

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**CENTRE UNIVERSITAIRE AHMED ZABANA
RELIZANE**

INSTITUT : SESNV

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Thermodynamique Chimique

Filière « Chimie »

Contenu de la matière :

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts :

Chapitre II : Les équilibres chimiques :

Chapitre III : Le corps pur :

Chapitre IV : Les solutions :

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts :

- Les fonctions caractéristiques des systèmes ouverts,
- Notion de potentiel chimique
- Application à la réaction chimique.

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie et la matière entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors d'une transformation de la matière.

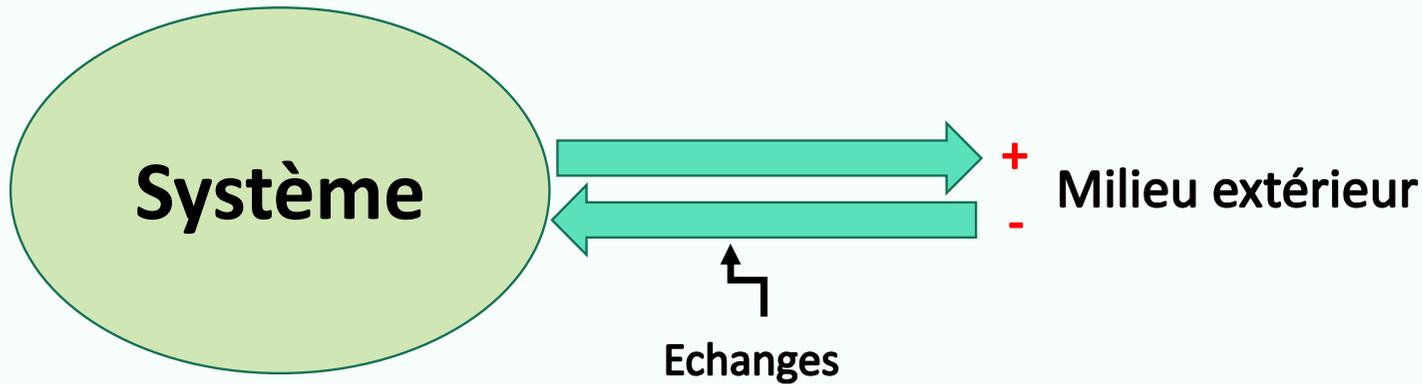
Un système thermodynamique est une portion de l'univers où l'espace est délimité par une surface, que l'on isole du reste de l'univers. C'est une zone qui peut effectuer des échanges avec le milieu extérieur.

Trois types des systèmes thermodynamique

Ouvert: échange de matière et de énergie avec le milieu extérieure

Fermé: échange uniquement l'énergie avec le milieu extérieure

Isolé: n'échange ni l'énergie ni la matière avec le milieu extérieure



Paramètre intensif : Sont les variables indépendantes à l'étendue de la phase comme température, force, pression, vitesse, concentration,

Paramètre extensive : Sont les variables proportionnelles à l'étendue de la phase comme longueur, masse, volume, charge électrique, capacité calorifique.

Fonction d'état : C'est une fonction qui dépend juste de l'état initial et l'état final et indépendant de chemine suivi.

L'énergie interne (U), l'enthalpie (H) et l'entropie (S) sont des fonction d'état

Le travail (w) et la quantité de chaleur (Q) sont pas des fonction d'état

Les différents types de transformation:

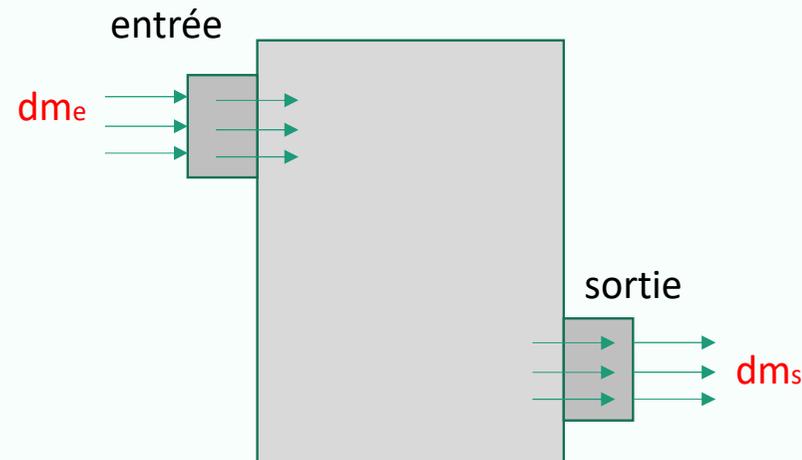
Transformation isobare: transformation dans la quelle la pression du système reste constant au coure de la transformation.

Transformation isochore: transformation dans la quelle le volume du système reste constant au coure de la transformation.

Transformation isotherme: transformation dans la quelle la température du système reste constant au coure de la transformation.

Transformation adiabatique: transformation dans la quelle le système ne change pas la chaleur au milieu extérieure.

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts



- La masse reste constante en fonction de temps
- Le débit massique D_m et la quantité de matière en fonction du temps $D_m = \frac{dm}{dt}$
- Dans un régime stationnaire la quantité de matière égale quantité de matière sortie
 $dm_e = dm_s$
- Donc $D_{m_e} = D_{m_s}$

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

- L'application de la première principe de la thermodynamique montre que

$$U_{S_{y\text{ ouvert}}} = \text{cst} \quad H_{S_{y\text{ ouvert}}} = 0 \quad S_{S_{y\text{ ouvert}}} = 0$$

$$dU_{S_{y\text{ fer}}} = U_{S_{y\text{ fer}}}(t + dt) - U_{S_{y\text{ fer}}}(t)$$

$$U_{S_{y\text{ fer}}}(t + dt) = U_{S_{y\text{ ouv}}} + U_s$$

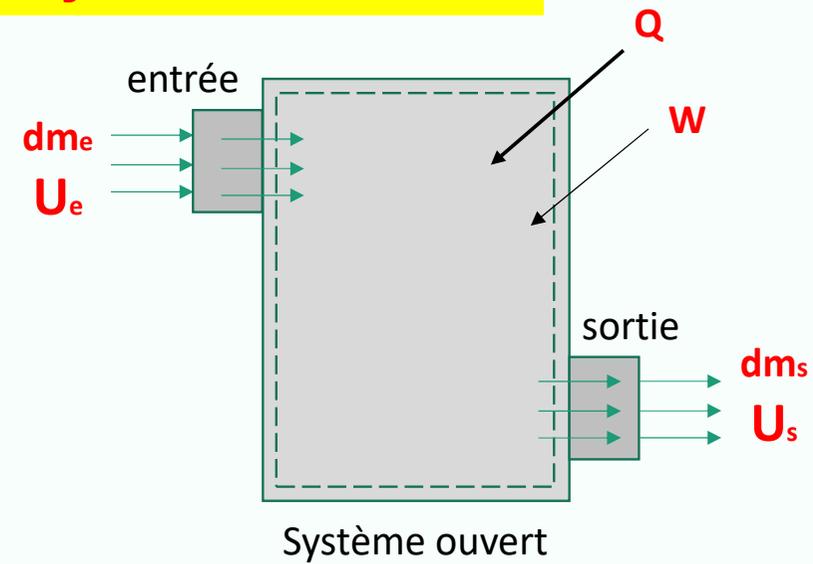
$$U_{S_{y\text{ fer}}}(t) = U_{S_{y\text{ ouv}}} + U_e$$

$$U_s = dm \cdot u_s$$

$$U_e = dm \cdot u_e$$

$$dU_{S_{y\text{ fer}}} = U_s - U_e$$

$$dU_{S_{y\text{ fer}}} = dm \cdot [u]_e^s$$



Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

Potentielle chimique

Le potentiel chimique d'un constituant dans une phase donnée est une fonction d'état. Il définit le changement de l'énergie de Gibbs lorsque le nombre de particules d'un composant correspondant est modifié. Le potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ composant d'un système est la dérivée de tout potentiel thermodynamique divisé par la quantité (le nombre de molécules) de cette composante,

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G^*(T, p, n)}{\partial n} \right)$$

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

Pour n moles de corps pur, la variation d'enthalpie libre :

$$dG = VdP - SdT$$

Dans une mélange a plusieurs constituant

$$dG = -S.dT + V.dP + \mu.dn$$



$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} dn$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$



$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{identité d'Euler})$$

Le potentiel chimique μ^* d'un corps pur (constituant physicochimique unique du système étudié) est défini comme la dérivée partielle de la fonction enthalpie libre G^* de ce corps pur, relativement à la quantité de matière

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

En peut exprimer la variation de potentielle chimique d'un corps pure avec différents équation d'état **U** (énergie interne) et **H** (enthalpie)

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$



$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V}$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$



$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, P}$$

Pour étudier la variation du potentiel chimique avec la température et pression, il faut calculer la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la température et pression

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right] \right)_{T, P} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{P, T}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right] \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P, T}$$

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_m^*(T, p) \implies \Delta \mu^* = -\int S_m^*(T, P).dT \qquad \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right)_{p,T} = V_m^* \implies \Delta \mu^* = \int V_m^*.dP$$

Potentielle chimique pour un gaz parfait

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} \implies \mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Potentielle chimique pour un mélanges gazeux

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0}\right) \implies \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln x_i$$

Potentielle chimique pour un solide ou un solvant

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c_0}\right)$$

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts

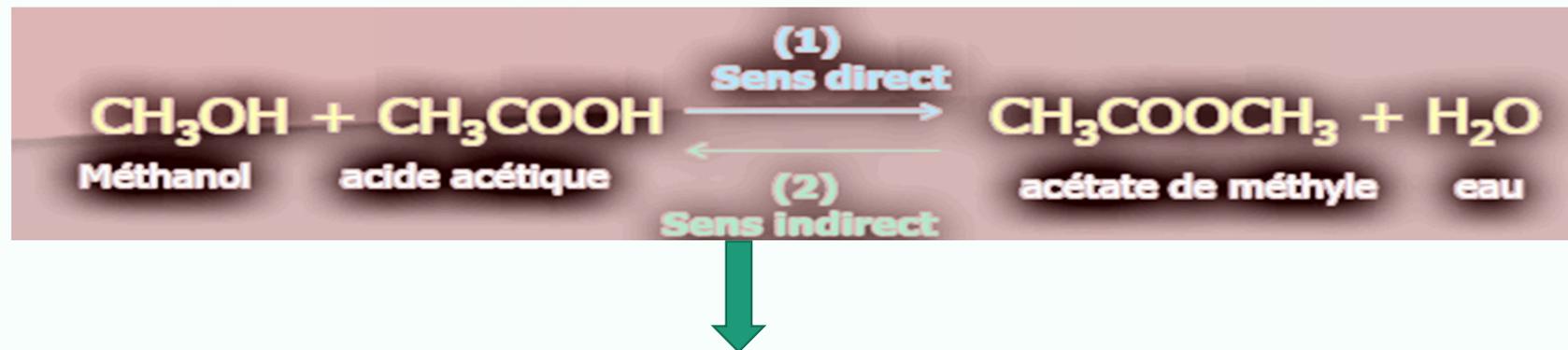
activité, d'une espèce chimique exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce dans un état standard à la même température. La notion d'activité chimique est surtout employée pour les phases liquide et gaze.

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln a_i$$

gaz parfait	$a_i = \frac{p_i}{p^0}$, pression partielle en <i>bars</i>
soluté	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$, concentration en <i>molL⁻¹</i>
solvant ou liquide pur, ou solide	$a_i = 1$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

L'équilibre, un système est dit en état d'équilibre chimique les quantités de matière des réactifs et des produits présentés dans le système restent constantes en dehors de toute intervention de l'extérieur



il y a équilibre entre deux réactions. Les vitesses des deux réactions étant identiques.

L'équilibre chimique est un équilibre dynamique les réactions de sens direct (1) et indirect (2) continuent à évoluer de même vitesse en fonction du temps

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Equilibre homogène, Tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse (les réactifs et les produits de même phase) les substances sont: toutes à l'état gazeux, ou à l'état liquides ou à l'état solide.



Etat Gazeux :



Etat liquide :



Solution:



Equilibre hétérogène, Tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique ou il y a au moins deux phases différentes.

-Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, ou de gaz et de liquide ..



Mélange gaze et solide :



Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Loi d'action des masses

Un système réactionnel, soumis à une réaction chimique on équilibre, L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée constante d'équilibre K donnée par la loi d'action de masse :

a est l'activité des éléments

K_a sans unité et ne dépend que de la température



$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \left(\frac{\text{produits}}{\text{réactifs}} \right)$$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint enthalpie libre $\Delta G(T) = 0$

$$\Delta G(T) = -RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\Delta G(T) = -RT \ln K_a$$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

- K_a dépend uniquement de la température, $K_a(T)$.
- K_a est sans unités
- Pour les gaz parfaits, l'activité est égale à la pression partielle du gaz ($a \rightarrow p$)
d'où $K_a = K_p$
- Pour les solutions diluées l'activité est égale à la concentration de la solution
 $K_a = K_c$
- Pour les solides purs l'activité (a) est égale à **1**
- Pour les solvants l'activité (a) est égale à **1**

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Equilibre homogène en phase liquide



$$K_a = K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^1 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^1}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}^1 \cdot a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1} \quad \text{1 liquide pur}$$

$$K_a = K_a = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^1}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^1 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1}$$

Equilibre homogène en phase gazeuse



$$K_a = K_p = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2}^1 \cdot a_{\text{H}_2}^3} \quad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^1 \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Equilibre hétérogène



$$K_a = K_p = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^1 \cdot a_{\text{H}_2}^4}{a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad \text{1 solide}$$

$$K_a = K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad \text{1 solide}$$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Effet de la Température sur la constante d'équilibre

La constante d'équilibre K_a à une relation direct avec la température

$$\Delta G(T) = -RT \ln K_a \text{ et comme } \Delta G(T) = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_r - T\Delta S_r = -RT \ln K_a$$



$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{d\Delta H_r}{RT^2}$$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

déplacement d'équilibre



À l'équilibre $\Delta G^0(T) = -RT \ln K_a$  $\ln K_a = -\frac{\Delta G(T)}{RT}$

Si on a une variation dans la valeur de K_a varie, le système est on d'hors d'équilibre (n'est plus en équilibre). Il évolue pour atteindre un nouvel équilibre.

Les facteurs influencent sur le déplacement de l'équilibre sont:

- Température T,
- Pression totale P ou Pressions partielles
- Concentrations

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

affinité chimique

L'affinité chimique (A) de la réaction est par définition l'opposé de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

$$A(T, P, \xi) = -\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)$$

L'affinité chimique est une fonction d'état. L'affinité chimique standard A^0 est la valeur de l'affinité chimique lorsque tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de la température et

$$A^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Condition d'évolution d'un système

$$A(T,P,\xi) d\xi > 0$$

$$\Delta_r G(T,P,\xi) d\xi < 0$$

Condition d'équilibre d'un système

$$A(T,P,\xi) = 0$$

$$\Delta_r G(T,P,\xi) = 0$$

Sens d'évolution d'un système

$A(T,P,\xi) > 0$ $\Delta_r G(T,P,\xi) < 0$ $d\xi > 0$ évolution spontanée dans le sens 1 (sens direct)

$A(T,P,\xi) < 0$ $\Delta_r G(T,P,\xi) > 0$ $d\xi < 0$ évolution spontanée dans le sens 2 (sens indirect)

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

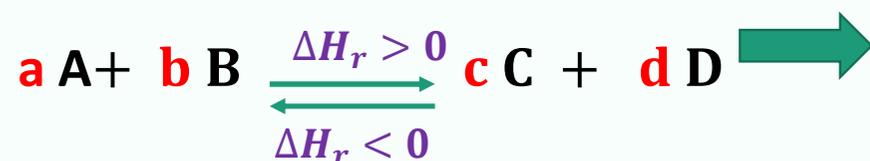
Loi de Le CHATELIER

Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre (T,P,C), le système évolue dans le sens qui tend à **s'opposer** à cette modification.

Effet de la température sur l'équilibre

- Lorsque on **augmente la température**, l'équilibre se déplace dans le sens **endothermique**, (le sens où ΔH_r est Positif).
- Lorsque on **démunie la température**, l'équilibre se déplace dans le sens **exothermique**, (le sens où ΔH_r est négatif).

Exemple

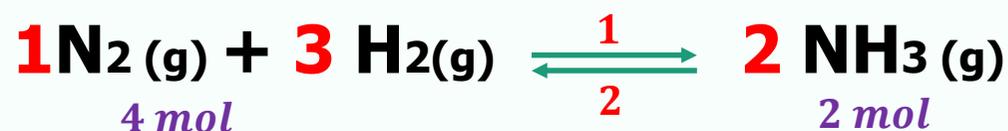


Lorsque on **augmente la température** l'équilibre se déplace dans le **sens 1**
Lorsque on **démunie la température** l'équilibre se déplace dans le **sens 2**

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Effet de la pression sur l'équilibre

Lorsque on **augmente pression**, le système évolue pour **démunissions** de se pression , c'est-à-dire le sens qui **diminue** le nombre de moles de **gaz**



Lorsque on **augmente** la pression totale l'équilibre se délace dans **le sens 1**

Lorsque on **diminue** la pression totale l'équilibre se délace dans **le sens 2**

Effet des variations de concentration et la pression partielle

Lorsque on **augmente** la concentration ou la pression partielle d'une constituants , le système évolue dans le **sens qui consumé** cette constituant ajouté



Lorsque on **augmente** la pression partielle de **N2 au de H2** l'équilibre se délace dans **le sens 1**

Lorsque on **diminue** la pression partielle de **N2 au de H2** l'équilibre se délace dans **le sens 2**

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Relation entre K_p et K_c

Soit l'équilibre suivante:



$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_C^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_C^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad K_c = \frac{C_C^c \cdot C_C^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Et comme $C_i = \frac{n_i}{V}$ et $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT \Rightarrow P_i = C_i RT$

$$K_p = \frac{C_C^c RT^c \cdot C_C^d RT^d}{C_A^a RT^a \cdot C_B^b RT^b} \Rightarrow K_p = \frac{C_C^c \cdot C_C^d}{C_A^a \cdot C_B^b} RT^{(d+c)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c RT^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (d + c) - (a + b)$$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Relation entre K_p et K_x

Soit l'équilibre suivante:



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_C^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad C_i = \frac{n_i}{V}$$

Et comme $x_i = \frac{n_i}{n_T}$ et $C_i = \frac{n_i}{V}$

Avec la loi de Raoult $P_i = X_i P \longrightarrow X_i = \frac{P_i}{p} \longrightarrow K_p = \frac{X_C^c P^c \cdot X_C^d P^d}{X_A^a P^a \cdot X_B^b P^b}$

$$K_p = K_X P^{\Delta n}$$

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_C^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

$$\Delta n = (d + c) - (a + b)$$

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

degré de liberté

Le degré de liberté ou le **variance** représente le nombre des facteurs indépendants qui peuvent décrire le système

la variance est déterminée par la **relation de Gibbs**

$$v = n + 2 - r - \varphi$$

n : le nombre de constituants

r : le nombre de relations qui lient les constituants

φ : le nombre de phases

2 : le nombre de facteurs physiques qui

Tout les gaz = 1 phase; chaque solide = 1 phase; chaque liquide = 1 phase

Chapitre 2 : Les équilibres chimiques

Exemples



$$v = n - r - \varphi + 2$$

$$v = 3 - 1 - 2 + 2$$

$$v = 2$$

la connaissance de deux paramètres suffit à connaître les proportions de l'équilibre (T, concentration de Ag^+ et Cl^-)



$$v = n - r - \varphi + 2$$

$$v = 4 - 1 - 3 + 2$$

$$v = 2$$

la connaissance de deux paramètres suffit à connaître les proportions de l'équilibre (T, P)

Chapitre 3 : Les corps pur

Le gaz parfait

Nous appellerons gaz parfait (ou gaz idéal) un fluide à l'état gazeux dont le multiple de la pression et du volume, PV , reste proportionnel à sa température. La constante de proportionnalité est nommée constante du gaz, et notée R ; elle dépend de la nature du gaz.

$$. \quad P.V = n.R.T$$

P : la pression (Pa),

V : le volume (m^3),

T : la température (K),

R : la constante du gaz considéré ($J K^{-1} mol^{-1}$).

Chapitre 3 : Les corps pur

Les gaz parfaits obéissent aux lois suivantes :

Loi de Boyle - Mariotte

à température et masse constantes, le produit de la pression par le volume du gaz est constant

$$: \quad P \cdot V = Cte$$

Loi de Gay - Lussac

sous pression constante, le volume d'une masse de gaz donnée est proportionnelle à sa température absolue : $V = V_0 \frac{T}{T_0}$ où V_0 est le volume du gaz à $T_0 = 273,15 \text{ K}$

Loi de Charles

à volume constant, la pression d'une masse de gaz donnée est proportionnelle à sa température absolue: $P = P_0 \frac{T}{T_0}$ où P_0 est la pression du gaz à $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

Loi d'Avogadro

dans les conditions normales de pression et température tous les gaz parfaits pris occupent le même volume. $V_m = 22,414 \text{ L}$.

Chapitre 3 : Les corps pur

Mélanges de gaz parfaits

On appelle *fraction massique* du g_i i^{ème} gaz faisant partie du mélange le rapport de sa masse m_i à la masse m de tout le mélange.

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

On appelle fraction molaire X_i du i^{ème} gaz le rapport du nombre de moles de ce gaz par le nombre total de moles du mélange.

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

On appelle volume partiel V_i du i^{ème} gaz du mélange le volume occuperait ce gaz par rapport au volume totale du mélange:

$$V_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^N V_i} = X_i \cdot V$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Echange de travail et de chaleur

Le travail échangé entre un système et le milieu extérieur résulte des forces extérieures appliquées au système. Le travail élémentaire :

$$\delta w = \vec{F} d\vec{l}$$

le travail échangé entre un gaz parfait et le milieu extérieur résultant des forces de pression. On montre que :

$$\delta w = - P_{\text{ext}} dV$$

L'énergie interne.

Le premier principe de la thermodynamique relie la chaleur échangée par le système au travail et à la variation de l'énergie interne ΔU de ce système

L'énergie interne U est une fonction d'état

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



$$\Delta U = W + Q$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Application du premier principe

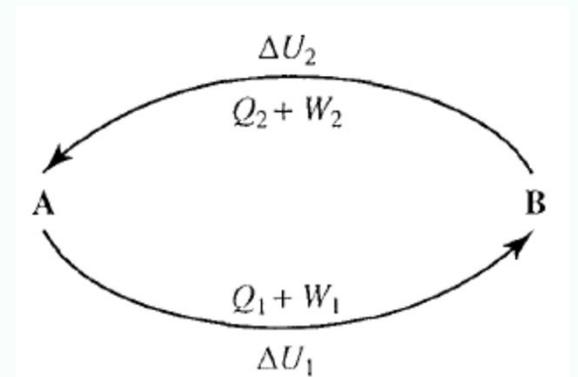
Transformation Cyclique

Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial.

$$\Delta U = U_{A \rightarrow B} + U_{B \rightarrow A} \longrightarrow \Delta U = U_1 + U_2$$

$$\Delta U = (Q_1 + W_1) + (Q_2 + W_2) \text{ avec } Q_1 = -Q_2 \text{ et } W_1 = -W_2$$

$$\Delta U = 0$$



Chapitre 3 : Les corps pur

Transformation Adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) :

$$dU = \delta w + \delta Q \text{ et } \delta Q = 0 \text{ donc } dU = \delta w$$

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait. On montre que $PV^\gamma = cte$

Transformation isochore.

D'après le premier principe, une variation élémentaire dU de U s'écrit :

Et comme $dU = \delta w + \delta Q$ et lorsque $V = Cte$ donc $W=0$

alors

$$dU = \delta Q \quad \Delta U = Q = nc_v \Delta T$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Transformation isotherme

Au cours d'une transformation isotherme la température $T=Cte$ donc l'énergie interne est nul

$$dU = mc_v dT = 0$$



$$W = -Q$$

Enthalpie d'un gaz parfait

Lorsque Un système subit une transformation isobare le système passe d'un état d'équilibre interne (1), où sa pression P_1 est égale à P_{ext} , à un état d'équilibre thermodynamique interne (2), où sa pression P_2 est de nouveau égale à P_{ext} . la variation d'énergie interne donner par la relation

$$dU = \delta w + \delta Q \quad \delta w = - \int P_{ext} dV \Rightarrow w = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

Chapitre 3 : Les corps pur

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w + Q_p$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -(P_2V_2 - P_1V_1) + Q_p \longrightarrow Q_p = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

Cette transformation particulière nous amène à définir une nouvelle fonction d'état pour le système : la fonction enthalpie H.

$$\text{Fonction enthalpie : } H = U + PV.$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Fonction enthalpie : $H = U + PV$.

$$H = U + P V \longrightarrow dH = dU + P dV + V dP$$

$$\left. \begin{array}{l} dH = dU + P dV + V dP \\ dU = \delta Q + \delta W \\ \delta Q = C_p dT + h dP \\ \delta W = -P dV \end{array} \right\} \longrightarrow dH = C_p dT + (h + V) dP$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Calcul la coefficient h pour un gaz parfait :

$$h_{(P,T)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad PV = nRT \quad \longrightarrow \quad h_{(P,T)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{nR}{P} \right) = -V$$

$$dH = c_{p(P,T)} dT + (h_{(P,T)} + V) dP \quad \text{avec} \quad h_{(P,T)} = -V$$

$$dH = c_{p(P,T)} dT$$

A priori H est donc une fonction des variables P et T . Montrons que $C_p(P;T)$ ne dépend que de la variable T pour un gaz parfait

Chapitre 3 : Les corps pur

Calcul de la dérivée partielle de C_p

Pour un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{P}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = 0$$

$C_p(P, T)$ ne dépend pas de la variable P
pour un gaz parfait.

$$dH = c_{p(T)} dT$$

Chapitre 3 : Les corps pur

un gaz vérifie la 2eme loi de Joule si son enthalpie ne dépend que de la température :

$$H_B - H_A = \int_{T_A}^{T_B} c_{P(T)} dT$$

Si $c_P(T)$ ne dépend pas de la température

$$H_B - H_A = c_P (T_B - T_A)$$

Chaleurs massiques pour les gaz parfaits

Pour les gaz parfaits monoatomiques

$$c_P = \frac{5}{2} R \quad , \quad c_V = \frac{3}{2} R \quad , \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1,66$$

Pour les gaz parfaits diatomiques

$$c_P = \frac{7}{2} R \quad , \quad c_V = \frac{5}{2} R \quad , \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Entropie d'un gaz parfait (S)

La seconde loi de la thermodynamique dit que lorsque des processus (réels) irréversibles se produisent, le désordre dans l'environnement système augmente. La mesure du désordre dans un système est appelée entropie

Le changement d'entropie d'un système lorsqu'il se déplace dans un processus infinitésimal entre deux états d'équilibre est

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

dQ est la chaleur transférée dans un processus réversible entre les deux états initiale et finale

Le changement d'entropie d'un système à mesure qu'il passe d'un état initial à un état final par la relation

$$TdS - \delta Q = 0$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Pour toute transformation irréversible d'un système fermé, $TdS - \delta Q > 0$

Pour savoir si un procédé est spontané, il faut connaître les variations d'entropie qui ont lieu à la fois dans le système et dans le milieu extérieur.

$dS \geq 0$: pour qu'une transformation quelconque puisse se produire.

$dS = 0$: le processus est réversible (**équilibré**)

$dS > 0$: le processus est irréversible (**spontané**)

$dS < 0$: le processus est impossible (**ne se fait pas**)

Chapitre 3 : Les corps pur

L'entropie d'un gaz parfait s'obtient directement de l'expressions de l'énergie interne

$$TdS - \delta Q = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta W + \delta Q \\ \delta Q = dU - \delta W \\ dU = C_V dT \end{array} \right.$$



$$Tds = du + pdv = c_v dT + pdv$$



$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$



$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Semblablement $Tds - \delta Q = 0$

$$Tds = dh - vdp = c_p dT - vdp$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Avec l'approximation de chaleurs massiques constantes, ces deux expressions s'intègrent analytiquement

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Si l'on tient compte des variations des chaleurs massiques avec la température, on peut calculer une fois pour toutes les intégrales et les tabuler en fonction de la température

$$s^0(T) \equiv \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T}$$

$$s_2 - s_1 = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Chapitre 3 : Les corps pur

3^{ème} principe (ou principe de NERST)

Énoncé : L'entropie de tout corps cristallisé pur, pris dans son état allotropique le plus stable, est nulle en 0°k absolu.

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

L'enthalpie libre d'un gaz parfait (G)

Considérons une transformation effectuée à la température **T** et à pression constante **P**. On suppose ici que le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Soit **Q_P** la chaleur mise en jeu par le système. Comme la pression **P** est constante, la variation d'enthalpie du système est égale à la chaleur mise en jeu

$$\Delta H_{\text{sys}} = Q_P.$$

Chapitre 3 : Les corps pur

$$\Delta H_{\text{sys}} = Q_P$$



$$\Delta S = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$



$$G = H - TS$$

Pour un gaz parfait

$$G = H - TS$$



$$dG = dH - SdT - TdS$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\delta Q = TdS$$

$$dH = TdS + VdP$$



$$dG = VdP - SdT$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Chapitre 3 : Les corps pur

Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

De la même façon on peut tirer de $G = H - TS \rightarrow \frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$

Relation de Gibbs -Helmholtz pour une substance $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2}$

Relation de Gibbs- Helmholtz pour un réactif en transformation chimique

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

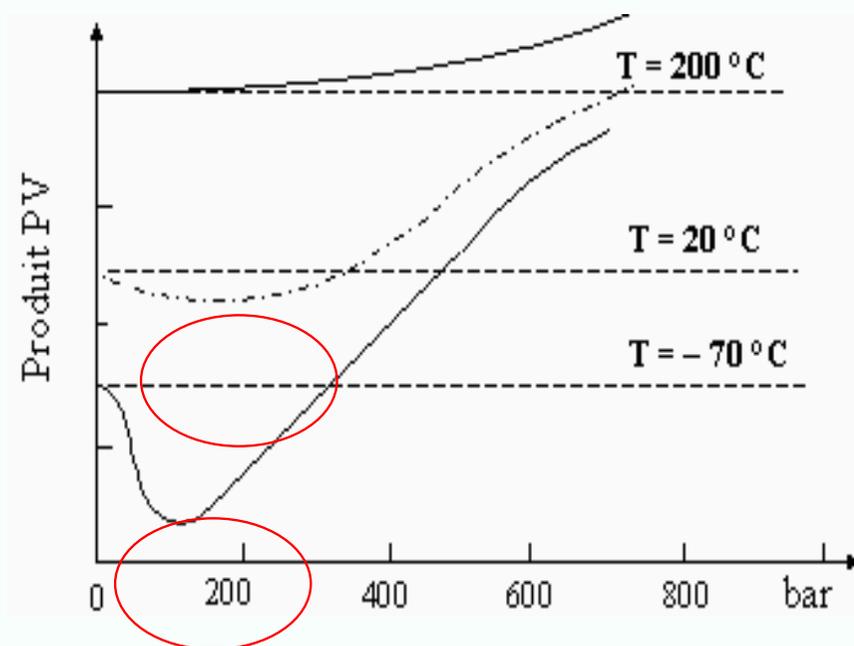
Chapitre 3 : Les corps pur

Le gaz réel

il est bon d'utiliser la loi des gaz parfait pour effectuer des calculs de gaz. Cependant, l'approximation donne une erreur considérable à très haute pression, près du point critique, ou près du point de condensation d'un gaz. Contrairement aux gaz parfaits, un vrai gaz (**gaz réel**) est soumis à:

- Les forces de Van der Waals
- Effets de compressibilité
- Effets thermodynamiques hors équilibre
- Capacité thermique spécifique variable

Le produit $P V$ tend à croître au fur et à mesure que la pression croît. Pour un **gaz réel** la déviation par rapport à la loi de MARIOTTE croît soit avec l'augmentation de la pression, soit avec la diminution de la température



Chapitre 3 : Les corps pur

Equation de van der Walls

L'équation de van der Walls modifie la loi des gaz parfaits prenant compte la taille finie des molécules ainsi que les forces de cohésion (attractives) entre celles-ci. décrire le comportement d'un gaz réel plus précisément que le modèle des gaz parfaits,

le volume réellement disponible dans une système égale le volume totale de système on élimine le volume occupé par les molécules elles-mêmes (b). , (b) étant le volume réel des molécules, Le volume disponible devient égale à $(V - b)$ ce que l'on nomme aussi le covolume. Le produit PV devient donc :

$$P(V - b) = n R T \quad \longrightarrow \quad P(V_m - b) = R T$$

Pour tenir compte de ces interactions entre les molécules gazeuses, VAN DER WAALS a introduit une correction au terme P de l'équation de BOYLE-MARIOTTE sous la forme

$$P + a / V^2$$

Chapitre 3 : Les corps pur

la loi de VAN DER WAALS sous la forme : $(P + a / V^2)(V - b) = n R T$

Pour une mole, la loi devient :

$$(P + (a / V_m^2))(V_m - b) = R T$$

Paramètres(a et b) de l'équation de VAN DER WAALS

Gaz	a (bar litre ² mol ⁻²)	b (litre mol ⁻¹)
H ₂	0,244	0,0266
O ₂	1,36	0,0318
N ₂	1,39	0,0391
CO	1,49	0,0399
NH ₃	4,17	0,0305
H ₂ O	5,46	0,0318
CO ₂	3,59	0,0427
CH ₄	2,25	0,0428

Comparaison entre le model des gaz parfait et gaz réel

Pression observée (bar*)	Pression idéale	Pression de VAN DER WAALS
<i>hydrogène</i>		
50	48,7	50,2
75	72,3	75,7
100	95,0	100,8
<i>gaz carbonique</i>		
50	57,0	49,5
75	92,3	73,3
100	133,5	95,8

Chapitre 3 : Les corps pur

Le point critique

d'un corps pur est l'unique pression (P_c) et l'unique température (T_c) au-delà desquelles il n'y a plus de distinction possible entre liquide et solide.

Les coordonnées du point d'inflexion correspondent aux coordonnées du point critique : P_c , V_c et T_c . Au point critique la dérivée première et la dérivée seconde de la fonction $P = f(V)$, sont égales à zéro.

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

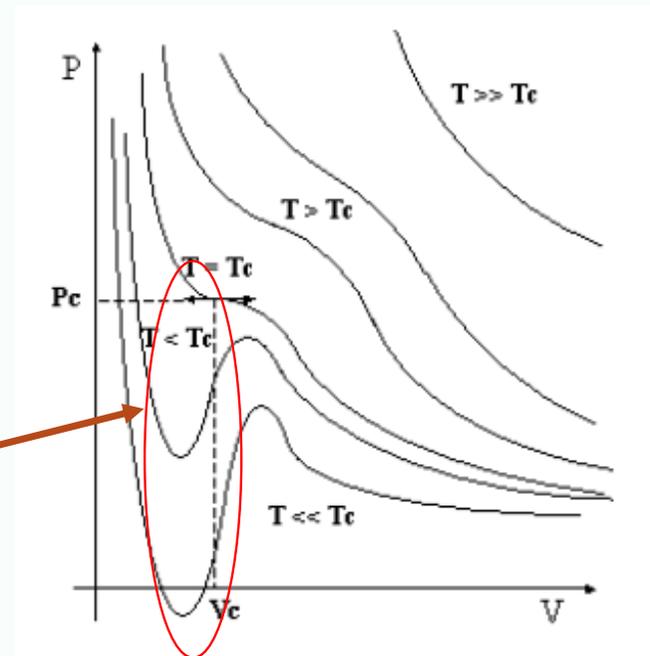
Au point critique

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c, P_c, V_{c,m}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c, P_c, V_{c,m}} = 0$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{RT_c}{(V_{c,m} - b)^2} + \frac{2a}{V_{c,m}^3} &= 0 \\ \frac{2RT_c}{(V_{c,m} - b)^3} - \frac{6a}{V_{c,m}^4} &= 0 \\ p_c - \frac{RT_c}{(V_{c,m} - b)} + \frac{a}{V_{c,m}^2} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

point d'inflexion



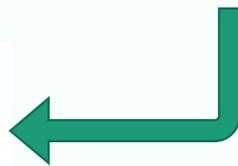
Chapitre 3 : Les corps pur

Les coordonnées du point critique

$$\left. \begin{array}{l} V_{c,m} = 3b \\ RT_c = 8a/(27b) \\ p_c = a/(27b^2) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{p_c V_{c,m}}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

Les grandeurs réduites utilisent le point critique de chaque gaz comme point de comparaison, en divisant les grandeurs d'état par leur expression critique. Elles sont adimensionnelles et définies comme suit

$$p_r = \frac{p}{p_c}, v_r = \frac{V}{V_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$$



Valeurs critiques pour quelques gaz

Gaz	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)
NH ₃	405,4	113	
H ₂ O	647 ± 2	220,64	55,95
CO ₂	304,18	73,80	94,34
CH ₄	190,6	46,1 ± 0,3	99,0

l'équation de VAN DER WAALS deviant : $\left(p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) \left(v_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$

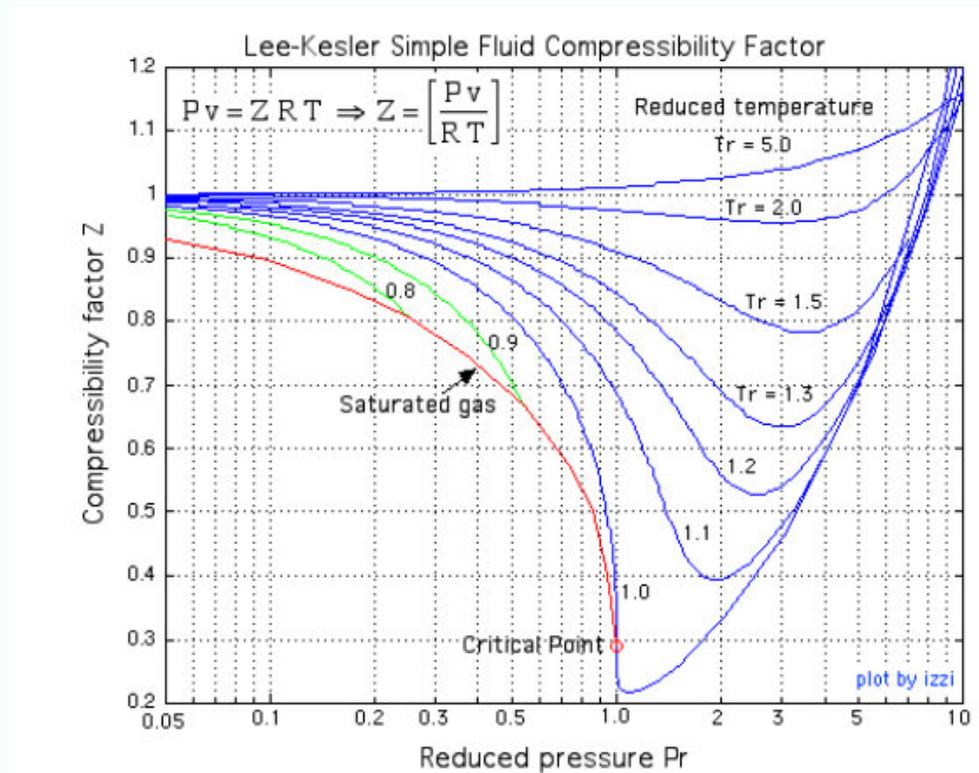
Chapitre 3 : Les corps pur

facteur de compressibilité (Z)

désigne le rapport du volume molaire d'un mélange ou d'un corps pur réel, liquide ou gazeux, au volume molaire du gaz parfait correspondant aux mêmes pression, température et composition

L'équation d'état des gazes parfait devient

$$P V = Z n R T$$



Chapitre 3 : Les corps pur

Variation de l'énergie interne d'un gaz de Van der Waals

À partir d'une combinaison des première et deuxième lois de la thermodynamique, nous constatons que nous pouvons exprimer le changement d'énergie interne entre deux états d'équilibre pour les gaz réel par le équation:

$$dU(T,V) = nC_{v,m}dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$\Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT + \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV_m$$

Comme $p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$ \longrightarrow $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{(V_m - b)}$ \longrightarrow $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{a}{V_m^2}$

Dépend de T

$$\Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT + \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \frac{a}{V_m^2} dV_m \longrightarrow \Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT + \left(\frac{a}{V_{m1}} - \frac{a}{V_{m2}} \right)$$

Chapitre 3 : Les corps pur