_I à un état final de température T_F , pression P_F , volume V_F . L'objectif est ici de calculer la variation d'entropie ΔS subit par le gaz.

Pour un gaz parfait : $PV = nRT$

1ere loi de joule : $dU = nC_v dT$

2eme loi de joule : $dH = nC_p dT$

La variation d'entropie est reliée à l'énergie interne par la relation (second principe)

$$dU = T dS - PdV \dots\dots\dots(3)$$

Ou encore :

$$dH = T dS + VdP \dots\dots\dots(6)$$

3-3-Calcul de la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et du volume V :

Parmi les deux relations faisant intervenir l'entropie (3) et (6) on a donc

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \dots\dots\dots(4) \Rightarrow dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

C_v Peut être considérée comme une constante donc :

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots(7)$$

3-4-Calcul de la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et du la pression P

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - V \frac{dP}{T} \dots\dots\dots(8) \Rightarrow dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \dots\dots\dots(9)$$

C_p Peut-être considérée comme une constante donc :

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \dots\dots\dots(10)$$

3-5-L'entropie d'un mélange de gaz parfaits :

Soit un mélange de n_s constituants, chacun étant une substance pure. La masse et le nombre de moles totaux sont respectivement $n = \sum n_i$

On caractérise ce mélange par le titre ou fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n}$

On considère plusieurs quantités de gaz de nature différente à la même pression et à la même température. On les met en contact, et on les laisse diffuser jusqu'à ce qu'ils forment un mélange homogène. Ce faisant, on constate que les deux lois suivantes sont vérifiées.

3-5-1-Première loi des mélanges :

Le mélange de gaz s'effectue sans variation de volume si la pression et la température ne varient pas.

En pratique, le volume total étant constant au cours de la transformation, on constate que ni pression ni température ne varient au cours du mélange.

Par conséquent, V_i étant le volume occupé initialement par le constituant i , et V étant le volume total : $V = \sum V_i$

Il en résulte qu'un mélange de gaz parfaits obéit à la loi de BOYLE-MARIOTTE. En effet :

$$PV = \sum PV_i = P \sum V_i$$

L'entropie d'un gaz parfait est fonction non seulement de la température, mais aussi de la pression. Comme chaque constituant est à sa pression partielle,

$$S = \sum n_i S_i$$

On peut tirer de cette relation la variation d'entropie au cours de l'opération de mélange considérée en début de section. Chaque constituant étant initialement à pression p et après mélange à sa pression partielle p_i ,

$$S_b - S_a = -R \sum n_i (S_i(T, p_i) - S_i(T, p)) = -R \sum n_i \ln \frac{p_i}{p} = -R \sum n_i x_i$$

Un mélange de plusieurs gaz initialement dans des volumes différents V_i , mais tous à la même pression P dans un volume totale $V = \sum V_i$ résulte en une pression totale P , chaque gaz atteignant une pression partielle P_i , se réalise sans changement d'enthalpie (aucun échange de chaleur avec l'extérieur)

3-6-L'entropie de changement d'état physique :

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

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

Avec

ΔH : Chaleur latente de Vaporisation, fusion ou sublimation

T : Température du changement d'état physique de matière.

1. L'entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles

3-7-Transformation adiabatique réversible:

Pour une transformation adiabatique, on a $\delta Q = 0$ Si cette transformation est en plus réversible, on a $dS = 0$

Exemple : Transformation faisant intervenir un thermostat

On appellera thermostat un système qui sera toujours en équilibre interne à une température constante T_0 . Pour un tel système, toute transformation sera toujours réversible et donc sa variation d'entropie ΔS_0 sera :

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0}$$

En appelant Q_0 la chaleur que reçoit le thermostat au cours de la transformation.

3-8-Variation d'entropie du gaz parfait :

Cas général

Pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait entre deux états au cours d'une transformation réelle (donc irréversible), il suffit d'imaginer une transformation réversible entre ces deux états : l'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final, et non du chemin suivi. On aura donc entre deux états infiniment proches :

Parmi les deux relations (7) et (10) on a donc

$$\Rightarrow dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

3-8-1-Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : loi de Laplace :

La réversibilité d'une transformation correspondant à une variation nulle de l'entropie de l'Univers,

Transformation adiabatique et réversible $\Rightarrow \Delta S = 0$

Car $\delta S_{crée} = 0 \Rightarrow dS = \delta S_{éch} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0$ car $\delta Q_{rév} = 0 \Rightarrow$ La transformation est dite isentropique.

On peut donc appliquer la loi de Laplace à un gaz parfait subissant une transformation isentropique :

$$PV^\gamma = Cste$$

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

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = Cste$$

3-8-2-Calculs d'entropie lors de phénomènes irréversibles :

On calcule l'entropie créée par la différence $S_{crée} = \Delta S - S_{éch}$. Comme l'entropie est une fonction d'état, le calcul de la variation d'entropie ΔS entre les états initial et final ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc l'évaluer le long d'un chemin réversible (le plus commode

pour les calculs), pourvu que les états initial et final soient les mêmes. Le calcul de l'entropie reçue permet ensuite d'atteindre le degré d'irréversibilité $\frac{S_{crée}}{\Delta S}$

On peut également obtenir le sens d'une transformation par le calcul de $S_{crée}$: on choisit arbitrairement un sens d'évolution et on calcule $S_{crée}$. Si le résultat obtenu est négatif, cela signifie que le sens originel est le mauvais !

4-Machine thermiques :

4-1-Introduction :

Historiquement, c'est avec l'invention des machines thermiques que la thermodynamique est née en tant que science. Les notions de température, d'énergie, de travail et de chaleur, ont été introduites pour modéliser le fonctionnement des machines à vapeur, et améliorer leur rendement.

Toutes les machines thermiques sont basées sur le même principe que la machine à vapeur du 19^e siècle: de l'énergie thermique (issue de la combustion de charbon, de pétrole, ou de la fission nucléaire) est convertie en énergie mécanique (rotation d'une turbine ou d'un arbre) par l'intermédiaire d'un fluide (liquide ou gaz, par exemple de l'eau ou de l'air) qui subit un cycle de transformations. La modélisation thermodynamique des machines a permis d'imaginer des dispositifs fonctionnant en sens inverse (conversion d'énergie mécanique ou électrique en chaleur), ce qui est la base des appareils de refroidissements

4-2-Définition :

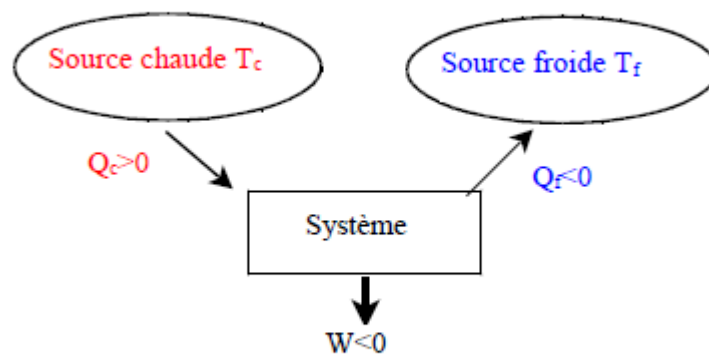
Une machine thermique est un système permettant d'échanger travail et chaleur

Dans les machines dithermes cycliques il faut deux sources de chaleur

La machine échange une quantité de chaleur Q_c avec la source chaude, Q_f avec la source froide, et un travail W avec l'extérieur.

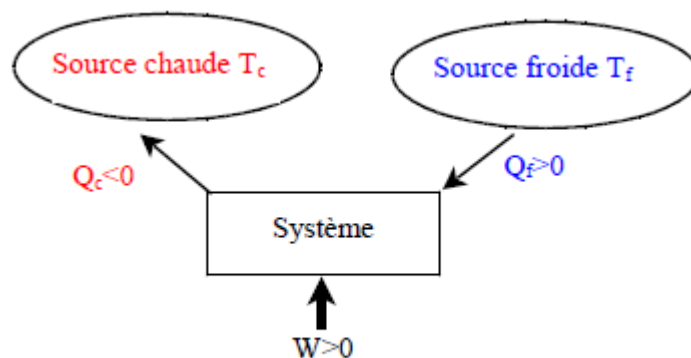
Deux cas sont intéressants

- **les moteurs thermiques**, qui reçoivent de la chaleur de la source chaude, en rendent une partie à la source froide et fournissent du travail à l'extérieur :



MOTEUR THERMIQUE

- les réfrigérateurs et les pompes à chaleur, qui reçoivent de la chaleur de la source froide, du travail de l'extérieur et rendent le tout à la source chaude :



MACHINE FRIGORIFIQUE

4-3-Application du cycle de Carnot : moteurs thermiques, machine frigorifique, le rendement thermique d'une machine :

Une machine thermique, comme tout autre système, doit vérifier le premier et le deuxième principe de la thermodynamique

Pour une machine à deux sources, on a donc trois relations :

- $T_f < T_c$:

- $W + Q_f + Q_c = 0 \Rightarrow$ premier principe

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \quad \Rightarrow \text{deuxième principe (C'est l'inégalité de Carnot-Clausius,}$$

avec le signe $<$ si la transformation est irréversible, et $=$ si elle est réversible.

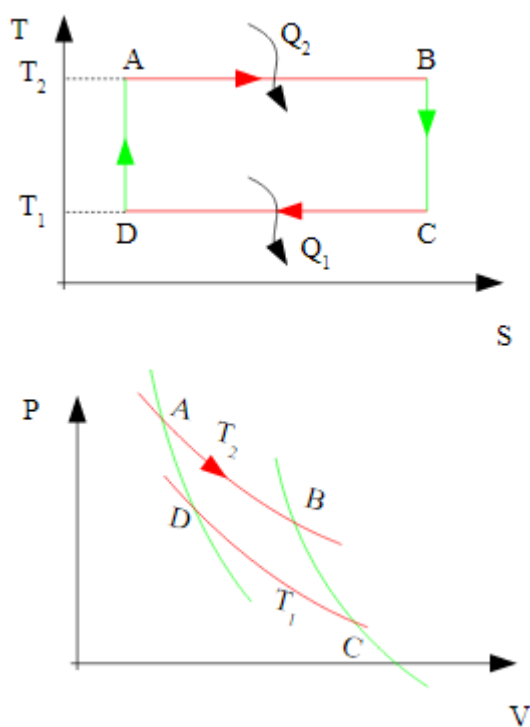
De façon générale, avec n sources, l'inégalité de Carnot-Clausius s'écrit : $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

4-3-1-Cycle de Carnot :

C'est le cycle décrit par une machine ditherme constitué de 2 portions d'isothermes lorsque la machine est en contact avec les sources, et de 2 portions d'adiabatiques lorsque la machine passe d'une source à l'autre.

Il est réversible si les isothermes et adiabatiques sont elles-mêmes réversibles.

On peut représenter le cycle réversible dans le diagramme de Clapeyron et le diagramme entropique :



2 isothermes réversibles ($A \rightarrow B$) et ($C \rightarrow D$)

2 adiabatiques réversibles ($A \rightarrow D$) et ($B \rightarrow C$)

cycle réversible : $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (deuxième principe)

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$\Rightarrow U_A - U_A = 0 \Rightarrow (U_A - U_D) + (U_D - U_C) + (U_C - U_B) + (U_B - U_A) = 0$$

$$U_i - U_j = Q_{j \rightarrow i} + W_{j \rightarrow i}$$

$$\text{Transformation isotherme} \Rightarrow \Delta U_{A \rightarrow B} = \Delta U_{C \rightarrow D} = 0$$

$$\text{Transformation adiabatique} \Rightarrow Q_{A \rightarrow D} = Q_{B \rightarrow C} = 0 \Rightarrow$$

$$Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow D} + W = 0 \Rightarrow$$

$$Q_1 + Q_2 + W = 0$$

$$Q_2 = Q_{A \rightarrow B} = -W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B -P dV \text{ avec } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT_2}{V}$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0 \text{ également } Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 > T_2 \\ \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \end{array} \right\} \Rightarrow |Q_2| > |Q_1| \Rightarrow \begin{cases} Q_2 + Q_1 > 0 \\ Q_1 + Q_2 + W = 0 \end{cases} \Rightarrow W < 0$$

Remarque :

Le sens de parcours du cycle est important

- Sens horaire : $W < 0 \Rightarrow$ la machine produit un travail
- Sens antihoraire $W > 0 \Rightarrow$ la machine consomme un travail

4-3-2-Le rendement thermique d'une machine :

$$\text{On définit le rendement (} \eta \text{)} \Rightarrow \eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie consommée}}$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

$$\text{D'après la relation de Carnot-Clausius, } \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} \leq -\frac{Q_c}{T_c}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

On peut alors facilement démontrer le théorème de Carnot

Le rendement d'un moteur ditherme est inférieur au rendement d'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources. Le rendement du moteur réversible qui ne dépend

que des températures T_c de la source chaude et T_f de la source froide et non de l'agent de transformation a pour expression :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Exemple : Pour une machine à vapeur typique, $T_f = 300K$ (atmosphère) et $T_c = 400K$ (chaudière). Cela donne un rendement maximal de 0,25, ce qui veut dire que plus des 3/4 de la chaleur est rejetée dans l'atmosphère.

4-3-3-Efficacité d'une machine frigorifique :

Le principe des réfrigérateurs ou de l'air conditionné est que le système (fréon, ammoniac...) reçoit un travail (fourni par un compresseur) afin de prélever de l'énergie à la source froide (intérieur du réfrigérateur ou intérieur de la zone climatisée) tout en la restituant à la source chaude (extérieur du réfrigérateur ou extérieur de la zone climatisée).

Comme $W > 0$ $Q_f < Q_c$:

Le système restitue plus d'énergie à la source chaude qu'il n'en prélève à la source froide.

On définit l'efficacité de la machine frigorifique par : $\eta = \frac{Q_f}{W}$

$$\text{On a : } \begin{cases} Q_f > 0 \\ W > 0 \end{cases} \Rightarrow \eta = \frac{Q_f}{W} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}}$$

L'efficacité maximale est obtenue pour : $\frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f}$

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

4-3-4-Efficacité d'une pompe à chaleur :

La chaleur récupérée à la source chaude $Q_c < 0$ et $W > 0$ on définit :

$$\eta = \frac{-Q_c}{W} = \frac{-Q_c}{-Q_c - Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

L'efficacité maximale est obtenue pour : $\frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$

$$\Rightarrow \eta = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Chapitre 6 –Troisièmes principe et entropie absolue

Chapitre 6 –Troisièmes principe et entropie absolue

1-Enoncé du 3 ème principe, l'entropie absolue à zéro kelvin :

Au zéro absolu de température, l'entropie molaire de tout solide parfaitement cristallisé est, par convention, nulle. Parfaitement cristallisé signifie absence complète de désordre. Ce critère se vérifie par la détermination de la structure du solide. Il est vérifié pour la plupart des solides courants

La thermodynamique statistique montre que l'entropie d'un corps pur, parfaitement cristallin, au zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$) est nulle. Ceci constitue le troisième principe de la thermodynamique : (principe de Nernst)

$$S^{\circ}(0 \text{ K}) = 0$$

A cette température, tout les corps purs (simples ou composés) sont à l'état solide, parfaitement ordonnés et il existe un seul micro-état $\omega = 1$

La formule de Boltzmann s'écrit : $S = K \ln \omega = K \ln 1 = 0$

S : entropie de la transformation

K : constante de Boltzmann ($K = 1,380651 \text{ J/K}$)

Ω : nombre des micro-états

2-L'entropie absolue molaire d'un corps pur S_{298}°

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

$$\text{Si } T = 298 \text{ K} \Rightarrow \Delta S = S_{T=298 \text{ K}} - S_{0 \text{ K}} = S_{T=298 \text{ K}} - 0 = S_{298}^{\circ}$$

On peut donc déterminer les valeurs de l'entropie standard à 298 K (S_{298}°) en calculant l'intégrale suivante :

$$1. \text{ à } P = \text{Cste} \Rightarrow \Delta S = S_{298}^{\circ} = \int_0^{T=298 \text{ K}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_0^{T=298 \text{ K}} \Delta C_p dT$$

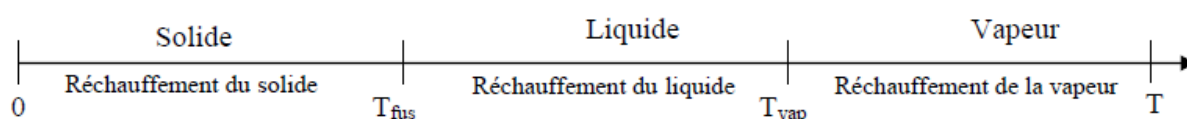
L'entropie molaire standard d'un corps (S_{298}°) pur est ainsi accessible à partir de la connaissance de la grandeur $\Delta C_p(T)$, des enthalpies de changement d'état (dans le cas des liquides et des gaz) et de l'application du troisième principe.

Cette grandeur numérique est appelée entropie molaire absolue. Le dernier adjectif qualificatif est dû à l'application du troisième principe qui choisit le point fixe de l'intégration par rapport à la température.

3-L'entropie absolue molaire standard à T kelvin :

L'entropie molaire absolue d'un corps pur à une température T quelconque peut donc être calculée à partir de l'état initial ($T = 0 \text{ K}$, $S_0 = 0$) jusqu'à la température T.

On prendra en compte les transformations suivantes pour déterminer par exemple l'entropie d'un corps pur à l'état gazeux



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

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p(solide) dT}{T} + \Delta S_{fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p(liquide) dT}{T} + \Delta S_{vap} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_p(gaz) dT}{T}$$

Avec

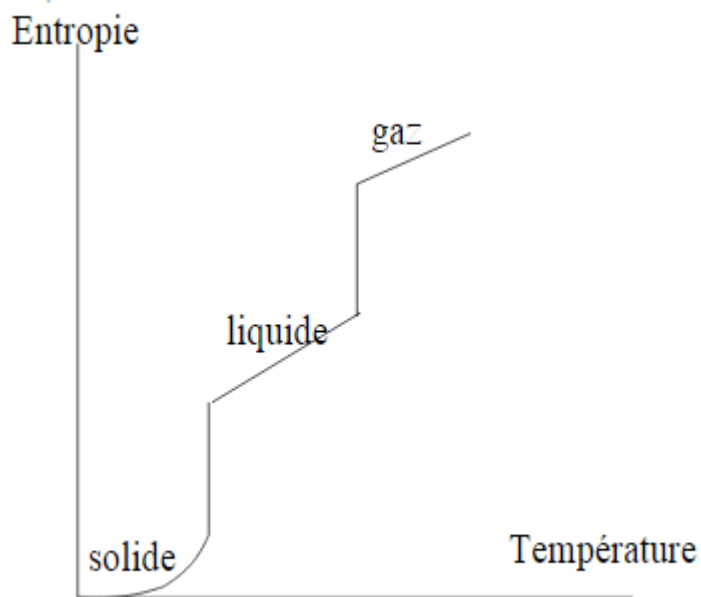
$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} \text{ et } \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$$

L'entropie est une fonction croissante de la température à chaque transition de phase, on observe une discontinuité.

Le classement suivant peut être établi :

$$S_{solide} < S_{liquide} < S_{gaz}$$

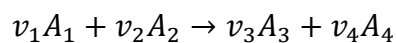
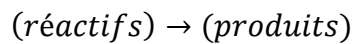
l'entropie molaire standard absolue est plus élevée dans le cas d'une espèce gazeuse pour laquelle le désordre dû à l'agitation thermique est plus important.



Variation de l'entropie avec la température

4-La variation d'entropie d'une réaction chimique ΔS_R

On considère la réaction symbolisée par :



Pour chaque produit et réactif on peut déterminer l'entropie molaire des constituants purs et l'entropie de la réaction :

$$\Delta S_R = S_{final} - S_{initial} = v_3 S(A_3) + v_4 S(A_4) - v_1 S(A_1) - v_2 S(A_2)$$

$$\Delta S_R = \sum S(\text{produits}) - \sum S(\text{réactifs})$$

Dans les conditions standards à $T=298K$

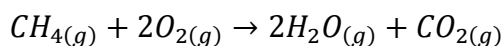
$$\Delta S_{298K}^0 = \sum S_{298K}^0(\text{produits}) - \sum S_{298K}^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{298K}^0 = \sum_i v_i S_T^0(i:\text{produits}) - \sum_j v_{ij} S_T^0(j:\text{réactifs})$$

Où $\Delta S_R^0(T) = \sum_i \nu_i S_T^0(i)$ $i > 0$ pour les produits et $i < 0$ pour les réactifs

Les valeurs d'entropies molaires standards à 298 K permettent de calculer les entropies standards de réaction

Exemple :



	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$S_{298}^0 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	186	205	189	214

$$\Delta S_R^0(T = 298) = -4 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

5-La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T . $\Delta S_R(T)$

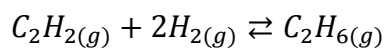
Il est alors possible de calculer l'évolution de $\Delta S_R^0(T)$ en fonction de T grâce à la relation de Kirchhoff appliquée à l'entropie.

$$\Delta S_R^0(T_2) = \Delta S_R^0(T_1 = 298) + \int_{T_1=298K}^{T_2} \frac{\Delta C_P dT}{T}$$

Avec

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

Exemple :



composé	$C_2H_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$C_2H_{6(g)}$
$\Delta S_R^0 (J/Kmol)$	200,8	130,6	229,5
C_P^0	46,6	29,0	57,2

Entropie molaire standard de réaction à 298K

$$\Delta S_R^0(298K) = \Delta S_R^0(C_2H_{6(g)}) - \Delta S_{298}^0(C_2H_{2(g)}) - 2\Delta S_{298}^0(H_{2(g)}) = -232,5 J/Kmol$$

Entropie molaire standard à 350K

$$\Delta S_R^0(T_2 = 350K) = \Delta S_R^0(T_1 = 298) + \int_{T_1=298K}^{T_2=350K} \frac{\Delta C_P dT}{T}$$

$$\Delta C_P = C_P^0(C_2H_{6(g)}) - C_P^0(C_2H_{2(g)}) - 2C_P^0(H_{2(g)}) = -47,4 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta S_R^0(T_2 = 350K) = -232,5 - \int_{T_1=298K}^{T_2=350K} \frac{47,4 dT}{T}$$

$$\Delta S_R^0(T_2 = 350K) = -232,5 - 47,4 \int_{T_1=298K}^{T_2=350K} \frac{dT}{T} = -232,5 - 47,4 \ln \frac{350}{298}$$

$$\Delta S_R^0(T_2 = 350K) = -240,1 \text{ J/Kmol}$$

Remarques :

- Cette relation est valable pour une variation de température sans changement de phase.
- Dans le cas où le système subit un changement de phase (l'état physique), il faut prendre en considération l'entropie créée :

$$\Delta S_{\text{changement}} = \frac{\Delta H_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}}$$

Chapitre 7 : Energie et enthalpie libre-Critères d'évolution d'un système

Chapitre 7 : Energie et enthalpie libre-Critères d'évolution d'un système

1-Introduction :

L'entropie n'est pas une fonction directement utilisable puisqu'il est impossible de mesurer l'entropie de l'Univers. Le physicien américain, Josiah Willard Gibbs, a introduit à la fin du 19^{ème} siècle une nouvelle fonction d'état que l'on appelle l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre ou G.

2-Energie et enthalpie libre :

2-1-Enthalpie libre :

D'après le second principe une transformation la condition de spontanéité

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

- Pour une transformation effectuée à une température constante T

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

- Pour une transformation isobare $\Rightarrow Q_{syst} = \Delta H_{syst} \Rightarrow \Delta S_{ext} = -\frac{\Delta H_{syst}}{T}$

Peut s'écrire sous forme : $T\Delta S_{syst} - \Delta H_{syst} > 0 \Rightarrow \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst} < 0$

Alors pour une transformation spontanée on a : $\Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst} < 0$

On pose : $\Delta G = \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst}$

On donne un nom à la grandeur : $\Delta G = \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst}$ enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs

Dans une transformation à température et pression constante est possible si elle se traduit par une diminution de G

On définit une fonction d'état appelée enthalpie libre ou fonction de Gibbs, Cette fonction s'écrit à une température donnée $\Delta G = \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst}$

Au cours d'une transformation spontanée à pression et température constantes :

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

$$\Delta G = \Delta(H - TS)$$

$$G = H - TS$$

La définition de la variation de l'enthalpie libre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, peut être écrite pour une variation infinitésimale :

$$dG = dH - TdS$$

G fonction d'état extensive s'exprime en joule.

Remarque :

- $\Delta G < 0 \Rightarrow$ la transformation est spontanée
- $\Delta G > 0 \Rightarrow$ la transformation est défavorisée (non spontanée ou n'est pas possible)
- $\Delta G = 0 \Rightarrow$ la transformation est à l'état d'équilibre
- L'enthalpie ΔH est une mesure de l'énergie disponible sous forme de chaleur. La part $T \cdot \Delta S$ de celle-ci représente l'énergie dégradée est donc impropre à être transformée en travail. Comme $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, la valeur de l'enthalpie libre ΔG indique la quantité maximale de travail, autre qu'un travail de volume, que l'on peut tirer d'un système qui subit une transformation à T et P constantes.

2-2-L'énergie libre :

Dans le cas d'une transformation à T et V constants on définit une fonction d'état appelée énergie libre notée F

Par définition :

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS$$

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

Remarque :

- $\Delta F < 0 \Rightarrow$ la transformation est spontanée
- $\Delta F > 0 \Rightarrow$ la transformation est défavorisée (non spontanée ou n'est pas possible)
- $\Delta F = 0 \Rightarrow$ la transformation est à l'état d'équilibre

Les réactions chimiques:

2-3-L'enthalpie libre standard de formation :

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. notée ΔG_f^0

Exemple :

Déterminez l'énergie de Gibbs de formation de l'anhydride, CaSO_4 ?

L'énergie Gibbs de formation de l'anhydride, CaSO_4 , on peut utiliser les données suivants à $T=25^\circ\text{C}$

$$\Delta H_f^0(\text{CaSO}_4) = 143,411 \text{ kJ/mol}$$

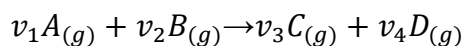
	CaSO_4	Ca	S	O_2
$S^0 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	106,7	41,42	31,8	205,138

$$\Delta S_f^0 = S^0(\text{CaSO}_4) - S^0(\text{Ca}) - S^0(\text{S}) - 2S^0(\text{O}_2) = -376,796 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K} \Rightarrow \Delta G_f^0 = \Delta H_f^0(298 \text{ K}) - T \Delta S_f^0(298 \text{ K}) = 1321,77 \text{ kJ/mol}$$

2-4-Enthalpie libre standard de réaction :

Soit la réaction suivantes s'effectuent sous $P = \text{Cste}$ et $T = \text{Cste}$



Enthalpie libre standard de réaction peut être calculée à partir des deux expressions

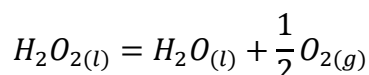
$$\Delta G_R^0(298 \text{ K}) = \Delta H_R^0(298 \text{ K}) - T \Delta S_R^0(298 \text{ K})$$

Soit à partir de la relation

$$\Delta G_R^0(298K) = \sum v_i \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum v_j \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

Exemple :

Calculez ΔG_R^0 de la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène



	$H_2O_{2(l)}$	$H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}$
$G_{f,298K}^0 \text{ KJ/mol}$	-120,5	-237,4	0

$$\Delta G_f^0(298K) = \sum v_i \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum v_j \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta G_f^0(298K) = -116,9 \text{ KJ/mol}$$

$\Delta G_f^0(298K) < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$, la réaction sera directe à $P = 1 \text{ bar}$ et à la température de $T = 298K$

Pour une température déférente de 298K on calcul :

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(298K) + \int_{298K}^T \Delta C_p^0 dT$$

$$\Delta S_R^0(T) = \Delta S_R^0(298K) + \int_{298K}^T \Delta C_p^0 dT$$

On déduit $\Delta G_R^0(T)$

Conventions de signe :

La variation de l'énergie libre ΔG , permet de prévoir le sens d'une réaction :

Si $\Delta G < 0$, la réaction peut avoir lieu dans le sens où elle est écrite $\Delta S_{\text{univers}} > 0^*$,

Si $\Delta G = 0$, la réaction est à l'équilibre $\Delta S_{\text{univers}} = 0^*$ et finalement,

Si $\Delta G > 0$, la réaction va dans le sens inverse où elle est écrite $\Delta S_{\text{univers}} < 0$

2-5-Enthalpie libre molaire :

2-5-1-Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression :

a) Influence de 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

$$\text{relation : } \begin{cases} G = H - TS \\ H = U + PV \end{cases} \Rightarrow G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + d(PV) - d(TS)$$

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

Pour une transformation réversible $\Rightarrow dW = -PdV$ et $dQ = TdS$

$$\Rightarrow dU = dQ - PdV = TdS - PdV \Rightarrow dG = VdP - SdT$$

➤ Pour une transformation isotherme ($T=\text{Cste}$) $\Rightarrow dG = VdP$

Pour une variation finie de la pression de P_1 à P_2

$$\text{Pour un gaz parfait } \Rightarrow PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \Rightarrow G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

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

Si : $P_1 = 1 \text{ atm}$ (état standard) et pour 1 mole de gaz parfait l'enthalpie libre molaire à la pression P : $\Rightarrow G_T^P = G_T^0 + RT \ln P$

➤ Pour une mole d'un gaz i dans un mélange, l'enthalpie libre molaire sous sa pression partielle P_i $\Rightarrow G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln P_i$

Cas général :

Dans le cas où le système est constitué d'un mélange de phases la relation de l'enthalpie libre peut être généralisée par l'expression : $G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln a_i$

a_i : L'activité du constituant i $\Rightarrow a_i = \gamma_i x_i$

γ_i : Coefficient d'activité $\Rightarrow$ pour le gaz parfait $\gamma_i = 1 \Rightarrow a_i = x_i = P_i$

x_i : Fraction molaire pour les solides et les liquides

x_i : Concentration molaire pour les solutions ioniques $x_i = C_i$

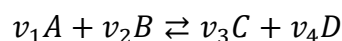
- Pour un solide $x_i = 1$ et $a_i = 1 \Rightarrow G_T^P(i) = G_T^0(i)$
- Pour un liquide $a_i = x_i \Rightarrow G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln x_i$
- Pour un gaz $a_i = P_i \Rightarrow G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln P_i$
- Pour les solutions ioniques $a_i = C_i \Rightarrow G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln C_i$
- Pour un mélange : $G(tot) = \sum n_i G_i$

3-Les équilibres chimiques :

Un système chimique est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction inversible (une réaction qui n'est pas totale). L'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique. à une température, une pression constantes dans le temps

3-1-Lois d'action de masse :

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



- Lors d'une réaction spontanée le système évolue irréversiblement avec création d'entropie donc de façon à diminuer son enthalpie libre
- Lors l'état final est atteint l'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie libre d'une réaction atteint sa valeur minimum.

Si $\Delta G < 0$, la réaction peut avoir lieu dans le sens où elle est écrite sens(1) ($\rightarrow$)

Si $\Delta G = 0$, la réaction est à l'équilibre

Si $\Delta G > 0$, la réaction va dans le sens inverse sens(2) ($\leftarrow$)

$$\Delta G = G(\text{produits}) - G(\text{réactifs})$$

$$\Delta G = v_3 G(C) + v_4 G(D) - v_1 G(A) - v_2 G(B)$$

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

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln a_i$$

$$\Delta G = v_3(G_T^0(C) + RT \ln a_C) + v_4(G_T^0(D) + RT \ln a_D) - v_1(G_T^0(A) + RT \ln a_A) - v_2(G_T^0(B) + RT \ln a_B)$$

$$\Delta G = (v_3 G_T^0(C) + v_4 G_T^0(D) - v_1 G_T^0(A) - v_2 G_T^0(B)) + (v_3 RT \ln a_C + v_4 RT \ln a_D - v_1 RT \ln a_A - v_2 RT \ln a_B)$$

$$\Delta G = (v_3 G_T^0(C) + v_4 G_T^0(D)) - (v_1 G_T^0(A) + v_2 G_T^0(B)) + RT(\ln a_C^{v_3} + \ln a_D^{v_4} - \ln a_A^{v_1} - \ln a_B^{v_2})$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^{v_3} a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} a_B^{v_2}}$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer $\Rightarrow$ il est l'équilibre $\Rightarrow \Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^{v_3} a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} a_B^{v_2}}$$

$$\ln \frac{a_C^{v_3} a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} a_B^{v_2}} = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

On pose $K = \frac{a_C^{v_3} a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} a_B^{v_2}}$ est appelé constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre thermodynamique notée K est définie par la relation :

$$K = \frac{\prod a_i(\text{produits})}{\prod a_j(\text{réactifs})} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

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

Remarques :

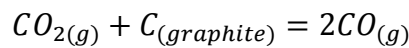
- K est sans dimension et ne dépend que de la température
- Pour l'activité :

$$a_{solide} = 1 ; a_{solvant} = 1 ; a_{gaz} = \frac{P_{gaz}}{P_0}, (P_0 = 1atm);$$

$$a_{soluté} = \frac{C_{soluté}}{C_0}, (C_0: \text{concentration référence} = 1mol/l)$$

Exemple :

Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant :



	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta G_R^0(298K)(kJ/mol)$	-137,1	-393,5

$$\Delta G_R^0 = 2\Delta G_f^0(CO_{(g)}) - \Delta G_f^0(CO_{2(g)}) - \Delta G_f^0(C_{(graphite)}) = 119,3KJ/mol$$

$$K = \frac{\prod a_i(\text{produits})}{\prod a_j(\text{réactifs})} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

3-2-Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes :

La constante d'équilibre thermodynamique dénie pour une réaction générale de la forme

$$K = \frac{a_C^{v_3} a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} a_B^{v_2}}$$

Lorsque les gaz sont idéaux ou que la concentration des espèces en solution est faible, les interactions intermoléculaires sont négligeables ($\gamma \approx 1$) et les activités des espèces peuvent être remplacées par approximation par leurs pressions partielles, dans le cas de gaz, ou leurs concentrations molaires, dans le cas d'espèces en solution

$$a_i = P_i \Rightarrow K_P = \frac{\prod P_i(\text{produits})}{\prod P_j(\text{réactifs})} = \frac{P_C^{v_3} P_D^{v_4}}{P_A^{v_1} P_B^{v_2}}$$

$$a_i = C_i \Rightarrow K_C = \frac{\prod C_i(\text{produits})}{\prod C_j(\text{réactifs})} = \frac{C_C^{v_3} C_D^{v_4}}{C_A^{v_1} C_B^{v_2}}$$

3-3-Relation entre K_P et K_C :

$$K_P = \frac{\prod P_i(\text{produits})}{\prod P_j(\text{réactifs})} = \frac{P_C^{v_3} P_D^{v_4}}{P_A^{v_1} P_B^{v_2}} \text{ pour un gaz parfait : } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = CRT$$

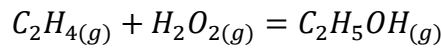
$$\text{D'où} \Rightarrow K_P = \frac{P_C^{v_3} P_D^{v_4}}{P_A^{v_1} P_B^{v_2}} = \frac{[C]^{v_3} [D]^{v_4}}{[A]^{v_1} [B]^{v_2}} \times \frac{(RT)^{v_3} (RT)^{v_4}}{(RT)^{v_1} (RT)^{v_2}}$$

$$K_P = \frac{[C]^{v_3} [D]^{v_4}}{[A]^{v_1} [B]^{v_2}} (RT)^{[v_4+v_3-v_1-v_2]}$$

$$K_P = \frac{[C]^{v_3} [D]^{v_4}}{[A]^{v_1} [B]^{v_2}} (RT)^{\Delta v}$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta v}$$

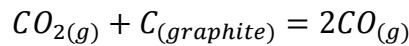
Exemple :



$$K_P = \frac{P_{C_2H_5OH_{(g)}}}{P_{C_2H_{4(g)}} P_{H_2O_{2(g)}}} \Rightarrow \Delta v = 1 - 1 - 1 = -1$$

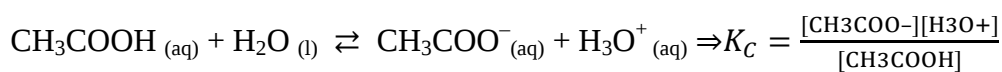
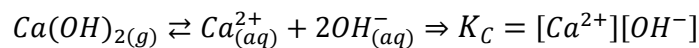
$$K_P = K_C (RT)^{-1}$$

Exemple



$$K_P = P_{CO_{2(g)}}$$

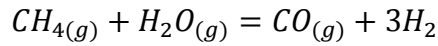
Exemple



3-4-Température d'inversion :

La température d'inversion est la température pour laquelle : $\Delta G_R^0(T) = 0$ soit $K = 1$

Exemple :



$$\Delta H_{298}^0 = 206,1 \text{Kj/mol et } \Delta S_{298}^0 = 214,7 \text{J/K.mol}$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 0$$

$$\Delta H_{298}^0 = T \Delta S_{298}^0$$

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = 960 \text{K}$$

3-5-Influence de la température sur les constantes d'équilibre relation de VANT'HOFF :

A l'équilibre :

$$\Delta G_R^0 + RT \ln K = 0 \Rightarrow \Delta G_R^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$$

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$$

Cette relation représente la loi de VANT'HOFF

3-5-1-Interprétation de la relation de VANT'HOFF :

Si $\Delta H_R^0 < 0$ (Réaction exothermique) $\Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} < 0 \Rightarrow d \ln K_p$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_p diminue (et inversement).

Si $\Delta H_R^0 > 0$ (Réaction endothermique) $\Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} > 0 \Rightarrow d \ln K_p$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_p augmente (et inversement).

Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique.

➤ A pression constante :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta v} \text{ et } \Delta H_R^0 = \Delta U + \Delta v_{gaz}RT$$

$$\ln K_P = \ln K_C(RT)^{\Delta v} = \ln K_C + \ln(RT)^{\Delta v}$$

$$\ln K_P = \ln K_C + \Delta v_{gaz} \ln(RT)$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{d \ln K_C}{dT} + \frac{\Delta v_{gaz}}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{d \ln K_P}{dT} - \frac{\Delta v_{gaz}}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} - \frac{\Delta v_{gaz}}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_R^0 + \Delta v_{gaz}RT}{RT^2} - \frac{\Delta v_{gaz}}{T} \Rightarrow \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_R^0}{RT^2}$$

Isochore de VANT'HOFF :

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_R^0}{RT^2}$$

3-5-2-La forme intégrée de la loi de VANT'HOFF :

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln K_P = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} dT$$

L'intégration de cette relation entre T_1 et la température T_2 conduit à

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} dT$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H_R^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

4-Lois de déplacement de l'équilibre :

4-1-Principe de Le Chatelier :

Les systèmes en équilibre, obéissent à la loi de LE CHATELIER, appelée loi de modération, qui stipule que « quand un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il évolue dans le sens qui tend à s'opposer à l'effet de cette perturbation »

4-2-Facteurs d'équilibre :

Variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre.) On étudiera l'effet d'une perturbation du système en équilibre par modification d'un facteur d'équilibre et prévision de son évolution.

- Effet de Température T
- Effet de Pression à T cte
- Effet de la composition

4-3-Influence de la température (T) :

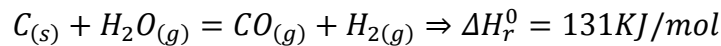
De l'équation de Vant' Hoff, on peut dire que : $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$

Si $\Delta H_R^0 < 0$ (Réaction exothermique) $\Rightarrow \frac{d \ln K_P}{dT} < 0 \Rightarrow d \ln K_P$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_P diminue $\Rightarrow$ une élévation de température déplace la réaction dans le sens de formation des réactifs (sens 2)

Si $\Delta H_R^0 > 0$ (Réaction endothermique) $\Rightarrow \frac{d \ln K_P}{dT} > 0 \Rightarrow d \ln K_P$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_P augmente $\Rightarrow$ une élévation de température déplace la réaction dans le sens de formation des produits (sens 1)

Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

Exemple



$\Delta H_r^0 > 0 \Rightarrow$ La réaction est endothermique si l'on augmente la température, est déplacée dans le sens direct (dans le sens de formation des produits (sens 1))

4-3-Influence de la pression :

$$K_P = \frac{\prod P_i(\text{produits})}{\prod P_j(\text{réactifs})} = \frac{P_C^{v_3} P_D^{v_4}}{P_A^{v_1} P_B^{v_2}}$$

Or : x_A, x_B, x_C, x_D sont des fractions molaires des constituants ($P_i = x_i P$)

Et $P = P_A + P_B + P_C + P_D \Rightarrow$ pression totale du système à l'équilibre

$$K_P = \frac{(x_C P)^{v_3} (x_D P)^{v_4}}{(x_A P)^{v_1} (x_B P)^{v_2}} = \frac{(x_C)^{v_3} (x_D)^{v_4} (P)^{v_3} (P)^{v_4}}{(x_A)^{v_1} (x_B)^{v_2} (P)^{v_1} (P)^{v_2}}$$

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

A. Si $\Delta v > 0$

- Si P augmente, $P^{\Delta v}$ augmente $\Rightarrow K_x$ doit diminuer (pour garder K_P constante puisque T constante $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens (2)).
- Si P diminue, $P^{\Delta v}$ (g) diminue $\Rightarrow K_x$ doit augmenter (pour garder K_P constante puisque T constante) $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens (1)

B. Si $\Delta v < 0$

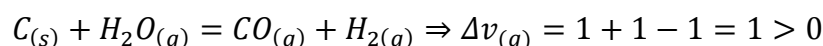
- Si P augmente ; $P^{\Delta v}$ (g) diminue $\Rightarrow K_x$ doit augmenter (pour garder K_P constante puisque T constante $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens (1))
- Si P diminue, $P^{\Delta v}$ (g) augmente $\Rightarrow K_x$ doit diminuer (pour garder K_P constante puisque T constante $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens (2))

Conclusion :

Lorsqu'on comprime le système à l'équilibre à température et composition constantes, la réaction tend à évoluer de façon à réduire l'augmentation de pression .elle peut le faire en diminuant le nombre de moles dans la phase gazeuse

- si P augmente l'équilibre cherche à la faire diminuer en se déplaçant dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses.
- si P diminue l'équilibre cherche à la faire augmenter en se déplaçant dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.
- si au cours de la réaction le nombre de moles gazeuses ne varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre ; dans ce cas P n'est pas un facteur d'équilibre

Exemple :



Si $P \nearrow$ augmente $\Rightarrow$ La réaction est déplacée vers le sens d'une diminution de la du nombre de moles gazeuses. $\Rightarrow$ sens (2) $\Rightarrow$ dans le sens de formation des réactifs

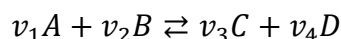
4-4-Effet de la composition :

4-4-1-Influence de l'ajoute de constituants actif dans le système :

Un constituant actif $\Rightarrow$ qui participe à la réaction

Le plus souvent, lorsqu'on modifie la composition globale d'un système réactif à l'équilibre, la réaction se déplace dans le sens qui tend à compenser cette modification de composition

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique en phase gazeuse suivante :



La constante d'équilibre :

$$K_P = \frac{P_C^{v_3} P_D^{v_4}}{P_A^{v_1} P_B^{v_2}} = K_P = \frac{(x_C P)^{v_3} (x_D P)^{v_4}}{(x_A P)^{v_1} (x_B P)^{v_2}} = \frac{(x_C)^{v_3} (x_D)^{v_4} (P)^{v_3} (P)^{v_4}}{(x_A)^{v_1} (x_B)^{v_2} (P)^{v_1} (P)^{v_2}}$$

Or : x_A, x_B, x_C, x_D sont des fractions molaires des constituants ($P_i = x_i P$ et $x_i = \frac{n_i}{n}$)

$$K_P = \frac{(x_C P)^{v_3} (x_D P)^{v_4}}{(x_A P)^{v_1} (x_B P)^{v_2}} = \frac{(x_C)^{v_3} (x_D)^{v_4} (P)^{v_3} (P)^{v_4}}{(x_A)^{v_1} (x_B)^{v_2} (P)^{v_1} (P)^{v_2}}$$

$$K_P = K_x P^{\Delta v} = \frac{\left(\frac{n_i}{n}\right)^{v_3} \left(\frac{n_i}{n}\right)^{v_4} (P)^{v_3} (P)^{v_4}}{\left(\frac{n_i}{n}\right)^{v_1} \left(\frac{n_i}{n}\right)^{v_2} (P)^{v_1} (P)^{v_2}}$$

$$K_P = K_x P^{\Delta v} = K_n \left[\frac{P}{n} \right]^{\Delta v}$$

$$K_n = K_P \left[\frac{n}{P} \right]^{\Delta v}$$

$$K_n = K_P \left(\frac{V}{RT} \right)^{\Delta v}$$

4-4-1-1-Ajoute à T et V constants

A T et V constants :

- l'ajout d'un constituant actif déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant
- Si l'on réduit (diminue) la quantité d'un constituant à T et V constants, l'équilibre se déplace, dans le sens de sa formation.
- Ajout d'un constituant actif solide ou liquide (liquide seul dans sa phase) à T et V constants $\Rightarrow$ Pas d'effet sur l'équilibre: l'activité est égale à 1 ($a_{solide} = 1$)

4-4-1-2-Ajoute à T et P constants

A T et P constants : pas cas général, Il faut calculer le nouveau quotient réactionnel Q_R et comparer avec K_P

4-4-2-Ajout d'un gaz inertes :

Un constituant inactif est un constituant qui n'intervient pas dans l'équation de la réaction envisagée. Il est également parfois appelé inerte c'est notamment le cas des gaz rares

- AT et V constant : pas de modification de l'équilibre $\Rightarrow$ puisque

$$K_n = K_P \left(\frac{V}{RT} \right)^{\Delta v} \text{ et comme T et V constants } \Rightarrow K_n = Cste$$

- L'ajout isotherme isobare d'un constituant gazeux inerte déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de constituants gazeux

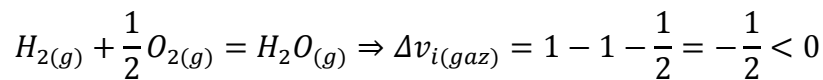
En effet :

$$K_n = K_p \left[\frac{n}{P} \right]^{\Delta v}$$

⇒ Avec $n = \sum n_i + n_0$: ($n_0 \Rightarrow$ nombre de moles du constituant inerte)

- Si $\Delta v > 0$ l'ajoute d'un gaz inerte $\Rightarrow n \nearrow$ augment $\Rightarrow K_n \nearrow$ augmente $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace, dans le sens (1)
- Si $\Delta v < 0$ l'ajoute d'un gaz inerte $\Rightarrow n \nearrow$ augment $\Rightarrow K_n \searrow$ diminue $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace, dans le sens (2)
- Si $\Delta v = 0$: l'ajoute d'un gaz inerte $\Rightarrow n \nearrow$ augment $\Rightarrow K_n = Cste \Rightarrow$ l'introduction ne produit aucun effet sur l'équilibre

Exemple :



Donc l'ajoute d'un gaz inerte à P et T constantes déplace l'équilibre dans le sens indirect (sens2)

5-Aspect complémentaire de l'étude des équilibres :

5-1-Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α

$$\alpha = \frac{\text{nombre moles dissociées}}{\text{nombre de moles initial}}$$

5-2-Degré d'avancement d'une réaction chimique ξ

L'avancement de cette réaction à l'instant t noté « ξ » (exprimé en moles) est défini par

$n_{i(t)}$: Le nombre de moles de l'espèce (i) à l'instant t

$n_{i(0)}$ Le nombre de moles initial de l'espèce (i)

v_i : Son coefficient stœchiométrique

($v_i > 0$ pour les produits, $v_i < 0$ pour les réactifs)

$$\xi = \frac{n_{i(t)} - n_{i(0)}}{v_i}$$

Pour une variation élémentaire $\Rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$

5-3-Le rendement d'une réaction chimique ρ :

$$\rho = \frac{\text{Quantité obtenue à l'équilibre}}{\text{Quantité obtenue si la réaction est totale}}$$

5-4-Variance d'un système en équilibre et règles des phases :

La variance (v) C'est le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour décrire quantitativement le système en équilibre

$$v = C + n - \varphi ;$$

$$C = N - R$$

Avec :

C : Le nombre de constituants indépendants ;

N : est le nombre de constituants.

R : le nombre de relations qui les relient.

n : Le nombre de paramètres intensifs dont dépend l'équilibre ; généralement = 2 (T et P)

φ : Le nombre de phase.

$$v = N - R + n - \varphi$$

Exemple :

$$Ca(OH)_{2(s)} = CaO_{(s)} + H_2O_{(g)} \Rightarrow v = N - R + n - \varphi = 3 - 1 + 2 - 3 = 1 \Rightarrow +2-3=1$$

le système est monovariant

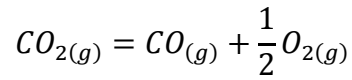
$N=3 \Rightarrow$ le nombre de constituants ($Ca(OH)_{2(s)}$; $CaO_{(s)}$; $H_2O_{(g)}$)

$R=1 \Rightarrow$ nombre de relations qui les relient.

$n=2 \Rightarrow$ les deux paramètres sont P et T

$\varphi=3 \Rightarrow$ nombre de phase. (2 solide et gaz)

Exemple :



Le nombre de constituants est $N=3$

Le nombre de relations qui les relient $\Rightarrow R=1$ ($K_P = \frac{(P_{O_{2(g)}})^{\frac{1}{2}} P_{CO_{(g)}}}{P_{CO_{2(g)}}}$)

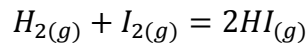
Le nombre de paramètres intensifs dont dépend l'équilibre (T et P) $\Rightarrow n = 2$

Le nombre de phase $\Rightarrow \varphi = 1 \Rightarrow$ mélange de gaz

$$v = N - R + n - \varphi = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$$

$\Rightarrow$ Le système est tri-variant : Ce qui signifie que l'on peut choisir trois facteurs d'équilibre au maximum sans détruire l'équilibre.

Exemple



$N=3 \Rightarrow$ le nombre de constituants

$R=1 \Rightarrow$ nombre de relations qui les relient.

$n=1 \Rightarrow \Delta v_{(g)} = 0 \Rightarrow$ le paramètre est T $\Rightarrow$ la pression n'est pas un facteur d'équilibre

$\varphi=1 \Rightarrow$ nombre de phase.

$$v = N - R + n - \varphi = 3 - 1 + 1 - 1 = 2$$

Exercices

Exercice 1 :

Calculer la valeur de la constantes des gaz parfait R sachant qu'une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litre dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) donner les résultats en (L.atm /k.mol) et (j/k.mol) et (cal/k.mol)

Données : conditions normales de T et P (CNTP) $T = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{atm}$ et $1\text{atm} = 1,01325 \cdot 10^5$

Exercice 2

La vapeur d'eau peut-être décrite par l'équation d'état de van de waals suivantes

$(P + a/V^2)(V - b) = n.R.T$ ou a et b sont des constantes on donne ($a = 5,464 \text{ L}^2\text{atm}$) et

($b = 0.03049 \text{ L}$,

- Calculer la pression d'une mole de vapeur d'eau dans chacun des cas suivant $V = 10 \text{ L}$, $V = 5 \text{ L}$, $V = 2 \text{ L}$, $V = 0,5 \text{ L}$.
- Faire le même calcul si le gaz était parfait

Exercice 3 :

Le mélange qui se compose de 0,15 g de H_2 , 0,7g de N_2 et de 0,34 g de NH_3 a une pression totale de 1 atm à la température de 27°C

Calculer

- La fraction molaire de chaque gaz
- La pression partielle de chaque gaz
- Le volume occupé par chaque gaz ainsi que le volume total du mélange

Exercice 4 :

On considère deux récipients à paroi rigide contenant l'un de l'hydrogène, l'autre du méthane. Au départ on a

Gaz	Pression (atm)	Température (K)	Volume (L)
H_2	5	250	10
CH_4	40	300	40

1. Calcule les masses d' H_2 et CH_4 contenus dans chaque récipient
2. On chauffe les deux récipients jusqu'à une température de 350 K calculer la pression de H_2 et celle de CH_4
3. A l'aide d'un robinet on met ensuite les deux récipients en communication
 - Que ce passe-il ?
 - Calculer les pressions partielles de chaque gaz en déduire la pression totale
- 4- On ferme le robinet --calculer les masses de H_2 et CH_4 dans chaque récipient

Exercice .5. :

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Dans chacun des cas suivants :

1. détente isotherme et réversible
2. détente isotherme et irréversible
3. détente adiabatique et réversible

Calculer :

- ✓ la température finale du gaz
- ✓ la variation de l'énergie interne du gaz
- ✓ le travail effectué par le gaz
- ✓ la quantité de chaleur mise en jeu
- ✓ la variation d'enthalpie du gaz

Exercice 6. :

Un calorimètre de capacité thermique $C=150\text{J.K}^{-1}$ contient une masse $m_1=200\text{g}$ d'eau à la température initiale $\theta_1=70^\circ\text{C}$. On y place un glaçon de masse $m_2=80\text{g}$ sortant du congélateur à la température $\theta_2=-23^\circ\text{C}$.

Déterminer l'état final d'équilibre du système (température finale, masse des différents corps présents dans le calorimètre).

Données:

Chaleur massique de l'eau : $c_e=4185 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur massique de la glace: $c_g = 2090 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur latente de fusion de la glace: $L_f = 3,34.10^5 \text{ J.kg}^{-1}$

Exercice 7 :

On considère 600 g d'eau à la température $T_1 = 60^\circ\text{C}$ qu'on mélange à 500 g de glace à la température

$$T_1 = -14^\circ\text{C}$$

Si la température d'équilibre T_f est supposée nulle, déterminer les masses finales respectives d'eau et de glace?

On donne : $C_e = 1 \text{ cal / g } ^\circ\text{K}$, $C_g = 0,5 \text{ cal / g } ^\circ\text{K}$, $L_f = 80 \text{ cal /g}$

Exercice 8 :

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_1 = 2.10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 14 \text{ l}$. On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

- une détente isobare qui double son volume
 - une compression isotherme qui le ramène à son volume initial
 - un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial
1. A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.
 2. Représenter le cycle de transformations dans le diagramme (P , V)
 3. Calculer les travaux et transferts thermiques échangés par le système au cours du cycle, soient W_1 , W_2 , W_3 , Q_1 , Q_2 et Q_3 en fonction de P_1 et V_1 et $\gamma = 1,4$
 4. Vérifier $\Delta U = 0$ pour le cycle.

Exercice 9 :

On étudie la réaction en phase gazeuse d'équation : $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2_{(g)}$

1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à la température $T_i = 500 \text{ K}$

- Déterminer la température de flamme atteinte par le mélange réactionnel en fin de réaction, sachant que les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques (n moles engagées) à la température initiale $T_i = 500K$ dans une enceinte adiabatique maintenue à la pression standard P° , et que la réaction est rapide et totale.

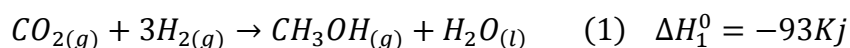
Données :

	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta H_f^0(298K)$ Kj/mol	-110,5	0	-241,8	-393,5
$C_p^0(j.K^{-1}.mol^{-1})$	28,9	27,8	33,6	46,7

Exercice10 :

- Ecrire la réaction de combustion totale du méthanol $CH_3OH_{(g)}$ à 298K
- Calculer la variation d'enthalpie standard ΔH_{comb}^0 de cette réaction
- Déduire la quantité de chaleur à volume constant de cette réaction
- Calculer l'enthalpie standard de formation de $CH_3OH_{(g)}$
- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de formation de la liaison $O - H$ dans $CH_3OH_{(g)}$

Données à 298K et sous 1atm



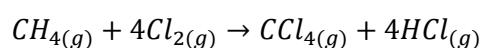
$$\Delta H_f^0(CO_2) = -394,51Kj/mol \quad \Delta H_{sub}^0(C_{(s)}) = 715Kj/mol$$

$$\Delta H^0(C - H) = -414Kj \quad \Delta H^0(H - H) = -436Kj$$

$$\Delta H^0(C = O) = -498Kj \quad \Delta H^0(C - O) = -351Kj$$

Exercice11 :

La réaction de chloration du méthane se fait en phase gazeuse à 298K



1. Calculer l'enthalpie de formation de la liaison $C - Cl$ dans CCl_4 ?
2. Dédurre la variation d'enthalpie de la réaction ?-est elle endothermique ou exothermique ?
3. Calculer la variation de l'énergie interne de la réaction ?
4. Calculer ΔG^0 de cette réaction ?-est elle spontanée dans les conditions standard ?

Données :

	$Cl - Cl$	$C - H$	$H - Cl$
$\Delta H^0(Kj/mol)$	-242	-410	-430

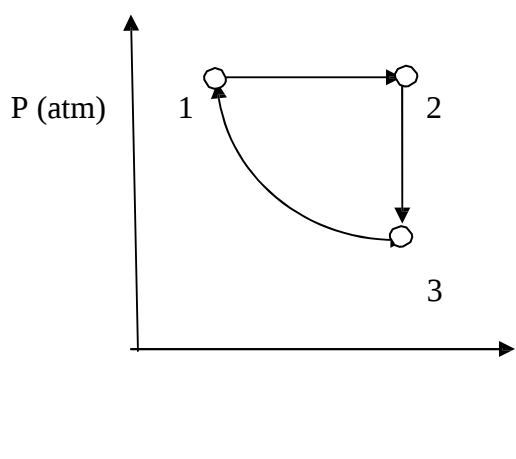
$$\Delta H_{sub}^0(C) = 715Kj/mol \quad \Delta H_f^0(CCl_4) = -135j/mol \quad \Delta H_{vap}^0(CCl_4) = 32,6j/mol$$

	$CH_{4(g)}$	$Cl_{2(g)}$	$CCl_{4(g)}$	$HCl_{(g)}$
$S^0(j/Kmol)$	186,15	222,96	309,75	186,81

Exercice n°12

Une mole de gaz diatomique supposé parfait subie une série de transformations en formant le cycle ci-dessous. Calculer : W, Q, ΔU , ΔH , et ΔS .

NB : Donner les résultats en joule avec 2 chiffres après la virgule.

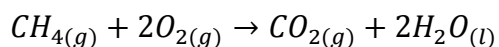


Données : $c_v = 5/2 R$ $R = 8,32 J.mol^{-1}.K^{-1}$

état	P(atm)	V (l)	T (K)
1	1	22,4	273,15
2	1	44,8	546,30
3	0,5	44,8	273,17

Exercice 13 :

La combustion du méthane conduit à la réaction suivante :



Calculer pour cette réaction à 25°C :

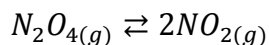
- 1- l'enthalpie à 25°C, est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier;
- 2- la chaleur à volume constant ;
- 3- la variation d'enthalpie libre. Est-elle spontanée ? Justifier ;
- 4- la variation de l'enthalpie et l'entropie à 100°C ;

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

composé	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta H^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-74,81	0	-393,5	-285,83
$S^\circ_f (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	186,26	4205,14	213,74	69,91
$C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	35,31	29,36	37,11	75,29

Exercice 14 :

On introduit 1,15 grammes de N₂O₄ solide dans un récipient vide de 1 litre que l'on porte ensuite à la température de 27°C. Ce composé se vaporise complètement et se dissocie alors en partie selon la réaction :



Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est de 40 000 KPa (1 atm = 101323 Pa),

Calculer :

- 1- le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre;
- 2- la constante K_p de l'équilibre de la réaction (1) ;
- 3- la variation de l'enthalpie libre de formation : ΔG°_f (N₂O₄)g, on suppose ΔG° est constante 25°C et 27°C ;

- 4- calculer la variation d'entropie standard ΔS° de la réaction (1). Peut-on prévoir son signe ?

Données : les gaz sont considérés comme parfaits, $N=14$, $O=16$, $R=8,32 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\Delta H^\circ_f(\text{NO}_2) \text{ g} = 33,4 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H^\circ_f(\text{N}_2\text{O}_4) \text{ g} = 12,5 \text{ KJ/mol}$, $\Delta G^\circ_f(\text{NO}_2) \text{ g} = 52,3 \text{ KJ/mol}$

Exercice 15

Soit l'équilibre suivant : $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$

La constante K_p relative à cet équilibre est égale 3.14×10^{-4} à 900 K et 3.53×10^{-3} à 1000 K

1. Calculer la variance du système ?
2. En déduire dans ce domaine de température si la réaction est exothermique ou endothermique ?
3. Quelle est la variation d'enthalpie ΔH_T° de cette réaction, en supposant qu'elle reste constante dans le domaine de température considéré ?

Exercice n 16 :

On considère la réaction en phase gazeuse homogène $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$

On donne les grandeurs molaires de référence pour les quatre gaz supposés parfaits à la température 298 K :

Constituants	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
$\Delta H^\circ_f(\text{KJ/mol})$	-92,3	0	-241,8	0
$S^\circ(\text{J/mol.K})$	186,9	205,2	188,8	223,1
$C_p^\circ(\text{J/mol.K})$	29,1	29,4	33,6	33,9

1. Calculer l'enthalpie standard ΔH°_{298} et l'entropie standard ΔS°_{298} de la réaction à 298 K
2. Trouver pour l'équilibre considéré la valeur numérique à 298 K de la constante d'équilibre K_p

3. Préciser l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre
4. Calculer l'enthalpie standard ΔH_f° de la réaction à $T = 923 \text{ K}$
5. On chauffe à 650°C sous la pression totale constante un mélange formé au départ de 4 moles de HCl et de 1 mole d' O_2
 - a) Déterminer la pression totale P du système nécessaire pour obtenir un avancement de la réaction à l'équilibre $\xi = 0.70$ mole on prendra $K_p = 0.30$
 - b) En déduire les pressions partielles des constituants à l'équilibre ?

Exercice 17 :

On considère l'équilibre : $\text{PCl}_{5(g)} = \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

1 - Indiquez le sens de déplacement de l'équilibre si

- a- On augmente la pression totale
- b- On augmente la température
- c- On diminue la concentration molaire de PCl_5

2 - déterminez la constante d'équilibre K_p à 500 K ?

3 - sous une pression totale $P_t = 3 \text{ atm}$ et 500 K le nombre de moles initiales de PCl_5 est $n_0 = 0,30 \text{ mol}$

4- quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

Espèces	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-375,9	-287,0	0
$S^\circ (\text{J/K.mol})$	364,5	311,7	223

Exercice 18 :

Dans un récipient indilatable d'un volume de 4L ou l'on a préalablement fait le vide, on introduit une quantité de H_2 de sorte que la pression de ce gaz dans le récipient, porte à 800 K soit de 0.82 atm , on introduit ensuite 0.2 moles de HI

L'équilibre s'établit
$$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$$

On sait qu'à 800 K la constante K_p de cet équilibre est 37.2

1. Calculer la pression totale avant l'équilibre ?
2. Calculer le coefficient de dissociation de HI ?
3. Calculer les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ?

Corriger

Exercice 1

$$PV=n.R.T \rightarrow R=PV/n.T \rightarrow R=0,083 \text{ L.atm/mol.k (P= 1atm ,V=22,4L ,n=1mol ,T=273K)}$$

$$PV=n.R.T \rightarrow R=PV/n.T \rightarrow R=8,32 \text{ J/mol.k (P= 1,0132Pa ,V=22,4.10}^5\text{m}^3\text{,n=1mol ,T=273K)}$$

$$PV=n.R.T \rightarrow R=PV/n.T \rightarrow R=2\text{cal/mol.k (1cal=4,18J)}$$

Exercice 2

$$\text{Gaz réel} \rightarrow (P + a/V^2)(V - b) = n.R.T \rightarrow P = (n.R.T / (V - b)) - a/V^2$$

$$\text{Gaz parfait} \rightarrow PV = n.R.T \rightarrow n.R.T/V$$

V (L)	P (Gaz réel)	P (Gaz parfait)
0,5	30,18	49,46
2	1419	12,21
5	4,69	4,88
10	2,39	2,44

Exercice3

$$\text{fraction molaire de chaque gaz : } X_i = \sum \frac{n_i}{n_t}$$

$$\text{pression partielle de chaque gaz : } P_i = X_i \cdot P_t$$

Volume occupé par chaque gaz ainsi que le volume total du mélange :

$$V_i = \frac{n_i.R.T}{P_i} \rightarrow V_t = \sum V_i = 9,14 \text{ L}$$

Gaz	M(g)	n _i (mol)	X _i	P _i (atm)	V _i (L)
H ₂	0,15	0,075	0,625	0,625	2,96
N ₂	0,7	0,025	0,2	0,2	3,09
NH ₃	0,34	0,02	0,16	0,16	3,07

Exercice 4

1-masses d'H₂ et CH₄ contenus dans chaque récipient :

$$P_{H_2} \cdot V_{H_2} = n_{H_2} \cdot R \cdot T \rightarrow n_{H_2} = 2,44 \text{ mol} \rightarrow m_{H_2} = n \cdot M = 2,44 \cdot 2 = 4,88 \text{ g}$$

$$P_{CH_4} \cdot V_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot R \cdot T \rightarrow n_{CH_4} = 65,04 \rightarrow m_{CH_4} = 65,04 \cdot 16 = 1040,6 \text{ g}$$

2-pression de H₂ et de CH₄ :

$$P_{H_2} = n_{H_2} \cdot R \cdot T / V_{H_2} \rightarrow P_{H_2} = 7 \text{ atm} , \quad P_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot R \cdot T / V_{CH_4} \rightarrow P_{CH_4} = 46,66 \text{ atm}$$

3-les deux récipients en communication

$$V_t = V_1 + V_2 = 50 \text{ L et } P_t = P_1 + P_2 = 1,4 + 37,3 = 38,7 \text{ atm} , \quad P_{H_2} = n_{H_2} \cdot R \cdot T / V_{H_2} \rightarrow P_{H_2} = 1,4 \text{ atm et } P_{CH_4} = 37,3 \text{ atm}$$

4- les masses de H₂ et CH₄ dans chaque récipient

1 ère comportement

2eme comportement

$$n_{H_2} = 0,48 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = 1,95 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = 12 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = 51,98 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{H_2} = (n_1 + n_2)M = 4,88 \text{ g}$$

$$\rightarrow m_{CH_4} = (n_1 + n_2)M = 1038,08 \text{ g}$$

Exercice 5

1. Détente isotherme et réversible :

✓ Température finale $T_1 = T_2 = 289 \text{ K}$

✓ Variation de l'énergie interne $\Delta U = 0$

✓ Travail effectué par le gaz : $W_{rev} = - \int_1^2 P_{ext} dV = - \int_1^2 P_{gaz} dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV$

$$W_{rev} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1,8,31 \cdot 298 \ln \frac{5}{1} = -3985,6 \text{ J}$$

✓ Quantité de chaleur $Q : \Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W = 3985,6 \text{ J}$

✓ Variation d'enthalpie : $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = nC_p \Delta T = 0$ (isotherme $T = \text{Cste}$)

2. Détente isotherme irréversible :

- ✓ Température finale $T_2 = T_1 = 298K$
- ✓ Variation de l'énergie interne $\Delta U = 0 \Rightarrow \text{transformation isotherme } T = \text{Cste}$
- ✓ Travail : $W_{rev} = - \int_1^2 P_{ext} dV = - \int_1^2 P_{final} dV = - P_{final} \int_{V_1}^{V_2} dV =$

$$W_{rev} = P_2(V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) = -1981J$$

- ✓ Quantité de chaleur Q : $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W = -1981J$
- ✓ Variation d'enthalpie : $\Delta H = 0$

Exercice 6

Soit Q_1 l'énergie cédée par l'eau et le calorimètre : $Q_1 = (m_1 c_e + C)(\theta_f - \theta_1)$

Soit Q_2 l'énergie captée par le bloc de glace $Q_2 = m_2 c_g(0 - \theta_2) + m_2 L_f + m_2 c_e(\theta_f - 0)$

Le système (calorimètre+eau+glace) est isolé $\Rightarrow \Sigma Q = 0$

$$:Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow (m_1 c_e + C)(\theta_f - \theta_1) + m_2 c_g(0 - \theta_2) + m_2 L_f + m_2 c_e(\theta_f - 0) = 0$$

$$\theta_f = \frac{(m_1 c_e + C)\theta_1 + m_2 c_g \theta_2 - m_2 L_f}{m_1 c_e + m_2 c_e + C}$$

$$\theta_f = 29,15^\circ C$$

Exercice 7

A la température $T_f = 0^\circ C \Rightarrow$ il y a changement de phase

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{Fusion d'une partie de la glace} \\ \text{ou} \\ \text{solidification d'une partie d'eau liquide} \end{cases} \Rightarrow Q_p = X L_f$$

Avec X est la quantité de glace ou de liquide qui s'est transformée.

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow Q_{eau} + Q_{glace} + X L_f = 0 \Rightarrow \begin{cases} Q_{eau} = m_e c_e (T_f - T_1) \\ Q_{glace} = m_g c_g (T_f - T_2) \end{cases}$$

D'où :

$$Q_{eau} = m_e c_e (T_f - T_1) + m_g c_g (T_f - T_2) + X L_f = 0$$

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

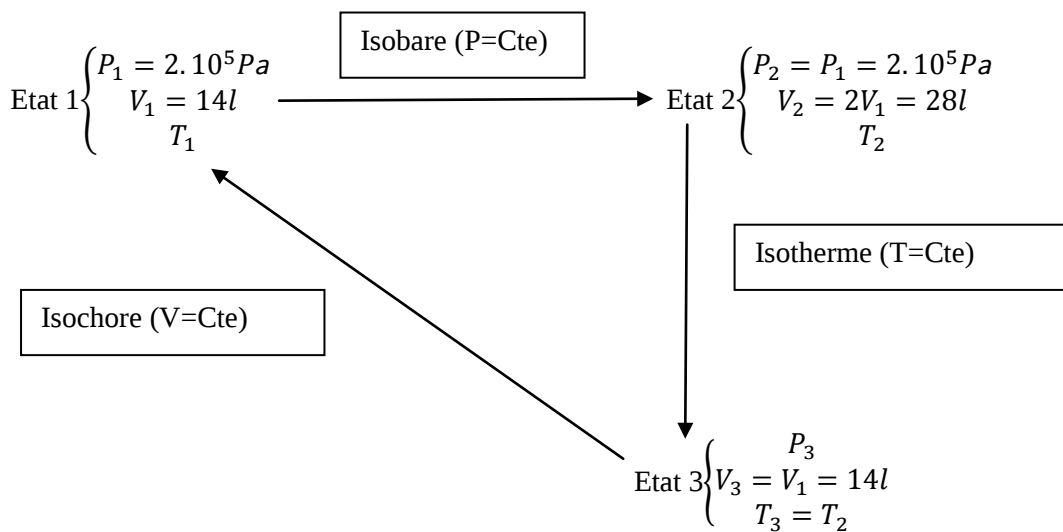
$$X = 406,25g > 0 \Rightarrow \text{donc c'est la glace qui s'est transformée}$$

On obtient :

$$m_g = 500 - 406,25 = 93,75g$$

$$m_e = 600 + 406,25 = 1006,25g$$

Exercice 8 :



$$\text{Détente isobare : } \Rightarrow \begin{cases} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_1 V_2 = nRT_1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{2V_1} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow T_2 = 2T_1$$

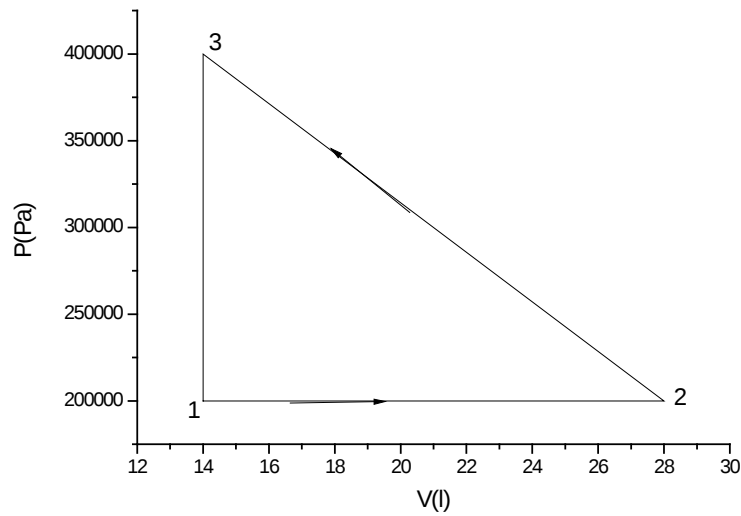
$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 14 \cdot 10^{-3}}{8,32} = 336,54K \Rightarrow T_2 = 673K$$

- la pression maximale atteinte :

$$\text{Compression isotherme } \Rightarrow \begin{cases} P_2 V_2 = nRT_2 \\ P_3 V_3 = nRT_3 \end{cases} \Rightarrow P_2 V_2 = P_3 V_3 \text{ avec } (P_2 = P_1 \text{ et } V_2 = 2V_1 = 2V_3)$$

$$\Rightarrow P_3 = 2P_1$$

2-le diagramme (P ,V)



5. Calcule les travaux et transferts thermiques échangés par le système au cours du cycle, soient W_1 , W_2 , W_3 , Q_1 , Q_2 et Q_3 en fonction de P_0 et V_0 et $\gamma=1,4$

Calcul W_1 et Q_1 $\Delta U_{1 \rightarrow 2}$: (Transformation isobare)

$$W_1 = - \int_1^2 P dV = - \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_1(V_2 - V_1) = -P_1V_1 = -2,8.10^3 j$$

$$Q_1 = Q_P = nC_P\Delta T$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow C_V = \frac{C_P}{\gamma} \quad \text{et } R = C_P - C_V \Rightarrow R = C_P - \frac{C_P}{\gamma}$$

$$R = C_P \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = C_P \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right)$$

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

$$\begin{cases} T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \\ T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} \end{cases} \Rightarrow (T_2 - T_1) = \frac{P_1}{nR} (V_2 - V_1) \Rightarrow \Delta T = \frac{P_1}{nR} \frac{\gamma}{\gamma - 1} V_1 \quad \text{et } (V_2 - V_1) = V_1$$

$$Q_1 = Q_P = nC_P\Delta T = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_1}{nR} \frac{\gamma}{\gamma - 1} V_1$$

$$Q_1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 V_1 = \frac{1,4}{1,4 - 1} (2 \cdot 10^5 \cdot 14 \cdot 10^{-3}) = 9800j$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_1 + Q_1 = 7000j$$

Calcul W_2 et Q_2 $\Delta U_{2 \rightarrow 3}$ (Transformation isotherme)

$$W_2 = - \int_2^3 P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_2 = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = 2P_1 V_1 \ln 2 = -3900j$$

$$\Delta U = W_2 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_2 = -W_2 = 3900j$$

Calcul W_3 et Q_3 et $\Delta U_{3 \rightarrow 1}$ (Transformation isochore)

$$W_3 = - \int_3^1 P dV = 0 \quad (dV = 0)$$

$$Q_3 = nC_V \Delta T$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow C_P = \gamma C_V \quad \text{et} \quad R = C_P - C_V = \gamma C_V - C_V \Rightarrow R = C_V(\gamma - 1) \Rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

On à :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 V_3 = nRT_3 \\ V_3 = V_1 \text{ et } P_3 = 2P_1 \text{ et } T_3 = T_2 = 2T_1 \Rightarrow \\ P_1 V_1 = nRT_1 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \Delta T = - \frac{P_1 V_1}{nR}$$

$$Q_3 = nC_V \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \frac{P_1 V_1}{nR}$$

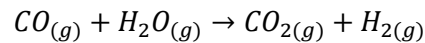
$$\Rightarrow Q_3 = - \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} = -7000j$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 1} = W_3 + Q_3 = -7000j$$

ΔU pour le cycle. :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 1} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 1} = 0$$

Exercice 9 :



1. l'enthalpie standard de la réaction à la température $T_i = 500K$

On détermine l'enthalpie à $T_0 = 298K$ avec la loi de Hess :

$$\Delta H_{T_0}^0 = \Delta H_f^0(H_{2(g)}) + \Delta H_f^0(CO_{2(g)}) - \Delta H_f^0(H_2O_{(g)}) - \Delta H_f^0(CO_{(g)}) = -41,2Kj/mol$$

$$\Delta C_P^0 = C_P^0(H_{2(g)}) + C_P^0(CO_{2(g)}) - C_P^0(H_2O_{(g)}) - C_P^0(CO_{(g)}) = 12 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\text{Loi de Kirchhoff donne : } \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT \text{ soit}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_P^0(T - 298) = -38,8 KJ/mol$$

2. la température de flamme

La réaction étant adiabatique, à P constant : $Q_P = 0$

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{réact} + \Delta H_{produits} = Q_P = 0$$

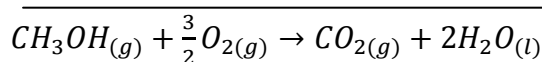
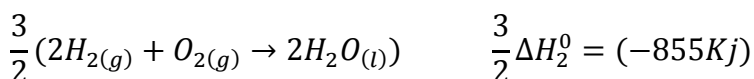
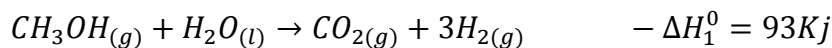
$$\Delta H_{total} = n\Delta H_R(T_i) + [nC_P^0(CO_{2(g)}) + nC_P^0(H_{2(g)})](T_f - T_i) = 0$$

$$T_f = T_i + \frac{n\Delta H_R(T_i)}{nC_P^0(CO_{2(g)}) + nC_P^0(H_{2(g)})} = 1020 K$$

Exercice n°10

1-La réaction de combustion totale du méthane : $CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

2-La variation d'enthalpie standard ΔH_{com}^0 de cette réaction :



$$\Delta H_{com}^0 = \frac{3}{2}\Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = -762Kj/mol$$

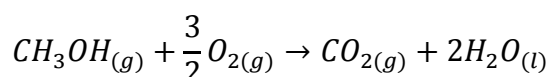
3-Chaleur a volume constant :

$$\Delta H_{com}^0 = \Delta U + RT\Delta n \quad \text{avec } Q_V = \Delta U \text{ et } \Delta n(g) = 1 - 1 - \frac{3}{2} = -1,5$$

$$Q_V = \Delta H_{com}^0 - RT\Delta n = -762.10^3 - 1,5(8,32 \times 298)$$

$$Q_V = -765,72 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

4-L'enthalpie standard de formation de $CH_3OH_{(g)}$:



Loi de Hess :

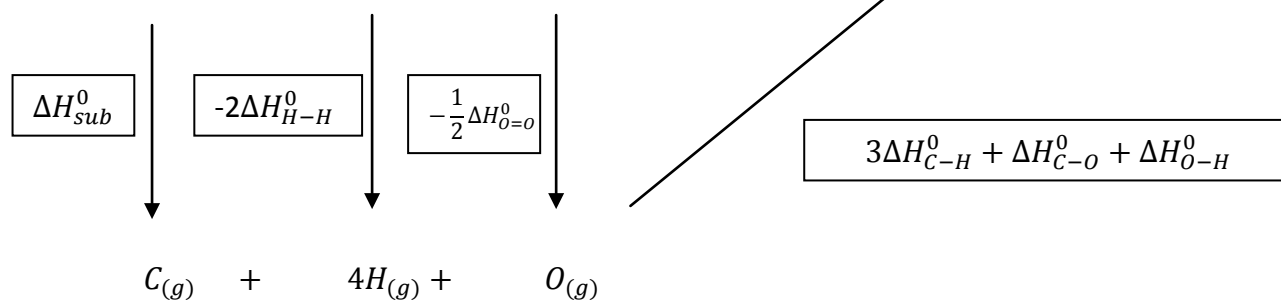
$$\Delta H_{com}^0 = \Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + 2\Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f^0(CH_3OH_{(g)}) - \frac{3}{2}\Delta H_f^0(O_{2(g)})$$

$$\Delta H_f^0(CH_3OH_{(g)}) = \Delta H_f^0(CO_{2(g)}) + 2\Delta H_f^0(H_2O_{(l)}) - \Delta H_{com}^0$$

$$\Delta H_f^0(CH_3OH_{(g)}) = -394,51 - 570 + 762 = -202,51 \text{ KJ/mol}$$

5-Valeur de l'enthalpie standard de formation de la liaison O-H :

La réaction de formation standard de méthanol :

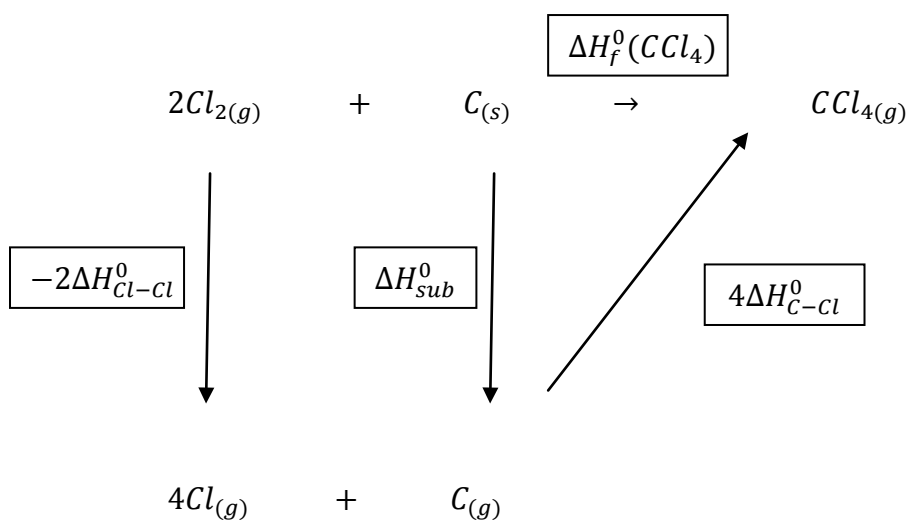


$$\Delta H_f^0(CH_3OH_{(g)}) = \Delta H_{sub}^0(C) - 2\Delta H_{H-H}^0 - \frac{1}{2}\Delta H_{O=O}^0 + 3\Delta H_{C-H}^0 + \Delta H_{C-O}^0 + \Delta H_{O-H}^0$$

$$\Delta H_{O-H}^0 = -448,51 \text{ KJ/mol}$$

Exercice 11

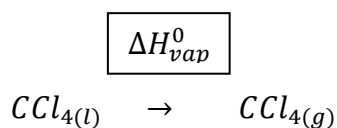
1-L'enthalpie standard de la liaison $C - Cl$ dans CCl_4



$$\Delta H_f^0(CCl_{4(g)}) = -2\Delta H_{Cl-Cl}^0 + \Delta H_{sub}^0 + 4\Delta H_{C-Cl}^0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{C-Cl}^0 = \frac{1}{4}(\Delta H_f^0(CCl_{4(g)}) + 2\Delta H_{Cl-Cl}^0 - \Delta H_{sub}^0) \dots \dots \dots (1)$$

On détermine $\Delta H_f^0(CCl_{4(g)})$:



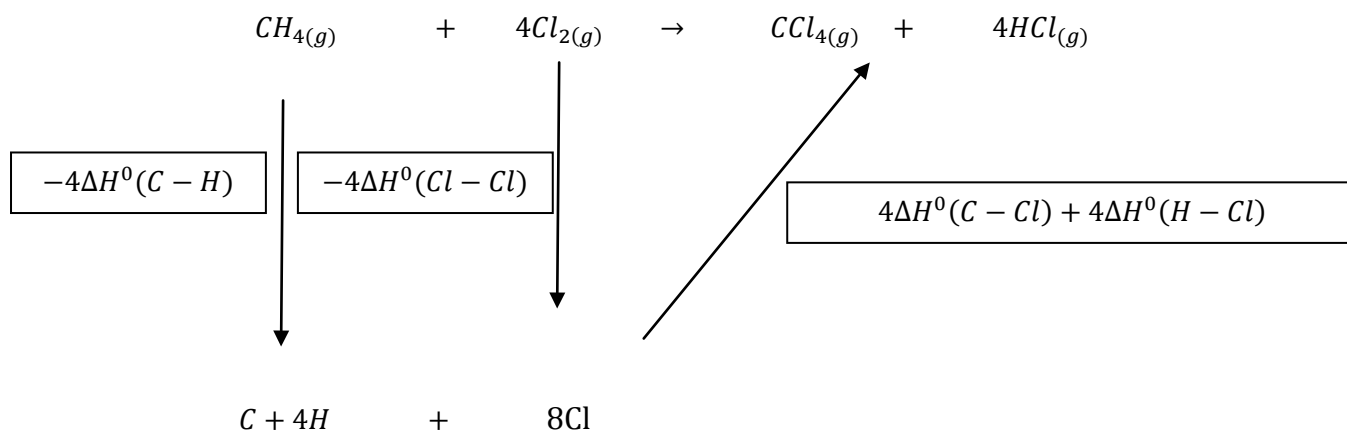
$$\Delta H_{vap}^0 = \Delta H_f^0(CCl_{4(g)}) - \Delta H_f^0(CCl_{4(l)}) \Rightarrow \Delta H_f^0(CCl_{4(g)}) = \Delta H_{vap}^0 + \Delta H_f^0(CCl_{4(l)})$$

$$\Delta H_f^0(CCl_{4(g)}) = 32,6 - 135 = -102Kj/mol$$

$$(1) \Rightarrow \Delta H_{C-Cl}^0 = -325,35Kj/mol$$

2-Variation d'entropie de la réaction :

$$\boxed{\Delta H_R^0}$$



$$\Delta H_R^0 = -4\Delta H^0(C-H) - 4\Delta H^0(Cl-Cl) + 4\Delta H^0(C-Cl) + 4\Delta H^0(H-Cl)$$

$$\Delta H_R^0 = -4(-410) - 4(-242) + 4(-325,35) + 4(-430)$$

$$\Delta H_R^0 = -413,4Kj$$

$$\Delta H_R^0 < 0 \Rightarrow \text{exothermique}$$

3-la variation de l'énergie interne de la réaction

$$\Delta U_R = \Delta H_R^0 + RT\Delta n \quad \text{et } \Delta n(g) = 0$$

$$\Delta U_R = \Delta H_R^0 = -413,4Kj$$

Calcule ΔG^0 de cette réaction

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$$

$$\Delta S_R^0 = S_{CCl_{4(g)}}^0 + 4S_{HCl_{(g)}}^0 - 4S_{Cl_{2(g)}}^0 - S_{CH_{4(g)}}^0$$

$$\Delta S_R^0 = -21j/Kmol$$

$$\Rightarrow \Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$$

$$\Rightarrow \Delta G_R^0 = -413,4 \times 10^3 - 5 \times 298(-21)$$

$$\Delta G_R^0 = 407,14Kj/mol$$

$$\Delta G_R^0 < 0 \Rightarrow \text{La réaction est spontanée dans les conditions standard}$$

Exercice 12 :

$\Delta U = \Delta H = \Delta S = 0$, sans faire les calculs on peut affirmer ce résultat car pour une transformation fermée (cyclique) la variation d'une grandeur qui est une fonction d'état est égale à 0 étant donnée que cette fonction d'état est constante.

Par application du 1^{er} principe,

$$\Delta U = Q + Q = 0 \quad \Rightarrow \quad W = -Q \quad W = \sum W_i,$$

$$W_{1,2} = -P(V_2 - V_1) , \text{ transformation isobare (P=cte)}$$

$$W_{1,2} = -P(V_2 - V_1) = -1 (44,8 - 24,4) = -24,4 \text{ l.atm}$$

$$W_{1,2} = -24,4 \text{ l.atm} \cdot 101,3 \text{ J / l. atm} = -2471,72 \text{ Joules}$$

$$W_{2,3} = 0 \text{ J (transformation isochore, V= cst)}$$

$$W_{3-1} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_3} \Rightarrow \text{Transformation isochore}$$

$$W_{3-1} = -1,8,31.273. \ln \frac{22,4}{44,8}$$

$$W_{3-1} = +1566,2 \text{ joules}$$

$$Q = -1566,2 \text{ Joules}$$

Exercice n°13

Selon la loi de Hess $H = \sum v_i \Delta H_i$ avec v_i positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

$$1. \Delta H_r = [(+(-393,5) + (-285,83)) - [2(-74,81) + (0)]]$$

$$\Delta H_r = -4071,21 \text{ KJ} \Rightarrow \text{la réaction est endothermique } (\Delta H_r < 0)$$

$$2. \text{ la chaleur à volume constant, } Q_v = \Delta U$$

$$3. H = U + PV \text{ et } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) , PV = nRT \text{ en prenant les constituants gazeux de la réaction comme parfaits.}$$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ (la variation s'applique sur le nombre de moles car la température est constante.

D'où $\Delta n = -2$ moles (1 mole gazeuse en produits et 3 moles gazeuses en réactifs)

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

$$= -4071,21 - [(-2) \cdot 8,31 \cdot 298,15]$$

$$= + 884,25 \text{ KJ}$$

la variation de l'enthalpie libre, ΔG°

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

$$\Delta S^\circ = (213,74 + 2 \cdot 69,91) - (2 \cdot 4205,14 + 186,26)$$

$$\Delta S^\circ = -8243 \text{ JK}^{-1} = -8,24 \text{ KJ.K}^{-1}$$

Alors,

$$\Delta G^\circ = -4071,21 \text{ KJ} - 298,15 (-8,243 \text{ KJ.K}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = -1552,56 \text{ KJ}$$

$\Delta G^\circ < 0$, elle est spontanée.

4-les variations de l'enthalpie et de l'entropie à 100°C s'évaluent par la loi de Kirchhof

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

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

$$\Delta C_p = (1 \cdot 37,11 + 2 \cdot 75,29) - (35,31 + 2 \cdot 29,36) = 93,66 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta H = -4071,21 \text{ KJ} + 93,66(373,15 - 298,15)$$

$$\Delta H = -2953,29 \text{ Joules}$$

$$\Delta H = + 2,95 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \Delta C_p \ln (T_2 / T_1) = - 8,22 \text{ KJ/K}$$

Exercice 14 :

$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0125$ mole d'après la masse et la masse molaire du corps $n = PV/RT$

$$n = 40.1 / 0.082.300,15 = 1,625 \text{ moles}$$

$$n_{\text{tot}} = 1,625 \text{ moles et } n(\text{NO}_2) = 1,612 \text{ moles} \Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} = X_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.0077 \cdot 40\,000 = 308 \text{ KPa} = 3,039 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0.9923 \cdot 40\,000 = 33692 \text{ KPa} = 332,52 \text{ atm}$$

$$K_p = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3,6 \cdot 10^4$$

$$K_p = e^{-\Delta G/RT} \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -3,28 \text{ J}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f(\text{NO}_2) - \Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) \text{ d'ou } \Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) = \Delta G_f(\text{NO}_2) - \Delta G_r^\circ$$

$$\Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 52,3 - (-3,28 \cdot 10^{-3}) = + 104,6 \text{ KJ}$$

A la température de la réaction ($T = 300,15 \text{ K}$)

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}_{2(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_{4(g)}) = 2 \cdot 33,4 - 12,5 = 54,3 \text{ KJ}$$

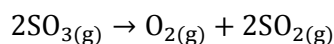
Alors,

$$\Delta S_r^\circ = \frac{54,3 - (3,28 \cdot 10^{-3})}{300,15}$$

$$\Delta S_r^0 = +0,18Kj/mol$$

Oui on peut prévoir son signe car la réaction évolue dans le sens de l'augmentation du nombre de moles et par conséquent vers l'augmentation du désordre. D'où l'entropie du système doit être positive.

Exercice 15



$$V = C + P - \phi$$

V : Variance

C: nombre de constituants indépendants ($C = N - r - s^\circ$)

N : Nombre de constituants de l'équilibre

r : nombre de transformations ou de réactions réversibles entre les constituants

s : nombre de relations particulières

p: nombre de facteurs physiques qui intervient dans l'équilibre en générale $P=2$ (T et P) si $\Delta n(\text{gaz}) = 0$, $p=1$ (température, la pression n'est plus un facteur d'équilibre

ϕ nombre de phase

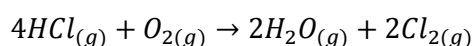
$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$ le système est Trivariant (P,T,X_i)

2-on constate que K_p de cet équilibre augmente quand la température augmente de 900 °C à 1000°C. L'équilibre se déplace vers le sens 1 la formation de SO_2 (g) et celle de O_2 soit favorisées, dans ces conditions la pression de SO_2 diminue et celles de SO_2 et O_2 augmentent

D'après la loi de Le Chatelier, si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique

$$\text{En effet : } \frac{d(\ln K_p)}{dt} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad \ln(K_{p2}) = \ln(K_{p1}) + \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \Delta H_T^\circ = 72.17 \text{ Kcal}$$

Exercice 16:



$$\text{La loi de Hess } \Delta H_{298}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2) - 4\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = -114.4 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S^\circ(\text{Cl}_2) - 4S^\circ(\text{HCl}) + S^\circ(\text{O}_2) = -129 \text{ J/mol.K}$$

$$1- \text{ Loi d'action de masse : } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ avec } \Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -75.958 \text{ KJ/mol} \quad K_p = 2.06 \times 10^{13}$$

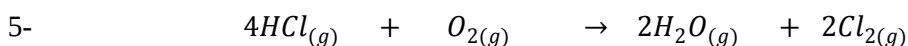
2- L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique puisque $\Delta H_{298}^{\circ} = -114.4 \text{ KJ/mol} < 0$ si T augmente l'équilibre déplace dans le sens 2

3- L'influence de la pression : l'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses comme $\Delta v = -1 < 0$ si P augmente l'équilibre déplace dans le sens 1

4- l'enthalpie standard ΔH_T° de la réaction à T= 923 K :

loi de Kirchhoff donne : $\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_P dT$ soit

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_P (T - 298) = -121.15 \text{ KJ/mol}$$



Quantité de moles	HCl	O2	H2O	Cl2	Total
E initial	4	1	0	0	5
E équilibre	$4(1 - \xi)$	$1 - \xi$	ξ	ξ	$5 - \xi$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{(5 - \xi)\xi^4}{16P^2(1 - \xi)^5} \quad P = \sqrt{\frac{(5 - \xi)\xi^4}{16K_p(1 - \xi)^5}} = 88.5 \text{ bars}$$

6- Pressions partielles à l'équilibre

Constituants	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
P _i (bar)	24.7	6.17	28.81	28.81

Exercice 17 :

1- Si (P)↑ augmente → (n_g) diminue ↓ → sens 2

2- Si (T) ↑ augmente → sens endothermique $\Delta H_r = \Delta H_f^{\circ}(\text{PCl}_3) - \Delta H_f^{\circ}(\text{PCl}_5) = 88.9 \text{ KJ}$ donc si (T) augmente et $\Delta H_r > 0$ → sens 1

3- Si on diminue la concentration molaire de PCl₅ l'équilibre se déplace dans le sens de compenser cette perte → sens 2

7- la constante d'équilibre K_p à 500 K : $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ avec $\Delta G^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$

$$\Delta G^\circ = 3.8 \text{ KJ/mol} \quad K_p = 0.4$$

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
T ₀	0.15	0	0
T _{éq}	0.15-x	x	x

$$K_p = \frac{P_{Cl_2} P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}} = \frac{x^2 P_T}{(0.15-x)(0.15+x)} = 0.4 \rightarrow x = 0.015 \text{ mol}$$

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
T _{éq}	0.099 mol	0.015 mol	0.015 mol

Exercice 18 :

- 1- La dissociation de H₂ n'entraîne pas de modification de pression car le nombre de mole totale ne change pas $P_t = P_{H_2} + P_{HI} = 3.28 + 0.82 = 4.1 \text{ atm}$

	H ₂	+	I ₂	→	2HI _(g)	n _g
E initial	0.05		0		0.2	0.25
E équilibre	0.05+0.1 α		0.1 α		0.2(1 - α)	0.25
P-Partielle	$\frac{(0.05 + 0.1\alpha)4.1}{0.25}$		$\frac{(0.1\alpha)4.1}{0.25}$		$\frac{0.2(1 - \alpha)4.1}{0.25}$	

$$3- K_p = \frac{0.04(1-\alpha)^2}{0.1\alpha(0.05+0.1\alpha)} = 37.2 \Rightarrow \alpha = 0.13$$

$$P_{H_2} = 1.0332 \text{ atm}, P_{I_2} = 0.2132 \text{ atm}, P_{HI} = 2.8536 \text{ atm}$$

References:

- [1] : ARNAUD, Paul. Chimie physique cours. Paris : 4e- 2d Dunod, 1998 .
- [2] : LAUFFENBURGER, Yvan. Introduction à la thermodynamique chimique. Alger : Office des Publications Universitaires, 1983,
- [3] : SEKKAL, Zohir. Introduction à la thermodynamique chimique. Alger : Office des Publications Universitaires, 1983,.
- [4] : FABRE, Paul-Louis. Thermodynamique et cinétique chimique. Paris : Ellipses, 1998
- [5] : ROUX, Robert. Thermodynamique chimique et Electrochimie, Cours et exercices corrigés. Paris : Dunod, 2002,
- [6] : TROUILHET, Jean-Pierre. Thermodynamique de la réaction chimiques Rappels de cours Exercices et problèmes corrigés. Paris : Ellipses, 1991,.
- [7] : PONS Jean-Noël et Michel ROBINEAU. Thermodynamique et équilibres chimiques : Rappels de cours Exercices et problèmes corrigés. Paris : Vuibert, 2001,
- [8] QUEYREL Jean-Louis et Jaques MESPLEDE. Précis de Physique, cours et exercices résolus. Bréal, 1990
- [9] : BOCQUET, L et al. Toute la thermodynamique, la mécanique des fluides et les ondes mécaniques. Paris : Dunod, 2002
- [10] : FICINI, Jean et al. Eléments de Chimie-Physique : Thermodynamique Equilibres chimiques. Paris : Hermann, 1969,
- [11] QUEYREL Jean-Louis et Jaques MESPLEDE. Précis de Chimie, cours et exercices résolus : Thermodynamique et cinétique chimique. Bréal, 1997,
- [12] R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale Editions OPU - Alger, 04-1993
- [13] S. Olivier et H. Gí'e, Technique et documentation, Lavoisier 1996.
- [14] H. BRUCE MAHAN, Thermodynamique Chimique Inter-Editions Paris 1977.