



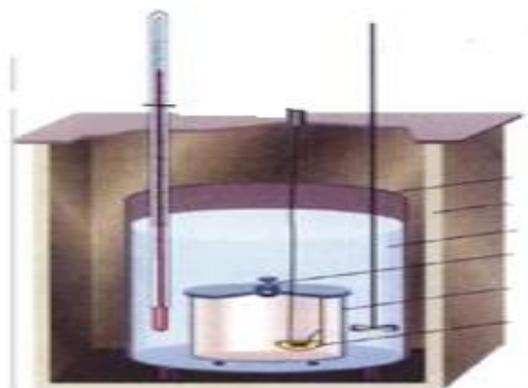
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf »
Faculté de Chimie
Département de Chimie Physique

Thermodynamique et Cinétique Chimique

Cours de Chimie 2

Pour les étudiants de L1 et L2 Sciences de la Matière

Domaine	Faculté	Spécialité
01 Structure de la matière	Physique	Génie Physique
02 Structure de la matière	Physique	Technologie des matériaux



Dr FASLA Asmahane

2020-2021

Dédicaces

A mes parents,

A ma petite et grande famille,

A tous mes enseignants

A mes étudiants

*Certes, il y a des travaux pénibles, mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à compenser nos
douleurs*

Jean de la Bruyère

Semestre : 2

UEF21/F212

Matière 3 : Thermodynamique & Cinétique Chimique

VHS : 67h30 (Cours : 3 h00, TD : 1h30) ;

Crédits = 6

Coefficient = 3

Objectifs de l'enseignement

Donner les bases nécessaires de la thermodynamique classique en vue des applications à la combustion et aux machines thermiques. Homogénéiser les connaissances des étudiants. Les compétences à appréhender sont : L'acquisition d'une base scientifique de la thermodynamique classique ; L'application de la thermodynamique à des systèmes variés ; L'énoncé, l'explication et la compréhension des principes fondamentaux de la thermodynamique.

La cinétique chimique est le domaine de la chimie qui étudie la vitesse des réactions chimiques, c'est-à-dire l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours du temps. Déterminer l'expression des facteurs dont dépend la vitesse permet de pouvoir la modifier pour des raisons industrielles par exemple.

Première partie : Thermodynamique

Généralité sur la thermodynamique : système, état d'un système, variable et fonction d'état. Notion d'équilibre et de transformation d'un système. Notion de température. Différentes formes d'énergie. Equation des gaz parfaits.

Premier principe de la thermodynamique : Energie interne, travail, chaleur. Énoncé du premier principe. Expression différentielle du premier principe. Application : transformation d'un gaz parfait (isochore, isotherme, isobare, adiabatique). Systèmes chimiques ; chaleur de réaction, énergie de liaison.

Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

Deuxième principe de la thermodynamique : Evolutions naturelles. Notions d'entropie et Énoncé du troisième principe.

Équilibre chimique : Enthalpie libre. Les équilibres Chimiques. Loi d'action de masse, constante d'équilibre. Facteurs d'équilibres

Machine thermique

Deuxième partie : Cinétique Chimique

Vitesse des réactions

Réaction d'ordre simple

Avant-propos...

Ce cours est le fruit des années d'expérience d'enseignement dans le L1 que ce soit en ST depuis 2008-2016 en Génie Civil ou en SM depuis 2016 jusqu'à ce jour. Il s'adresse principalement aux étudiants de première et deuxième année SM domaine Génie Physique et Technologie des Matériaux sans oublier les étudiants des Sciences et Technologie ST et Sciences de la Nature et de la Vie SNV.

Le chapitre I donne les notions de base de la thermodynamique ainsi que les définitions sont - pour la plupart - essentielles à la compréhension des chapitres suivants.

Les chapitres qui suivent développent les deux premiers principes de la thermodynamique et leurs applications aux gaz parfaits. Il s'agit d'un de postulats fondamentaux assimilés à des principes et qui serrent de fondation à l'imposant édifice que constituent la thermodynamique macroscopique ainsi que les différents cycles des machines thermiques.

Les deux derniers chapitres sont des bases indispensables à toute étude cinétique d'un processus chimique et touchent aussi bien les notions élémentaires de la cinétique formelle que les bases mathématiques concernant la notion de vitesse d'une réaction chimique et son évolution au cours du temps, les paramètres influençant la vitesse d'une réaction et la détermination de l'ordre d'une réaction par les méthodes physico-chimiques.

La forme avec laquelle est présentée ce polycopié résulte de la lecture de nombreux ouvrages de bases et documents dont la plupart sont cités dans la bibliographie.

Table des matières

Chapitre I : Notions de base en thermodynamique

I.1 Définition	2
I.2 Description des systèmes thermodynamiques	2
I.2.1 Etat de la matière	2
I.2.2 Classification des systèmes	2
I.2.2.1 Du point de vue de la matière contenue dans le système	2
1. Système homogène	2
2. Système hétérogène	3
I.2.2.2 Du point de vue des échanges entre système et milieu extérieur	3
1 Système ouvert	3
2 Système fermé	3
3 Système isolé	4
I.3 Phase d'un système	5
I.4 Etat d'un système et grandeur d'état	5
I.5 Grandeurs intensives et extensives	5
I.5.1 Grandeurs intensives (variables intensives)	5
I.5.2 Grandeurs extensives (variables extensives)	6
I.6 Gaz parfait	6
I.7 Transformation d'un système	6
I.7.1 Transformation réversible	6
I.7.2 Transformation irréversible	7
I.7.3 Transformation infiniment lente (quasi-statique)	7
I.7.4 Transformation particulière	8
I.8 Equilibre thermodynamique	14
I.9 Fonction d'état	14
I.9.1 Notions mathématiques	14
1. Différentielle d'une fonction à une seule variable	14
2. Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles	14
I.9.2 Différentielle totale exacte (D.T.E)	15
I.10 Composition chimique d'un mélange de gaz	16
I.10.1 Fraction molaire	17
I.10.2 Pression partielle	17

I.11 Thermométrie	19
I.11.1 Notion de la température	19
I.11.2 Echelle de température	20
I.11.2.1 Echelle centésimale	21
I.11.2.2 Echelle centigrade ou Celsius	21
I.11.2.3 Echelle absolue ou Kelvin	21
I.11.2.4 Echelle de Fahrenheit	22
Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique	
II.1 Définition	24
II.2 Quantité de chaleur	24
II.2.1 Chaleurs spécifiques des corps	26
a-Capacité calorifique ou capacité thermique 'C'	26
b-Chaleur spécifique ou capacité thermique	27
II.2.2 Valeur en eau du calorimètre	27
II.2.3 Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état	28
II.3 Travail	31
II.3.1 Travail des forces de pression	32
II.3.1.1 Travail d'un gaz sous une pression constante	32
II.3.1.2 Expression du travail dans les transformations réversible dans le cas des gaz parfaits	34
1 Transformation réversible isotherme ($T = \text{ste}$)	34
2 Transformation réversible isochore ($V = \text{ste}$)	35
3 Transformation réversible isobare ($P = \text{ste}$)	36
4 Transformation adiabatique	36
II.3.1.2 Expression du travail dans les transformations irréversible dans le cas des gaz parfaits	37
II.4 Convention du signe d'énergie	37
II.5 Energie interne	38
II.5.1 Quantité de chaleur	38
II.5.2 Travail	38
II.6 Premier principe	38
II.7 Loi de Joule	39
II.8 Capacité calorifique	41
II.8.1 Pour une transformation isochore ($V = \text{ste}$)	42

II.8.2 Pour une transformation isobare ($P = \text{ste}$)	42
II.8.3 Relation entre C_p et C_v (relation de Mayer)	42
II.9 Transformation réversible	42
II.9.1 Transformation isotherme ($dT = 0$)	42
II.9.2 Transformation isochore ($dV = 0$)	43
II.9.3 Transformation isobare ($dP = 0$)	44
II.9.4 Transformation adiabatique	45

Chapitre III : Thermochimie. Application du 1^{er} principe aux réactions chimiques

III.1 Définition	58
III.2 Réaction chimique	58
III.3 Application aux chaleurs de réaction	58
III.4 Expression de l'enthalpie	58
III.4.1 Enthalpie standard d'un corps simple	58
III.4.2 Enthalpie de formation d'un corps composé	58
III.4.3 Enthalpie standard de réaction	59
III.4.3.1 Réaction directe (Loi de Hess)	59
III.4.3.2 Méthode de cycle ou algébrique (combinaison de réaction)	60
III.5 Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de dissociation de liaison	62
III.6 Enthalpies de combustion	70
III.7 Influence de la température sur l'enthalpie standard de la réaction	71
III.7.1 C_p est indépendante de la température	71
III.7.2 C_p est en fonction de la température	71
III.8 Energie de liaison covalente	73
III.9 Enthalpie de changement de phase	75
III.10 Relation avec la variation de l'énergie interne ΔU	76
III.11 Energie associée à la formation d'un composé ionique ou énergie réticulaire	77

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

IV.1 Insuffisance du 1 ^{er} principe de la thermodynamique	80
IV.2 Nécessité d'un deuxième principe	80
IV.3 Exemple de transformation irréversible	81
IV.4 Enoncé du second principe	85
IV.4.1 Définitions	85
IV.4.2 Enoncé de Clausius	85

IV.4.3 Enoncé de Kelvin-Planck	86
IV.4.4 Enoncé de Carnot	87
IV.4.5 Enoncé mathématique du deuxième principe	87
IV.5 Transformation quasi-statique	87
IV.6 Notion d'entropie	88
IV.6.1. Transformations réversibles	89
IV.6.2. Transformations irréversibles	90
IV.7 Variation de l'entropie d'un gaz parfait	92
IV.7.1 Entropie en fonction des variables T et V	92
IV.7.2 Entropie en fonction des variables T et P	93
IV.7.3 Entropie en fonction des variables V et P	93
IV.7.4 Cas particuliers de transformations réversibles	94
IV.7.4.1 Transformation réversible isotherme	94
IV.7.4.2 Transformation réversible isobare	95
IV.7.4.3 Transformation réversible isochore	95
IV.7.4.4 Transformation réversible adiabatique	96
IV.8 Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique	96
IV.8.1 Entropie de réaction	96
IV.8.2 Influence de la température sur l'entropie de réaction	96
IV.9 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état physique	97
IV.10 Troisième principe de la thermodynamique	103
IV.10.1 Enoncé	103
IV.10.2 Entropie molaire standard absolue	104

Chapitre V : Equilibre chimique

V.1 Evolution spontanée d'un système, énergie libre et enthalpie libre	108
V.2 Fonctions caractéristiques en thermodynamique et les équations de Maxwell	110
V.2.1. Première équation de Maxwell	110
V.2.2. Deuxième équation de Maxwell	110
V.2.3 Troisième équation de Maxwell	111
V.2.4. Quatrième équation de Maxwell	112
V.3 Méthode de calcul d'enthalpie libre	113
V.3.1 Variation d'enthalpie libre en absence de réaction chimique	113
V.3.1.1 Variation de l'enthalpie libre avec la pression à température constante	113
V.3.1.2 Variation de l'enthalpie avec la température à pression constante	114

V.3.2	Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques	115
V.3.2.1	Détermination de l'enthalpie libre à partir des grandeurs standards de réaction ...	115
V.3.2.2	Détermination de l'enthalpie libre à partir des grandeurs standards de réaction ...	116
V.3.2.3	Variation de l'enthalpie libre de réaction avec la température	117
V.3.2.4	Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique à température et pression quelconques	118
V.4	Equilibres chimiques	119
V.5	Loi d'action de masse en phase gazeuse	119
V.6	Equilibre gaz-liquide	120
V.7	Equilibre liquide-solide	121
V.8	Mise en solution d'un sel	121
V.9	Avancement d'une réaction	121
V.10	Loi de le Chatelier sur le déplacement de l'équilibre	121
V.10.1	Influence de la température	122
V.10.2	Influence de la pression totale	122
V.10.3	Influence de la concentration d'un constituant	122
V.10.4	Influence d'un constituant inerte	122
V.11	Coefficient ou degré de dissociation (α)	122
V.12	Variance (règle des phases)	123
V.13	Rendement d'une réaction chimique	124
V.14	Avancement d'une réaction chimique	124
Chapitre VI : Machine thermique		
VI.1	Définitions des moteurs thermiques	127
VI.2	Rendement thermique d'un cycle moteur	127
VI.3	Cycle de Carnot	128
VI.3.1	Différentes étapes des cycles	128
VI.3.2	Bilan du cycle	129
VI.4	Cycle d'Otto ou de Beau de rochas	130
VI.4.1	Différentes étapes du cycle	130
VI.4.2	Bilan du cycle	132
VI.5	Cycle Diésel	133
VI.5.1	Différentes étapes du cycle	134
VI.5.2	Bilan du cycle	135

Chapitre VII : Vitesse des réactions

VII.1 Pourquoi étudier la cinétique des réactions ?	138
VII.2 Qu'est-ce qu'une vitesse de réaction ?	138
VII.3 Différents types de vitesses	143
VII.3.1 Vitesse moyenne de réaction	143
VII.3.2 Vitesse de réaction instantanée	143
VII.3.3 Vitesse de réaction initiale	144
VII.4 Molécularité	145
VII.5 Facteur affectant la vitesse d'une transformation	145
VII.6 Influence de la température	146
VII.6.1 Constante de vitesse	146
VII.6.2 Loi d'Arrhénius	146
VII.7 Méthodes expérimentales	149
VII.7.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique	150
VII.7.1.1 Méthodes physiques	150
VII.7.1.2 Méthodes chimiques	150
Chapitre VIII : Réaction d'ordre simple	
VIII.1 Loi de vitesse	152
VIII.2 Ordre de la réaction	152
VIII.2.1 Réaction d'ordre zéro	152
VIII.2.2 Réaction d'ordre un	155
VIII.2.3 Réaction d'ordre deux	159
VIII.2.4 Réaction d'ordre n	165
VIII.3 Dégénérescence d'ordre	165
VIII.3.1 Un milieu Tampon	165
VIII.3.2 Utilisation d'un catalyseur	166
VIII.3.3 Utilisation d'un réactif en excès par rapport à l'autre	166
VIII.3.4 Un réactif est reformé au cours de la réaction	166
VIII.4 Détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple	167
VIII.4.1 Etude du temps de demi-réactions	167
VIII.4.2 Méthode différentielle	168
VIII.4.3 Méthode intégrale	168
Annexes	169
Références bibliographiques	177

Notion de base *en* thermodynamique

Comme toute science, la thermodynamique repose sur des principes et des lois formulés à l'aide d'un vocabulaire précis. Celui-ci permet d'exprimer les concepts et les définitions sans ambiguïté. Le chapitre I présente donc les éléments de base qui permettront d'étudier la thermodynamique et de résoudre des problèmes pratiques. Nous commençons le chapitre avec une discussion générale à propos de la thermodynamique. Le système d'unités retenu dans cet ouvrage est aussi précisé. Ensuite, nous définissons des concepts de base tels que le système, le volume de contrôle, les variables thermodynamiques, l'équilibre thermodynamique, les évolutions et les cycles. Les notions de température et d'échelles de température sont introduites, puis nous déterminerons la composition des mélanges de gaz.

I.1 Définition

I.2 Description des systèmes thermodynamiques

I.3 Phase d'un système

I.4 Etat d'un système et grandeur d'état

I.5 Grandeurs intensives et extensives

I.6 Gaz parfait

I.7 Transformation d'un système

I.8 Equilibre thermodynamique

I.9 Fonction d'état

I.10 Composition d'un mélange de gaz

I.11 Thermométrie

I.1 Définition

La thermodynamique vient du grec **thermos** et **dynamis** qui signifie **chaleur** et **énergie**. Elle fournit les méthodes générales et efficaces qui permettent d'étudier et de comprendre les phénomènes physiques et chimiques complexes. La thermodynamique s'intéresse uniquement aux propriétés macroscopiques de la matière telles que la pression, la température, le volume et la composition.

I.2 Description des systèmes thermodynamiques

I.2.1 Etat de la matière

Il existe trois états de la matière : le solide, le liquide et le gaz et nous pouvons passer d'un état à un autre (**Figure I.1**).

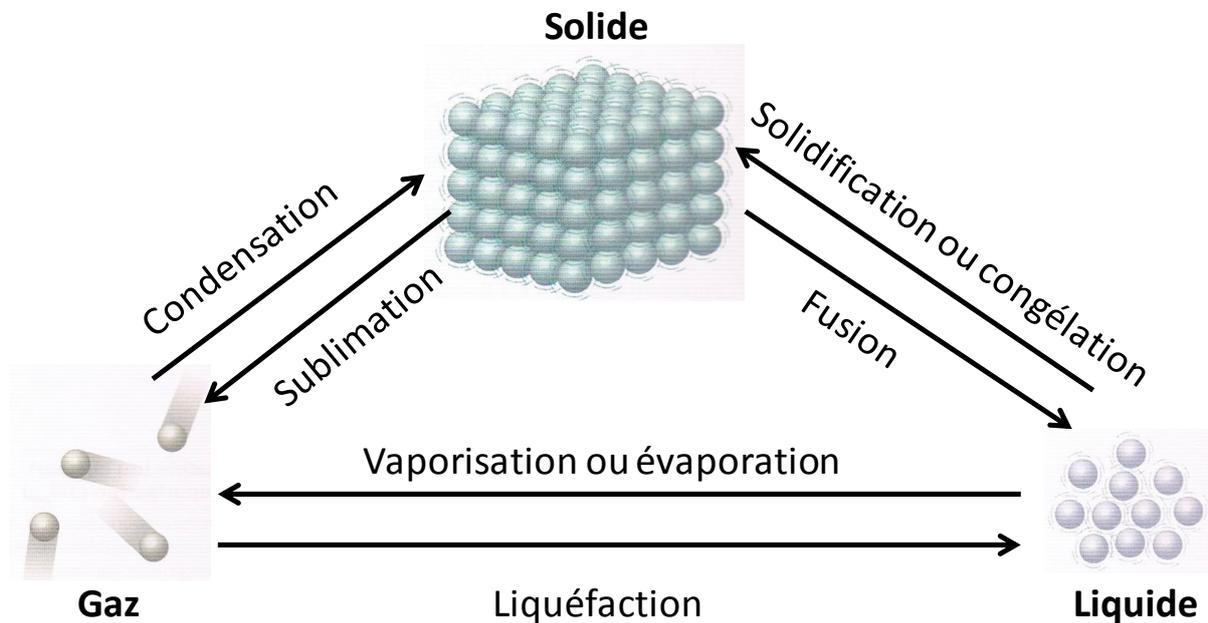


Figure I.1 : Différents changements d'états physiques de la matière

I.2.2 Classification des systèmes

On retrouve deux types de classification des systèmes :

I.2.2.1 De point de vue de la matière contenue dans le système

On distingue deux types de système :

1. Système homogène

Un système est homogène s'il est constitué d'une seule phase dont les propriétés physiques sont les mêmes dans toute la matière.

Exemple

O₂, gaz, H₂O liquide, ...etc.

2. Système hétérogène

Un système est hétérogène s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

Exemple

eau–glace, eau– huile... etc.

I.2.2.2 De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur

L'évolution de l'état d'un système au cours du temps est déterminée par la connaissance de la nature des échanges effectués avec l'extérieur.

Ces échanges sont de natures énergétiques comme le travail ou la chaleur. Nous distinguons trois types de système thermodynamique :

1 Système ouvert

Le système ouvert échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur (**Figure I.2**).

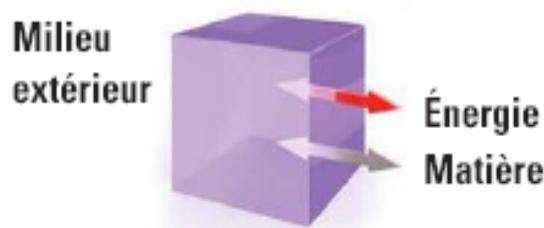
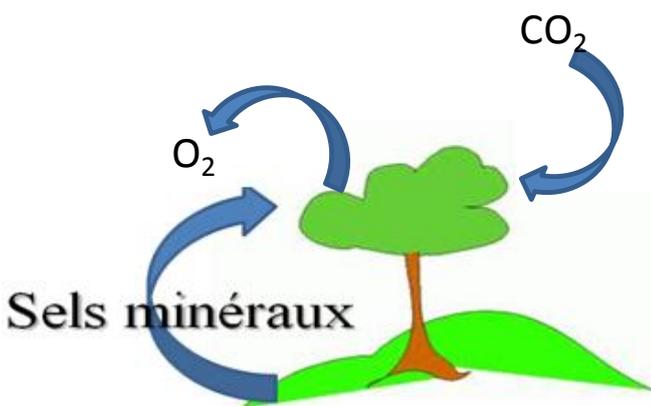


Figure I.2 : Système ouvert

Exemple

Arbre : échange des sels minéraux de CO_2 et d' O_2

Chauffage



2 Système fermé

Le système fermé conserve sa quantité de matière mais il échange de l'énergie avec le milieu extérieur (**Figure I.3**).

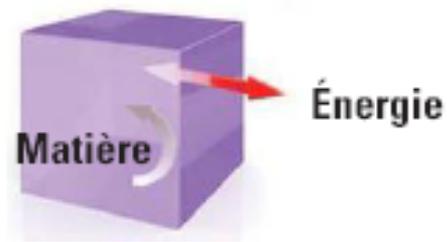


Figure I.3 : Système fermé

Exemple

Chauffage à bain d'huile



3 Système isolé

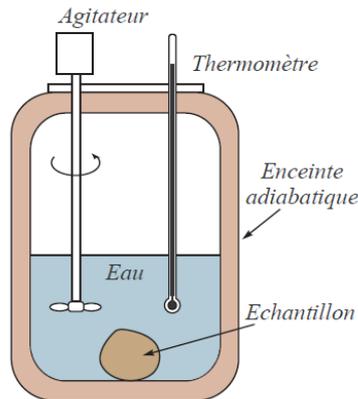
Le système isolé ne peut pas échanger ni de matière ni de chaleur avec le milieu extérieure (**Figure I.4**).



Figure I.4 : Système isolé

Exemple

Calorimètre



Thermo à café



I.3 Phase d'un système

Toute partie homogène d'un système constitue une phase

Un système monophasé ne comporte qu'une phase.

Un mélange de gaz constitue un système monophasé.

Un système polyphasé comporte plusieurs phases et constitue un système hétérogène.

Un gaz contenant de la fumée constitue un système polyphasé

Remarque

Conventions de signe

Tout ce qui est reçu par le système est compté positivement.

Tout ce qui est cédé par le système est compté négativement

I.4 Etat d'un système et grandeur d'état

L'état thermodynamique d'un système est représenté par des grandeurs macroscopiques relatives à l'état microscopique de la matière constituant le système. Toutes les grandeurs macroscopiques, directement mesurable ou non, susceptibles de décrire l'état d'un système sont appelées grandeurs d'état.

Exemple

Le volume (V), la pression (P), la température (T), la masse (m)...etc.

I.5 Grandeurs intensives et extensives

I.5.1 Grandeurs intensives (variables intensives)

Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives.

Exemple

La pression, la température, la fraction molaire, ...etc.

I.5.2 Grandeurs extensives (variables extensives)

Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives.

Exemples

La masse, le volume ...etc.

Le gaz (m, v, T) + gaz (m, v, T) donne → gaz (2m, 2v, T)

Remarque

$$\text{intensive} = \frac{\text{extensive}}{\text{extensive}}, \rho = \frac{m}{v} \Rightarrow \text{intensive}$$

I.6 Gaz parfait

C'est un modèle théorique de gaz dans lequel on ne tient pas compte, en dehors des collisions, des interactions entre molécules.

$$PV = nRT$$

P : pression (atm, Pa, 1 atm = 1,013 10⁵ Pa, mmHg)

V : volume (L, m³, 1L = 10⁻³ m³)

n : nombre de mole (mol)

R : constante des gaz parfaits (R = 0,0082 L am/mol K = 8,31 J /mol K = 2 cal/mol K)

T : température (°C, K, T (K) = T (°C) + 273)

I.7 Transformation d'un système

On appelle transformation d'un système, le passage du système d'un état d'équilibre thermodynamique, dit état initial, à un autre état d'équilibre thermodynamique, dit état final.

I.7.1 Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation constituée par une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique.

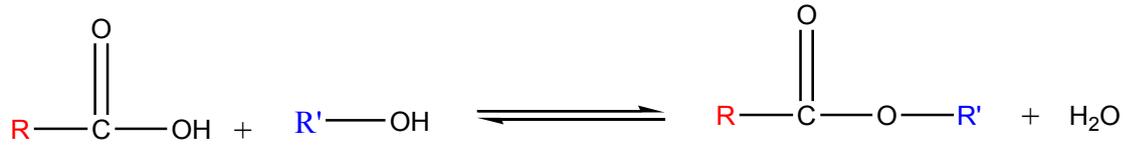
Au cours d'une transformation réversible, le système est en équilibre thermodynamique à chaque instant. Une transformation réversible peut être effectuée en sens inverse en repassant par les mêmes états d'équilibre.

Dans la pratique, une transformation peut être considérée comme réversible si :

- Elle est effectuée très lentement.
- Il n'y a pas de forces dissipatives (frottement, diffusion=transfert de la matière, inhomogénéité du système (exemple : transfert de la chaleur), etc...), aussi bien à l'intérieur du système, qu'entre le système et le milieu extérieur.

Exemple

Réaction d'estérification.



1.7.2 Transformation irréversible

Une transformation irréversible est une transformation durant laquelle le système est hors équilibre lors de son passage de l'état initial à l'état final.

Dans la pratique, une transformation irréversible est une transformation qui :

- soit elle s'effectue rapidement.
- soit elle s'effectue en présence des forces de frottement.
- soit elle s'effectue rapidement et en présence de frottements.

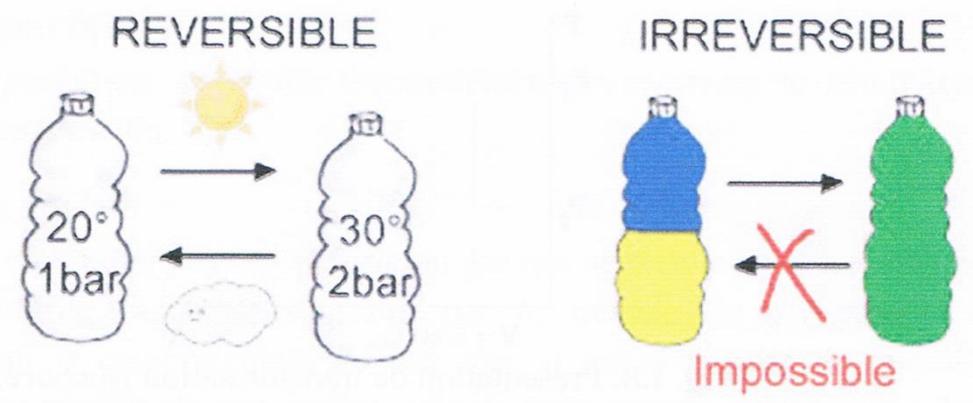


Figure I.6 : Transformation réversible et irréversible d'un mélange

1.7.3 Transformation infiniment lente (quasi-statique)

Il s'agit d'une transformation suffisamment lente pour que le système passe par une suite continue d'états d'équilibres infiniment voisins de i à f.

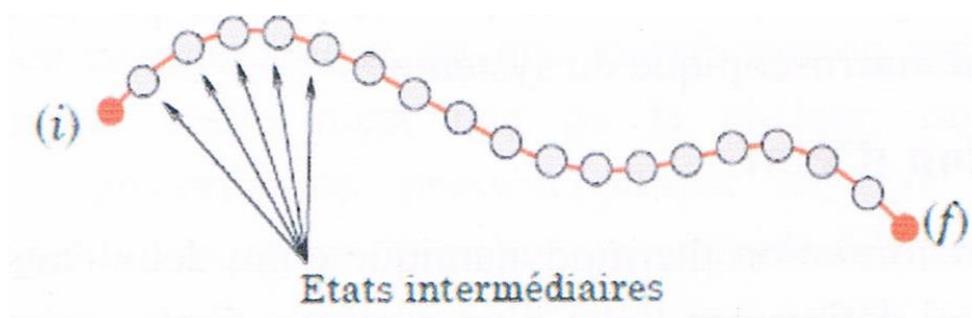


Figure I.7 : Transformation quasi statique

En ajoutant sur le piston des masses infinitésimales dm on réalise une transformation infiniment lente.

Il faut que le temps de réponse du système (temps de relaxation) soit très faible de façon qu'après chaque perturbation élémentaire, les paramètres d'état soient immédiatement définis.

Pour une transformation infiniment lente le système est un état d'équilibre thermodynamique inerte à chaque instant.

I.7.4 Transformation particulière

Il existe plusieurs manières pour transformer un système :

- Un système peut subir une transformation à température fixe ($T = \text{ste}$). La transformation est appelée **isotherme**.

D'après la loi des gaz parfaits :

$$P V = \underbrace{n R T}_{\text{ste}} \Rightarrow PV = \text{ste}$$

$$(1) \underline{T = \text{ste}} (2)$$

$$P_1 \quad P_2$$

$$v_1 \quad v_2$$

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \Rightarrow \boxed{\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1}} \text{ Loi de Boyle-Mariotte}$$

Augmentation ou diminution du volume d'un gaz à température constante

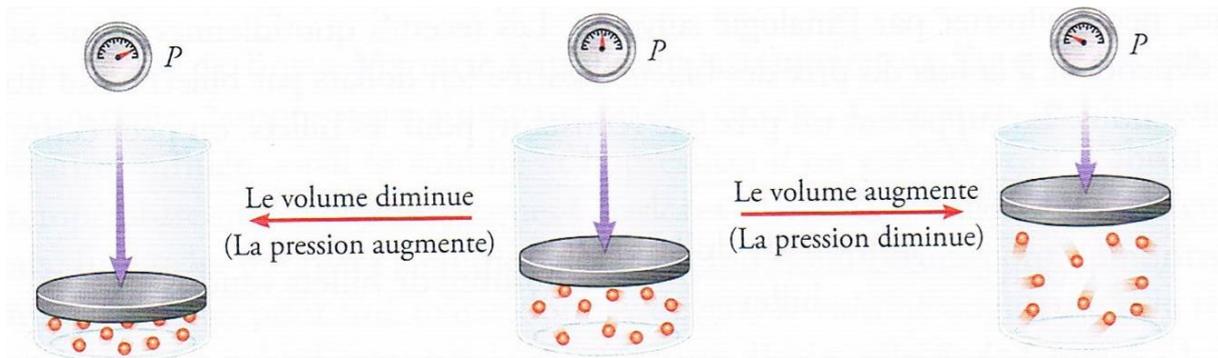


Figure I.8 : Illustration schématique de la loi de Boyle-Mariotte

La représentation graphique de la loi de Boyle-Mariotte est reportée sur la figure suivante.

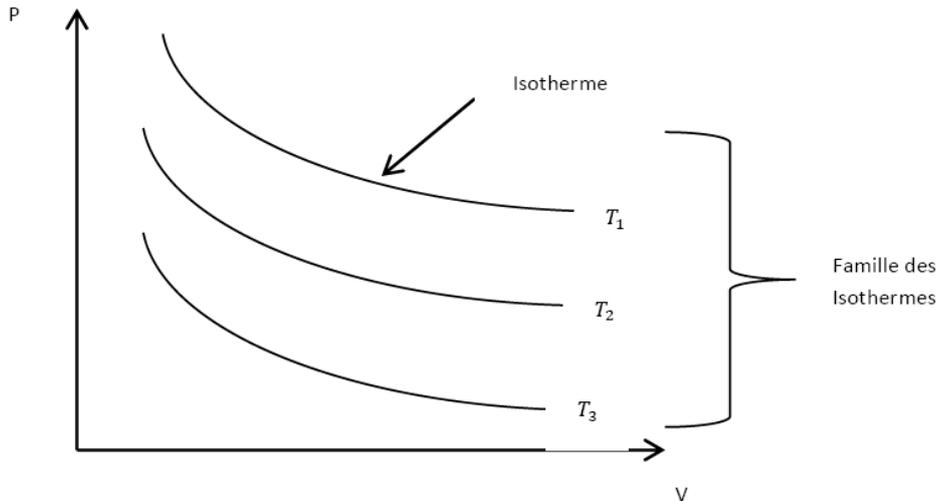


Figure I.9: Loi de Boyle –Mariotte pour une transformation isotherme

- Un système peut subir une transformation à pression fixe ($P = \text{ste}$). La transformation est appelée **isobare**.

D'après la loi des gaz parfaits :

$$P v = nRT \Rightarrow \frac{v}{T} = \frac{n R}{\underbrace{P}_{\text{ste}}} \Rightarrow \frac{v}{T} = \text{ste}$$

(1) $\underline{P = \text{ste}}$ (2)

$$\begin{matrix} v_1 & v_2 \\ T_1 & T_2 \end{matrix}$$

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \Rightarrow \boxed{\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}} \text{ Loi de Charles}$$

Chauffage ou refroidissement d'un gaz à pression constante

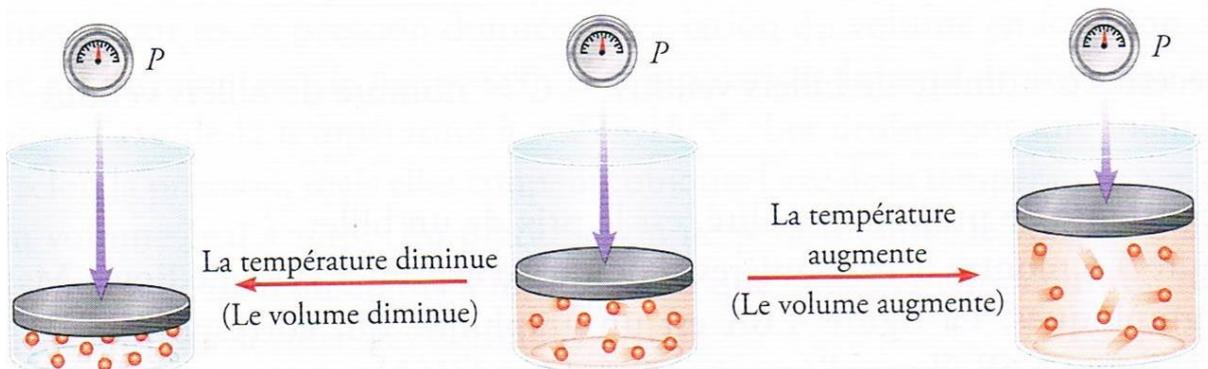


Figure I.10 : Illustration schématisée de la loi de Charles

La représentation graphique de la loi de Charles est reportée sur la figure suivante.

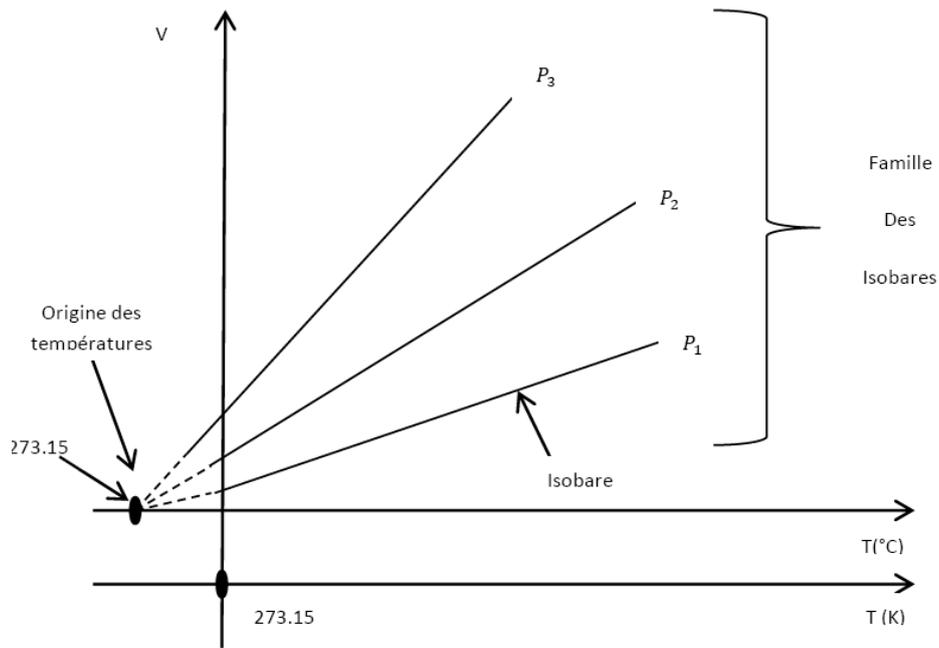


Figure I.11 : Loi de Charles pour une transformation isobare

- Un système peut subir une transformation à volume fixe ($V = \text{ste}$). La transformation est appelée **isochore**.

D'après la loi des gaz parfaits :

$$P v = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{n R}{\underbrace{v}_{\text{ste}}} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{ste}$$

$$(1) \underline{v = \text{ste}} (2)$$

$$\begin{array}{cc} P_1 & P_2 \\ T_1 & T_2 \end{array}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \boxed{\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}} \text{ Loi de Charles}$$

Chauffage ou refroidissement d'un gaz à volume constant

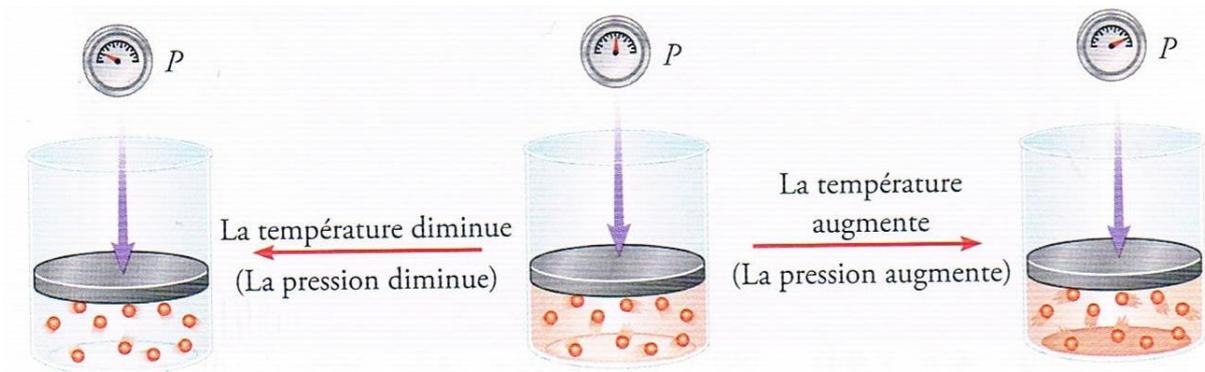


Figure I.12 : Illustration schématique de la loi de Charles

La représentation graphique de la loi de Charles est reportée par la figure suivante.

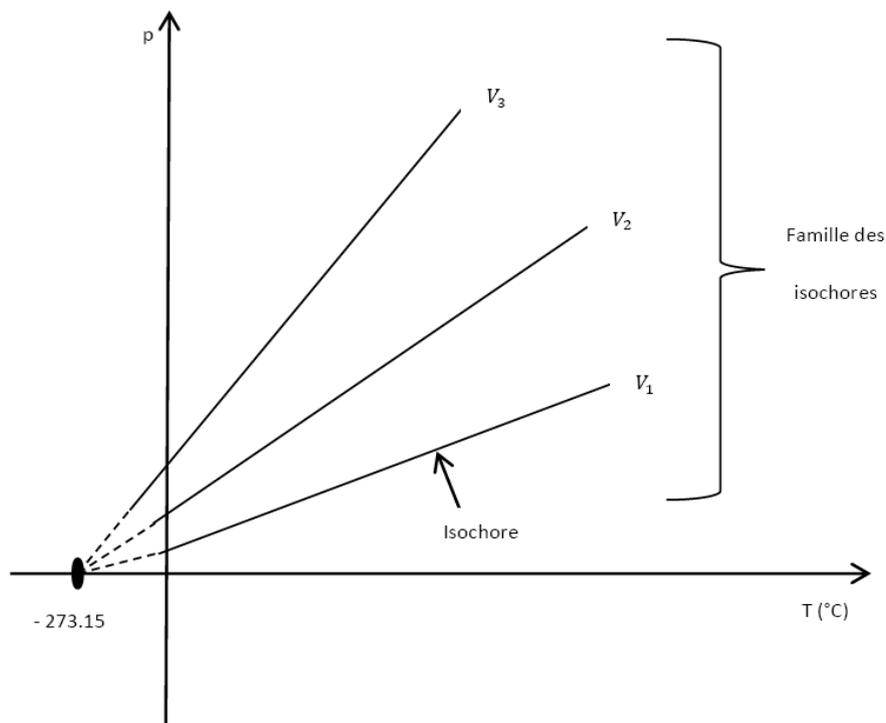


Figure I.13 : Loi de Charles pour une transformation isobare

- Un système peut subir une transformation où la quantité de chaleur est conservée mais la température peut évoluer au cours du temps. La transformation est appelée **adiabatique**.

$$\sum Q = 0 \quad / \quad Q : \text{quantité de chaleur}$$

Cette transformation est caractérisée par l'équation de Laplace : $Pv^\gamma = \text{ste}$

γ est la constante d'atomicité, elle est en fonction de la nature du gaz étudié :

Gaz monoatomique tels que les gaz rares (dernière colonne du tableau périodique).

Gaz diatomique tels que l'azote (N_2), l'oxygène (O_2)

Remarque

a- Transformation ouvertes

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (**Figure I.14**).

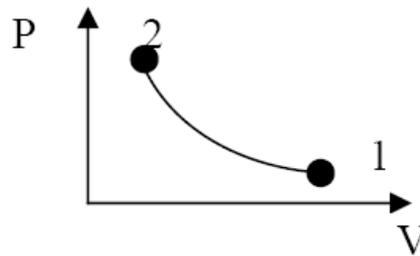


Figure I.14 : Transformation ouverte

b-Notion de cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est une suite de transformations ouvertes ou bien le système subit une série de transformations, qui le ramène à son état initial (**Figure I.15**).

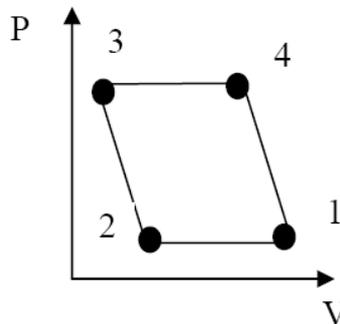


Figure I.15 : Transformation cyclique

c-Diagramme de Clapeyron

Les transformations d'un gaz parfait isochore, isobare et isotherme et adiabatique peuvent être représentées sur le diagramme de Clapeyron ($P = f(V)$) (**Figure I.16**).

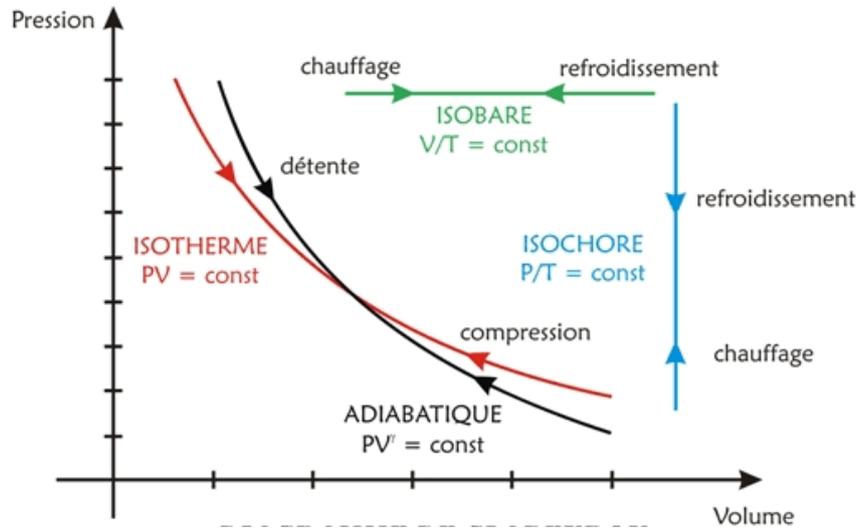


Figure I.16 : Diagramme de Clapeyron

d-Diagramme d'Amagat

Le diagramme qui représente le produit ($P.V$) en fonction de P pour des gaz telle que : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote ou l'oxyde de carbone donne une meilleure interprétation de l'écart de pression qui existe entre un gaz parfait et un gaz réel.

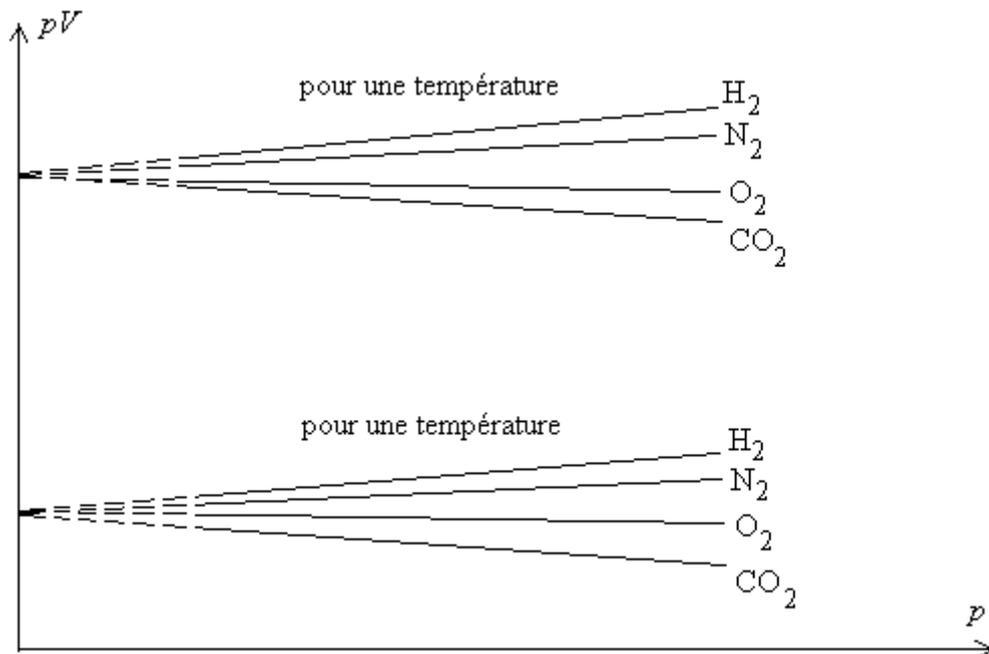


Figure I.17 : Diagramme d'Amagat

Il a été constaté qu'au-delà d'une pression de 1 atm, les gaz réels s'écartent des gaz parfaits comme le montre le diagramme d'Amagat avec une ligne droite. Si la pression $P \rightarrow 0$,

toute la courbe converge vers un seul point RT. Donc un gaz parfait est l'approximation du gaz réel à la limite pour :

$$P \rightarrow 0 : \lim_{P \rightarrow 0}(\text{gaz réel}) = \text{gaz parfait}$$

Lorsque la pression augmente on remarque que certains gaz (H_2 , O_2) s'écartent de la droite du modèle du gaz parfait.

I.8 Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique si ses variables thermodynamiques (P , V , T ...) sont constantes dans le temps et s'il n'y a aucun échange entre ce système et son milieu extérieur ainsi qu'entre les différentes parties du système.

L'équilibre thermodynamique comprend à la fois l'équilibre mécanique, l'équilibre thermique et l'équilibre chimique.

Un système est en équilibre mécanique quand il n'existe aucune force non compensée, aussi bien à l'intérieur du système qu'entre le système et le milieu extérieur.

Un système est en équilibre thermique quand la température est la même en tous ses points et qu'elle est aussi la même que celle du milieu extérieur.

Un système est en équilibre chimique quand il n'est pas le siège d'une réaction chimique provoquant une modification de sa structure interne.

Remarque

Les systèmes étudiés sont supposés au repos, c'est-à-dire, pas de mouvement d'ensemble, ni de translation, ni de rotation.

L'énergie potentielle de pesanteur du système est supposée constante.

I.9 Fonction d'état

I.9.1 Notions mathématiques

1. Différentielle d'une fonction à une seule variable

Soit la fonction d'une variable $f(x)$, la différentielle : $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx$.

2. Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles

Soit f une fonction de deux variables x et y , dérivable selon x et y . Si l'on considère provisoirement y comme une constante, f peut être dérivée par rapport à x : On obtient alors la dérivée partielle de f par rapport à x , notée : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$

De même, en fixant x et en dérivant f par rapport à y , on obtient la dérivée partielle de f par rapport à y , notée : $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$

Exemple

$$f(x, y) = 2x^2 + 5y^2 - xy$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 4x - y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 10y - x$$

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

$$df = (4x - y)dx + (10y - x)dy$$

I.9.2 Différentielle totale exacte (D.T.E)

L'égalité des dérivées secondes croisées permet de reconnaître les D.T.E. La forme différentielle, $df(x,y)$ est totale exacte si et seulement si, on a :

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right) = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)}$$

Exemple

$$1-df = (4x - y)dx + (10y - x)dy$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = (4x - y) \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial y}(4x - y)\right) = -1$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = (10y - x) \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x}(10y - x)\right) = -1$$

d'où $f(x,y)$ est une D.T.E

2-L'équation d'état d'un gaz est donnée par la relation : $P = \frac{RT}{V-b}$

a-Déterminer les expressions des dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ et } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

b-Montrer que dP est une différentielle totale exacte

2-a-Dérivées partielles

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V-b}\right)\right) \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{RT}{V-b}\right)\right) \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2}}$$

b-DTE

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow dP = \left(\frac{R}{V-b}\right) dT + \left(-\frac{RT}{(V-b)^2}\right) dV$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{R}{V-b}\right) \Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = -\frac{R}{(V-b)^2}}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{RT}{(V-b)^2}\right) \Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = -\frac{R}{(V-b)^2}}$$

Une fonction d'état est une grandeur qui est reliée aux variables d'état tels que l'énergie interne (U), l'enthalpie (H), l'entropie (S) Elle est en fonction de deux ou plusieurs variables, sa différentielle doit être totale exacte et son intégrale ne dépend pas du chemin suivi (**Figure I.18**).

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

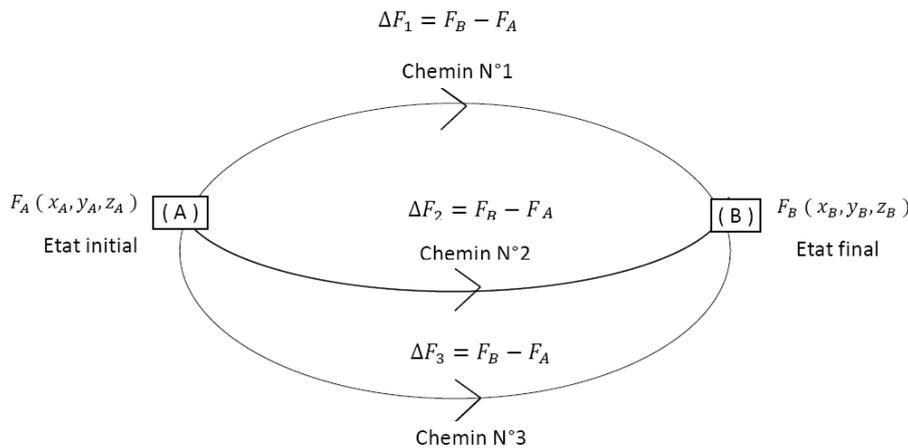


Figure I.18 : Définition d'une fonction d'état

On démontre en mathématique que la dérivée seconde mixte ne dépend pas de l'ordre de dérivation.

$$\boxed{\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}}$$

I.10 Composition chimique d'un mélange de gaz

La composition chimique d'une phase ou d'un système homogène est définie si l'on connaît les proportions relatives de tous les constituants qui s'y trouvent. Ces différentes proportions relatives peuvent s'exprimer de diverses manières.

I.10.1 Fraction molaire

La fraction molaire (X) est une grandeur utilisée pour exprimer la composition d'un mélange. Le nombre molaire d'un constituant i est égal au rapport du nombre de moles de ce constituant i sur le nombre total de moles du mélange. Elle est donc une grandeur sans dimension.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

X_i : fraction molaire d'un gaz

n_i : nombre de mole d'un gaz / $n_i = \frac{\text{masse donnée}}{\text{masse molaire}}$ ou $\frac{\text{volume donnée}}{\text{volume molaire (22,4 L)}}$

La somme des fractions molaires des constituants du mélange est égale à l'unité
 $\sum X_i = 1$.

I.10.2 Pression partielle

Prenons le cas où deux gaz, A et B, sont dans un contenant de volume v . la pression exercée par le gaz A, selon :

$$P_A = \frac{n_A RT}{v}$$

où n_A est le nombre de moles de A. De même, la pression exercée par B est

$$P_B = \frac{n_B RT}{v}$$

Dans le cas d'un mélange des gaz A et B, la pression totale P_T est le résultat des collisions des deux types de molécules A et B, sur la paroi du contenant. Ainsi, selon la loi de Dalton (**Figure I.19**),

$$P_T = P_A + P_B \Rightarrow P_T = \frac{n_A RT}{v} + \frac{n_B RT}{v} \Rightarrow P_T = \frac{RT}{v} (n_A + n_B) \Rightarrow P_T = \frac{n_T RT}{v}$$

où n_T est le nombre de moles totales des gaz présents.

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{\frac{n_A RT}{v}}{\frac{RT}{v} (n_A + n_B)} \Rightarrow \frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \Rightarrow \frac{P_A}{P_T} = X_A$$

Donc :

$$P_i = X_i P_T$$

P_i : pression partielle

P_T : pression totale

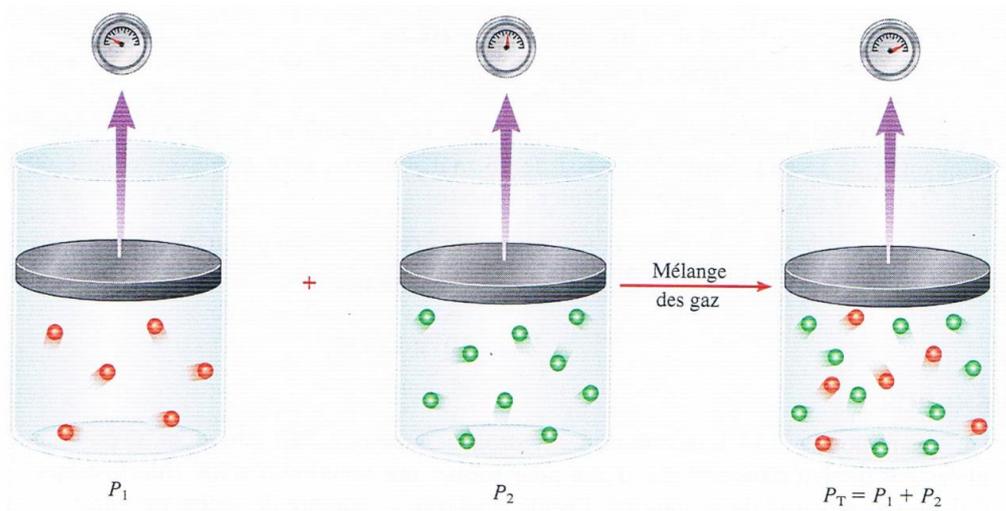


Figure I.19 : Pression partielle de Dalton

Exemple

Un mélange gazeux de 0,428 g, contenu dans une enceinte à la pression de 1,75 atm est constitué (en masse) de 15,6 % de N_2 (g), 46,0 % de N_2O (g) et de 38,4 % de CO_2 (g). Quelle est la pression partielle de chacun des gaz du mélange ?

Les masses des trois gaz dans le mélange sont :

$$m(g) = \frac{\text{pourcentage} \times \text{masse du mélange gazeux}}{100}$$

$$m_{N_2(g)} = \frac{15,6 \times 0,428}{100} \Rightarrow \boxed{m_{N_2(g)} = 0,0668 \text{ g}}$$

$$m_{N_2O(g)} = \frac{46,0 \times 0,428}{100} \Rightarrow \boxed{m_{N_2O(g)} = 0,197 \text{ g}}$$

$$m_{CO_2(g)} = \frac{38,4 \times 0,428}{100} \Rightarrow \boxed{m_{CO_2(g)} = 0,164 \text{ g}}$$

Nombre de mole

$$n_{N_2(g)} = \frac{m_{N_2(g)} \times 1 \text{ mol de } N_2}{M_{N_2(g)}} \Rightarrow n_{N_2(g)} = \frac{0,0668 \times 1 \text{ mol}}{14 \times 2} \Rightarrow \boxed{n_{N_2(g)} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$n_{N_2O(g)} = \frac{m_{N_2O(g)} \times 1 \text{ mol de } N_2O}{M_{N_2O(g)}} \Rightarrow n_{N_2O(g)} = \frac{0,197 \times 1 \text{ mol}}{14 \times 2 + 16}$$

$$\Rightarrow \boxed{n_{N_2O(g)} = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$n_{CO_2(g)} = \frac{m_{CO_2(g)} \times 1 \text{ mol de } CO_2}{M_{CO_2(g)}} \Rightarrow n_{CO_2(g)} = \frac{0,164 \times 1 \text{ mol}}{12 + 16 \times 2}$$

$$\Rightarrow \boxed{n_{CO_2(g)} = 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Fraction molaire

$$x_{N_2(g)} = \frac{n_{N_2(g)}}{n_{Tot(g)}}$$

$$n_{Tot(g)} = n_{N_2(g)} + n_{CO_2(g)} + n_{N_2O(g)} \Rightarrow n_{Tot(g)} = 10,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{N_2(g)} = \frac{2,38 \cdot 10^{-3}}{10,59 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow x_{N_2(g)} = 0,225$$

$$x_{N_2O(g)} = \frac{4,48 \cdot 10^{-3}}{10,59 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow x_{N_2O(g)} = 0,423$$

$$x_{CO_2(g)} = \frac{3,73 \cdot 10^{-3}}{10,59 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow x_{CO_2(g)} = 0,352$$

Pression partielle

$$P_{N_2(g)} = x_{N_2(g)} \times P_{Tot} \Rightarrow P_{N_2(g)} = 0,225 \times 1,75 \Rightarrow P_{N_2(g)} = 0,349 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O(g)} = x_{N_2O(g)} \times P_{Tot} \Rightarrow P_{N_2O(g)} = 0,423 \times 1,75 \Rightarrow P_{N_2O(g)} = 0,740 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2(g)} = x_{CO_2(g)} \times P_{Tot} \Rightarrow P_{CO_2(g)} = 0,352 \times 1,75 \Rightarrow P_{CO_2(g)} = 0,616 \text{ atm}$$

I.11 Thermométrie

La thermométrie est le domaine de mesure de la température par des instruments nommé thermomètres. Si le thermomètre est en équilibre thermique avec le corps dont la température est inconnue alors la température mesurée par le thermomètre est celle du corps considéré.



Figure I.20 : Image descriptive du thermomètre

I.11.1 Notion de température

La température est une grandeur physique mesurable associée au niveau de chaleur d'un corps ou d'un système : elle relie la chaleur en faisant intervenir la température et la quantité

de ce qui est chaud (la masse); elle est aussi fonction de la nature de la substance (**Figure I.21**).

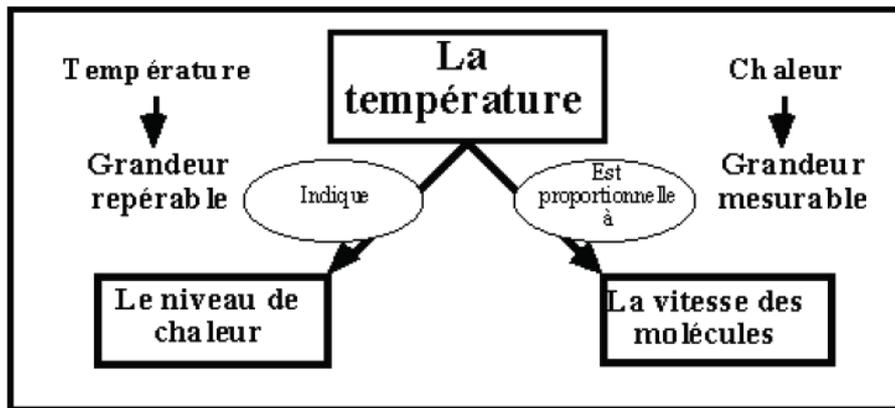


Figure I.21 : Sens physique de la température

A l'échelle microscopique, la température est liée à la variation de la vitesse des molécules. Plus la température d'une substance est élevée et plus la vitesse des molécules est grande (**Figure I.22**). Lorsqu'on observe deux objets: celui dont la température est la plus élevée est le plus chaud : les molécules qui composent l'objet le plus chaud se déplaceront plus vite que celles qui constituent l'objet le plus froid.

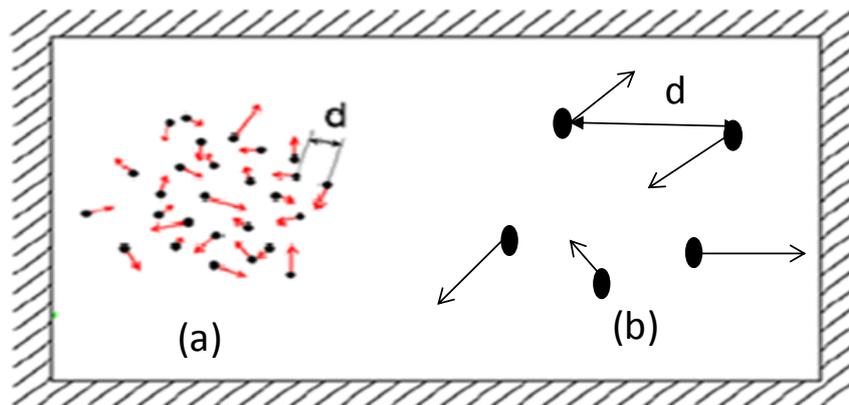


Figure I.22 : Phénomène d'agitation thermique : (a) basse et (b) haute température

I.11.2 Echelle de température

Pour fixer une échelle de température sur un thermomètre, on choisit 02 températures que l'on peut obtenir facilement (la température d'ébullition et de congélation de l'eau). Ces deux températures constituent les points fixes supérieurs et inférieurs.

L'intervalle entre ces deux points fixes est divisé en un nombre de parties égales appelé **degré**.

I.11.2.1 Echelle centésimale

Le degré thermométrique est la centième partie de la distance entre le terme de la glace fondante et celui de l'eau bouillante sous la pression atmosphérique normale.

Soit :

➤ Deux points fixes: 0° glace fondante, 100° eau bouillante

➤ Une relation linéaire $T = ax + b$

On peut écrire :

$$T_0 = 0 \Rightarrow ax_0 + b = 0$$

$$T = 100 \Rightarrow ax_{100} + b = 100$$

$$a = \frac{100}{x_{100} - x_0} \text{ et } b = \frac{100 x_0}{x_0 - x_{100}}, \text{ donc } \boxed{T = \frac{100}{x_{100} - x_0} x + \frac{100 x_0}{x_0 - x_{100}}}$$

Puisque x_0 et x_{100} sont connus donc la détermination de T se fait par la mesure de x.

I.11.2.2 Echelle centigrade ou Celsius

Cette échelle a été développée par l'astronome suédois Albert Celsius (1702-1744), en tenant compte des :

-Points de fusion de la glace (0°C) lorsque le thermomètre est placé dans la glace fondante sous la pression atmosphérique ambiante.

-Points d'ébullition de l'eau à 100°C , lorsque le thermomètre est placé dans l'eau bouillante sous la pression atmosphérique ambiante.

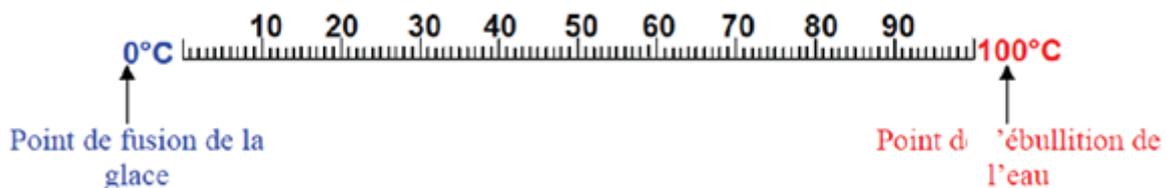


Figure I.23 : Echelle de Celsius

I.11.2.3 Echelle absolue ou Kelvin

Cette échelle a été proposée par Lord Kelvin (1824-1907). L'expérience a montré qu'il y a une limite à la notion du froid. A la température $-273,15^\circ\text{C}$, et à l'échelle microscopique, les particules ne possèdent plus d'énergie thermique (pas d'agitation moléculaire) et on ne peut pas descendre en dessous de cette température qui est appelée zéro absolu (0 K).

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

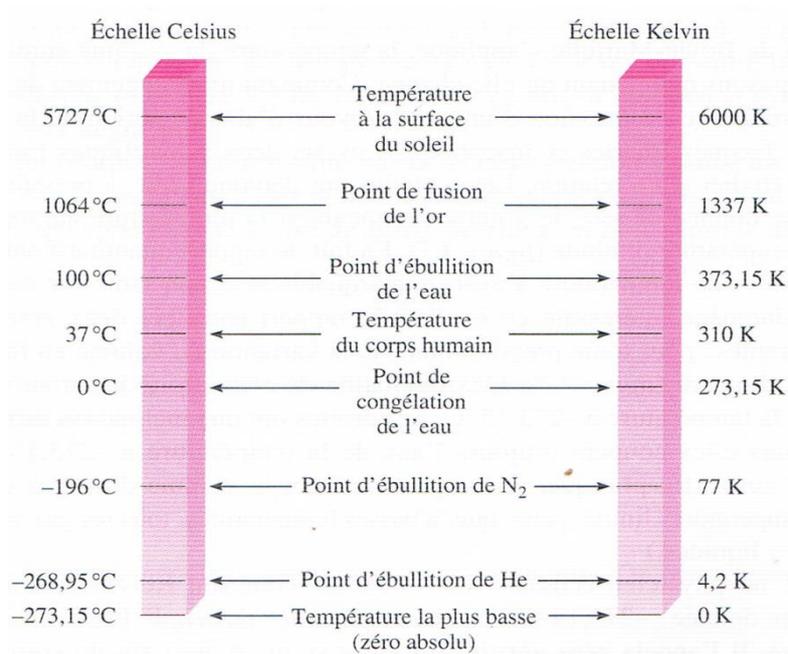


Figure I.24 : Comparaison entre les échelles Celsius et Kelvin

I.11.2.4 Echelle de Fahrenheit

Cette échelle est proposée par le physicien allemand Daniel Gabriel Fahrenheit en 1724. Elle est utilisée dans les pays anglo-saxons.

La relation qui lie les températures exprimées en degrés Celsius et en degrés Fahrenheit est de la forme:

$$\frac{T(^{\circ}C)}{100} = \frac{T(^{\circ}F) - 32}{180} \quad \text{c'est-à-dire : } T(^{\circ}F) = 1,8 T(^{\circ}C) + 32$$

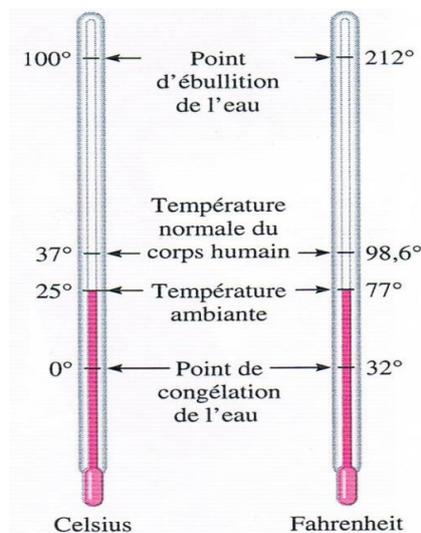


Figure I.25 : Comparaison entre les échelles Celsius et Fahrenheit

Premier principe de la thermodynamique

L'énergie présente sur terre provient du soleil, mais également des désintégrations radioactives de certains atomes. Celles-ci se produisent dans la croûte terrestre, dans le manteau intérieur constitué de magma qui monte à la surface par les volcans ainsi que dans le noyau central. Cette chaleur géothermique est une source d'énergie durable et peu polluante.

Toutes les manifestations d'énergie qu'on observe sont des transformations et des transferts d'énergie. Parfois, l'énergie se transforme et semble disparaître, mais des mesures microscopiques permettraient de la retrouver à l'échelle des molécules et des atomes.

Ce chapitre vous permettra de mieux comprendre la nature des transferts d'énergie sous forme de travail et de chaleur. Il vous fournira également les outils nécessaires pour calculer et prévoir les quantités d'énergie impliquées dans des transferts de chaleur entre différents types de systèmes.

II.1 Définition

II.2 Quantité de chaleur

II.3 Travail

II.4 Convention du signe d'énergie

II.5 Energie interne

II.6 Premier principe

II.7 Lois de Joules

II.8 Capacité calorifique

II.9 Transformation réversible

II.1 Définition

La calorimétrie est la mesure des transferts thermiques. Elle s'effectue dans des enceintes appelées calorimètres.

Un calorimètre, est un système isolé, ou une enceinte calorifugée (une bouteille thermos ou vase calorimétrique) isolée thermiquement du milieu extérieur (qui empêche les échanges de chaleur), soigneusement fermée par un bouchon (qui empêche les échanges de matière) (**Figure II.1**).

Le calorimètre sert à mesurer les propriétés thermiques de corps en particulier leurs capacités calorifique ou l'énergie de réaction en mesurant les changements de température qui s'y produisent, les transferts thermiques s'effectuant à l'intérieur du récipient calorimétrique sous la pression atmosphérique.

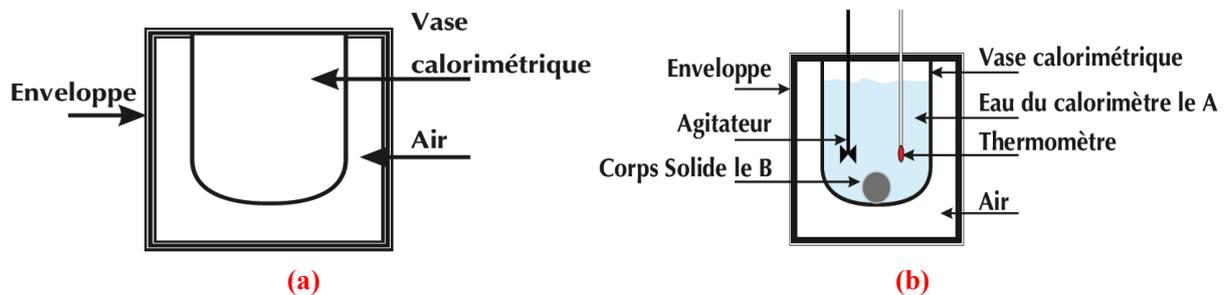


Figure II.1 : (a) Calorimètre et (b) Calorimètre de Bertelot (à chauffage à eau)

II.2 Quantité de chaleur

La chaleur est une énergie en fonction de la température. La quantité de chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en Joule (J).
- A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c.à.d. par chocs entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La quantité de chaleur n'est pas une fonction d'état.

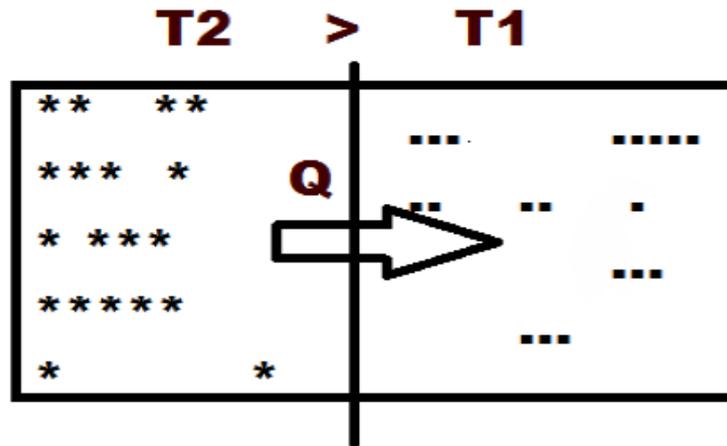


Figure II.2 : Transfert de chaleur en enlevant la cloison adiabatique

La notion de quantité de chaleur sera introduite à partir d'expériences simples :

En vertu du principe d'équilibre thermique, deux corps 1 (eau chaude) et 2 (eau froide), pris à des températures différentes ($T_1 > T_2$) sont mis en contact dans une enceinte isolée de l'extérieure. Ils atteignent après un équilibre thermique à une température finale d'équilibre thermique (T_e). Comme le montre, l'expérience l'eau chaude mélangée à l'eau froide donne de l'eau tiède : « il s'effectue un transfert de chaleur du corps le plus chaud vers le corps le plus froid ».

Nous examinerons les cas suivants :

-Deux corps de même nature et de même masse

Si les deux corps sont de même nature et ont la même masse, nous constatons que la température finale d'équilibre est sensiblement égale à la moyenne arithmétique des températures initiales.

$$T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

-Deux corps de même nature et de masses différentes

Si les deux corps sont de même nature mais de masses différentes m_1 et m_2 , nous constatons que la température finale d'équilibre dépend du rapport de leurs masses.

$$m_1(T_e - T_1) + m_2(T_e - T_2) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

Dans cette relation interviennent les produits de deux facteurs, masse et intervalle de température. Nous pouvons généraliser au cas où plusieurs corps de même nature et de masses et de températures différentes m_i et T_i sont en contact soit :

$$T_e = \frac{\sum m_i T_i}{\sum m_i} \text{ ou } \sum_i m_i (T_e - T_i) = 0$$

- Plusieurs corps de nature et de masses différentes

Si les deux corps en contact sont maintenant de natures différentes, les déterminations expérimentales conduisent à une relation de la forme :

$$\begin{aligned} m_1 c_1 (T_e - T_1) &= m_2 c_2 (T_2 - T_e) \\ m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) &= 0 \\ T_e (m_1 c_1 + m_2 c_2) - (m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2) &= 0 \\ T_e &= \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \end{aligned}$$

m_1 : masse du corps 1

m_2 : masse du corps 2

C_1 : chaleur spécifique du corps 1

C_2 : chaleur spécifique du corps 2

T_1 : température du corps 1

T_2 : température du corps 2

T_e : température d'équilibre

En générale :

$$\sum_i m_i c_i (T_e - T_i) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_i m_i c_i}$$

La relation empirique qui détermine la température d'équilibre montre que la chaleur du corps est caractérisée par une propriété thermique, qui est appelée **chaleur spécifique du corps**.

II.2.1 Chaleurs spécifiques des corps

Le calorimètre (vase, agitateur, thermomètre) a une capacité calorifique « C ».

a-Capacité calorifique ou capacité thermique 'C'

Capacité calorifique ou thermique d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température de 1 °C. Son unité est « J/ °C ».

$$Q = C (T_e - T_i)$$

A pression constante ($C_i = C_p$) :

$$\sum_i C_p (T_e - T_i) = 0$$

A volume constant ($C_i = C_v$) :

$$\sum_i C_v (T_e - T_i) = 0$$

b-Chaleur spécifique ou capacité thermique

La chaleur spécifique ou capacité thermique d'un corps 'c', est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) à l'unité de masse ou nombre de mole de ce corps pour que sa température s'élève de 1°C.

$$C = m \times c \text{ ou } C = n \times c$$

Considérons n moles (ou m grammes) d'un corps. Selon les unités de capacités thermiques, on peut définir :

- C_p : Capacité thermique totale ($J.K^{-1}$) : $Q = C_p(T_e - T_i)$
- C_p : Capacité thermique molaire ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) : $Q = nC_p(T_e - T_i)$
- C_p : Capacité thermique massique ($J.g^{-1}.K^{-1}$) : $Q = mC_p(T_e - T_i)$

Exemple

On prend la même masse d'eau pour les deux températures, la première à 20°C et la deuxième à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

Donnée : $C_p(H_2O) = 1 \text{ cal } g^{-1} \text{ deg}^{-1}$

$$T_e = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

$$m_A = m_B = m \text{ et } c_A = c_B = C_p(H_2O)_l$$

$$T_e = \frac{m C_p(H_2O)_l (T_A + T_B)}{2 m C_p(H_2O)_l} \Rightarrow T_e = \frac{T_A + T_B}{2} \Rightarrow T_e = \frac{20 + 60}{2} \Rightarrow \boxed{T_e = 40^\circ C}$$

II.2.2 Valeur en eau du calorimètre

L'équivalent en eau (masse d'eau fictive μ_e) qui absorbe une partie de la chaleur due au réchauffement des corps à l'intérieur du calorimètre et qui induit à un réchauffement des parois interne du calorimètre et de ces instruments (thermomètre, agitateur). Cette valeur en eau a la même capacité calorifique que les corps introduise dans le calorimètre.

Exemple

On place 50 g d'eau dans un calorimètre à une température de 20°C. On y ajoute 50 g d'eau à 30°C. La température finale est de 24 °C. Quelle est la valeur en eau μ_e de ce calorimètre ?

Donnée : $C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 1 \text{ cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}$

Calorimètre \Rightarrow système isolé $\Rightarrow \sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

Q_1 : énergie cédée par l'eau chaude $\Rightarrow Q_1 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T$

$\Rightarrow Q_1 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_e - T_1)$

$$\Rightarrow Q_1 = 50 \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{\underbrace{1}} \times \left(\frac{24 - 30}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_1 = -300 \text{ cal}}$$

Q_2 : énergie gagnée par l'eau chaude $\Rightarrow Q_2 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T'$

$\Rightarrow Q_2 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_e - T_2)$

$$\Rightarrow Q_2 = 50 \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{\underbrace{1}} \times \left(\frac{24 - 20}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_2 = 200 \text{ cal}}$$

Q_3 : énergie gagnée par le calorimètre $\Rightarrow Q_3 = \mu_e C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T$

$\Rightarrow Q_3 = \mu_e C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_e - T_1)$

$$\Rightarrow Q_3 = \mu_e \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{\underbrace{1}} \times \left(\frac{24 - 20}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_3 = 4 \mu_e}$$

$$\Rightarrow 4 \mu_e - 300 + 200 = 0 \Rightarrow 4 \mu_e = 100 \Rightarrow \boxed{\mu_e = 25 \text{ g}}$$

II.2.3 Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état

Nous appelons la chaleur qui accompagne un changement d'état d'un corps qui s'effectue à température constante **la chaleur latente (Figure II.3)**.

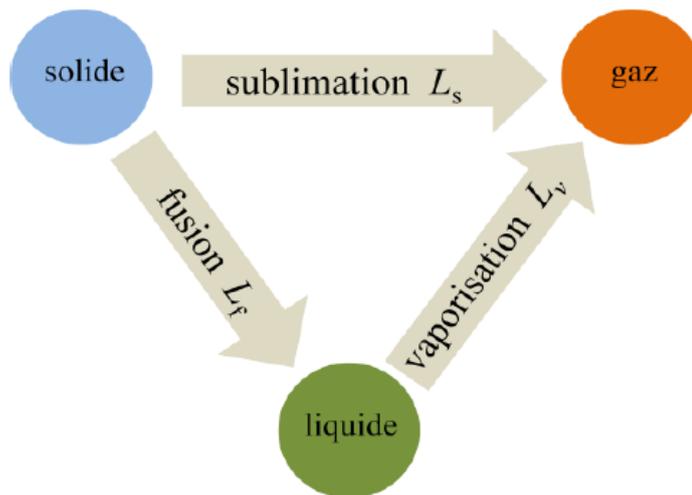


Figure II.3 : Chaleur latente reçue par changement de phase

Nous distinguons trois types de chaleur reçue :

solide $\xrightarrow{L_f}$ liquide : $Q = m_s L_f$ ou $Q = n L_f$

m_s : masse du corps solide

n : nombre de mole du solide

L_f : Chaleur latente de fusion (cal/g, cal/mol)

liquide $\xrightarrow{L_v}$ gaz : $Q = m_l L_v$ ou $Q = n L_v$

m_l : masse du corps liquide

n : nombre de mole du liquide

L_v : Chaleur latente de vaporisation (cal/g, cal/mol)

solide $\xrightarrow{L_s}$ gaz : $Q = m_s L_s$ ou $Q = n L_s$

m_s : masse du corps solide

n : nombre de mole du solide

L_s : Chaleur latente de sublimation (cal/g, cal/mol)

Remarque

Les chaleurs latentes cédées par un changement de phase sont (**Figure II.4**) :

$$L_s = -L_{\text{cristallisation}}$$

$$L_f = -L_{\text{solidification}}$$

$$L_v = -L_{\text{condensation}}$$

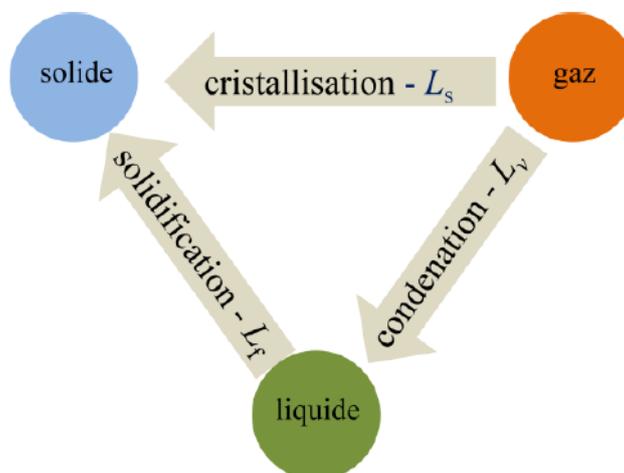
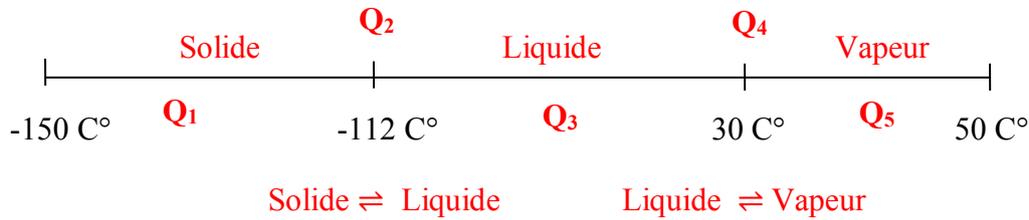


Figure II.4 : Chaleur latente cédée par changement de phase

Exemple

On élève la température de 10 g de méthanol de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une pression de 1 atmosphère. Donner l'expression de la quantité de chaleur

Donnée : $T_f = -112\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_{eb} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$



$$Q_1 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_s} \Delta T$$

$$\Rightarrow Q_1 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_s} ((-112) - (-150))$$

$$Q_2 = m L_f(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$Q_3 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_l} \Delta T'$$

$$\Rightarrow Q_3 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_l} ((30) - (-112))$$

$$Q_4 = m L_v(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$Q_5 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_v} \Delta T'' \Rightarrow Q_5 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_v} ((50) - (30))$$

Dans le cas général les changements d'état sont reportés sur la Figure II.5.

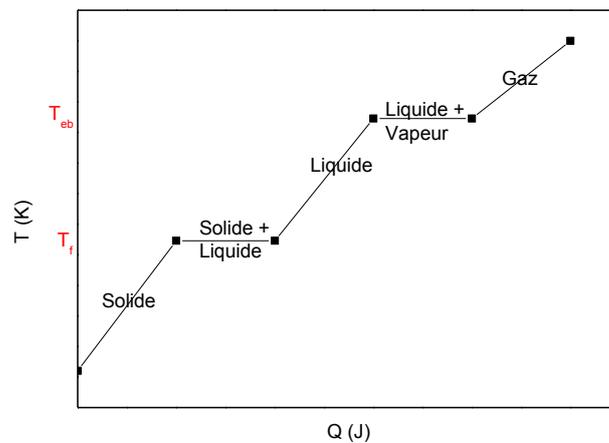


Figure II.5 : Changement d'état

II.3 Travail

- La loi fondamentale de la dynamique appliquée à un point matériel de masse m en mouvement stipule que ce point subit une force « F » telle que :

$$F = m \times \gamma \text{ où } \gamma = \frac{dv}{dt} \quad (1)$$

γ l'accélération, est exprimée par le rapport de la variation de la vitesse à la variation du temps.

Le travail est une forme d'énergie. Energie dépensée pour déplacer le corps de x_1 à x_2 (**Figure II.6**) :

$$W_{x_1 \rightarrow x_2} = \int_{x_1}^{x_2} F dx$$



Figure II.6 : Force classique

- En mécanique classique, on définit le travail W comme l'énergie communiquée à une force F appliquée à un point ponctuel pour le déplacer d'une distance l . En mathématique, le travail est défini par le produit scalaire de la force par la distance de laquelle elle s'exerce, donc :

$$W = \vec{F} \times \vec{l} \quad (2)$$

Ou bien au cours d'un déplacement infinitésimal dl , dû à la force F_{ext} , la quantité de travail infinitésimal dW :

$$dW = \vec{F}_{ex} \times d\vec{l} = |\vec{F}| \times |d\vec{l}| \times \cos\alpha \quad (3)$$

Où α est l'angle que fait la force exercée avec la direction du déplacement.

- Pour simplifier l'expression du travail, on considèrera dans la suite de notre cours, le cas d'une force « F » appliquée mais qui soit parallèle au déplacement dl .

$$W = \vec{F} \times \vec{dl} \quad (4)$$

Pour un déplacement défini de **zéro** à **un**, le travail effectué est :

$$W = \int_0^1 F \times dl \quad (5)$$

Par exemple, considérons le travail accompli par la chute libre d'un objet de masse « m » situé au départ à une hauteur « z », dans un champ de pesanteur « g ». Le travail est :

$$W = F \times dl \Rightarrow W = \int_0^z m \times g \times dz \Rightarrow W = m \times g \times z \quad (6)$$

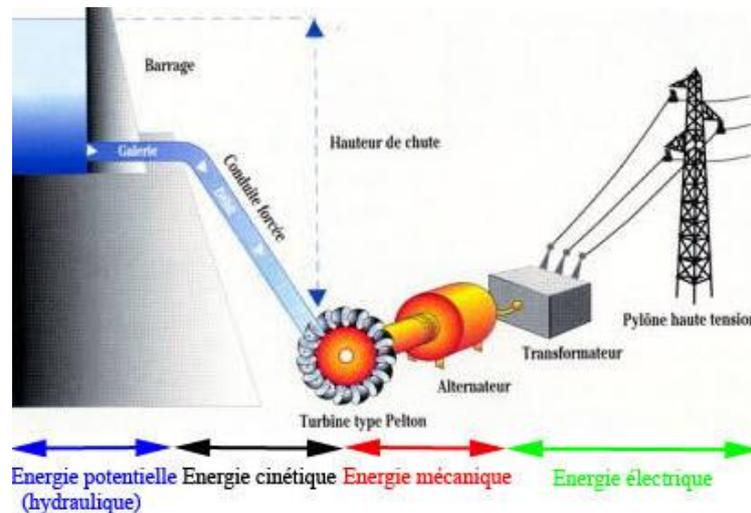


Figure II.7 : Energie potentiel

II.3.1 Travail des forces de pression

II.3.1.1 Travail d'un gaz sous une pression constante

Les systèmes physico-chimiques sont susceptibles d'accomplir un travail mécanique. Cette forme particulière importante du travail est celle qui accompagne une variation de pression-volume (P-V). Ce travail se manifeste d'une manière importante lors des transformations des systèmes comportant une phase gazeuse. En revanche pour les systèmes en phases condensées (solide et liquide) les variations de pression-volume sont pratiquement négligeables par conséquent le travail mécanique est supposé nul et ne peut être pris en compte.

Considérons une petite quantité de gaz (de pression P) enfermée dans un cylindre muni d'un piston mobile sans frottement et l'ensemble étant à la température « T » fixe et sous une pression extérieure « P_{ext} » constante.

Sous l'effet de la pression (P_{ext}) exercée par le gaz, le piston subit une force F qui le déplace d'une position initiale (A) à une position finale (B) tout en parcourant une distance dl (**Figure II.8**).

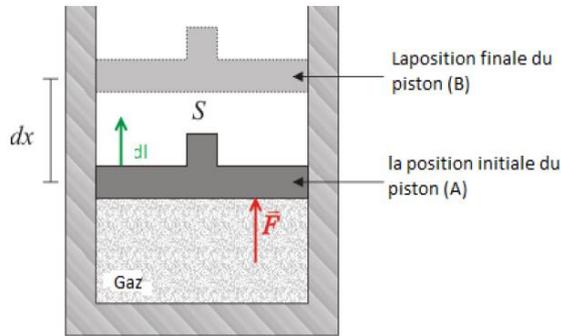


Figure II.8 : Déplacement du piston sous l'effet d'un gaz

Le piston, bloqué au départ, est relâché lentement et maintenu sous une pression extérieure constante. Au cours du processus, le gaz exerce une pression qui est contrée par la pression extérieure à tout moment au cours du déplacement du piston, on a :

$$P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A} \quad (7)$$

F_{ext} désigne la force exercée par l'extérieur et A est l'aire du piston.

Tenons compte de l'expression du travail, le gaz fournit la quantité de travail suivante :

$$W = \int_0^1 F_{\text{ext}} \times dl \Rightarrow W = \int_0^1 P_{\text{ext}} \times A \times dl \Rightarrow W = P_{\text{ext}} \int_0^1 A \times dl$$

$$\int_0^1 A \times dl = \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$dW = P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (8)$$

où dv exprime la variation du volume et P_{ext} est maintenue constante. Si le gaz se détend de v_1 à v_2 , on a :

$$W = P_{\text{ext}} \times (V_2 - V_1) \quad (9)$$

Lorsque le travail des forces extérieures comprime le système, on dit que ce dernier a reçu du travail (**Figure II.8**). Par convention, on compte ce travail positivement : $W_{\text{sys}} > 0$ (10).

Dans, ce cas l'énergie du système augmente. Inversement, au cours d'une dilatation, le système travaille contre les forces extérieures alors le travail est négatif et le système perd de l'énergie mécanique (**Figure II.9**).

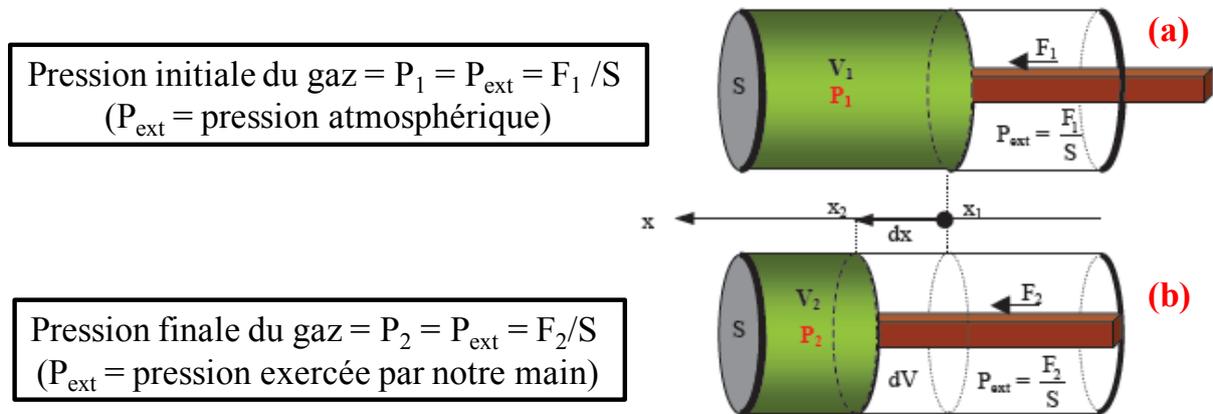


Figure II.9 : Pression exercée : (a) dilatation et (b) compression

Le signe moins « - », est la conséquence d'une action d'un gaz contre une action externe de sens opposé.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} \times dV \quad (11)$$

- ❖ **Pour une compression** : Si le piston se déplace vers la gauche ($dV < 0$) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail > 0 (positif).
- ❖ **Pour une détente** : Si le piston se déplace vers la droite ($dV > 0$) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail < 0 (négatif).

Remarque

En effet la variation W dépend du chemin suivi. Le travail est défini par une transformation et non pas par un simple état du système. Mathématiquement pour intégrer la différentielle W il faut connaître la loi de variation de P_{ext} avec la variable v . La relation de P_{ext} et V dépend de la transformation que subit le système gazeux, même si le système subit la même variation du volume à des transformations différentes correspond a des quantités de travaux différentes.

II.3.1.2 Expression du travail dans les transformations réversibles dans le cas des gaz parfaits

1 Transformation réversible isotherme ($T = \text{ste}$)

Le travail mis en jeu par le système au cours d'une variation définie entre V_1 à V_2 est :

$$W_{\text{rev}} = - P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} - P_{\text{ext}} dV \quad (12)$$

Comme la pression exprime la pression du système et comme il s'agit d'un gaz parfait :

$$P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T}{V} \quad (13)$$

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \times R \times T}{V} dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = - n \times R \times T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = -n \times R \times T \times [\text{Ln}(V)]_{V_1}^{V_2} \Rightarrow W_{\text{rev}} = - n \times R \times T \times [\text{Ln } V_2 - \text{Ln } V_1]$$

$$\boxed{W_{\text{rev}} = n \times R \times T \times \text{Ln} \frac{V_1}{V_2}} \quad (14)$$

A **T=ste** $PV = \text{ste} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

Si le gaz se trouve dans les conditions initiales (P_1, V_1, T_1) et finales (P_2, V_2, T_1) et la transformation est isotherme :

$$\boxed{W_{\text{rev}} = P_1 \times V_1 \times \text{Ln} \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = P_2 \times V_2 \times \text{Ln} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)} \quad (15)$$

Ou $\boxed{W_{\text{rev}} = P_1 \times V_1 \times \text{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = P_2 \times V_2 \times \text{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}$ (16)

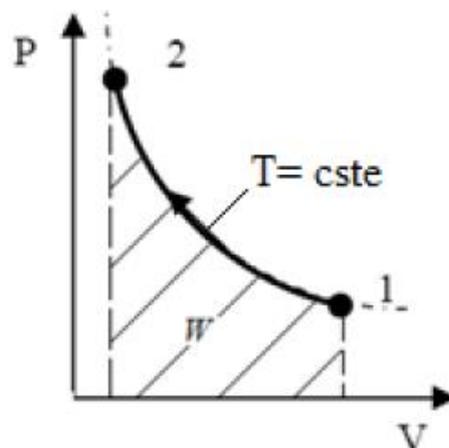


Figure II.10 : Travail d'une force de pression (compression isotherme) pour un système fermé

2 Transformation réversible isochore ($V = \text{ste}$)

Lorsqu'un gaz subit une transformation à volume constant, il ne fournit aucun travail.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV/V = \text{ste} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \boxed{W_{\text{rev}} = 0} \quad (17)$$

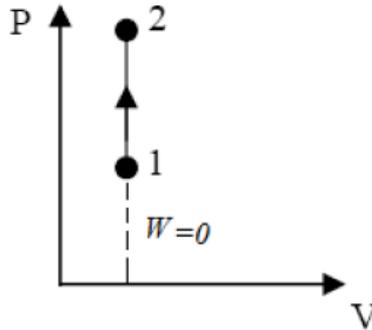


Figure II.11 : Travail de forces de pression d'un échauffement isochore dans un système fermé

3 Transformation réversible isobare (P = ste)

Le gaz subit une transformation lente mais à chaque instant la pression du gaz est égale à P_{ext} imposée constante, le volume et la température varient mais la pression du gaz demeure constante. Lorsque le gaz, au cours de la transformation, passe de l'état initial (P_1, V_1, T_1) à l'état final (P_1, V_2, T_2), le travail effectué est :

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

$$W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \Rightarrow \boxed{W_{\text{rev}} = P_{\text{ext}}(V_1 - V_2)} \quad (18)$$

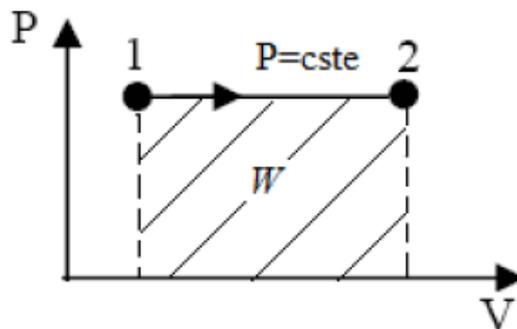


Figure II.12 : Travail de forces de pression d'un échauffement isobare dans un système fermé

4 Transformation adiabatique

Le travail mis en jeu par le système au cours d'une variation définie entre T_1 et T_2 est :

$$\boxed{W = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_2 - T_1)} \quad (19)$$

La démonstration est donnée dans la page 45.

II.3.1.3 Expression du travail dans la transformation irréversible dans le cas des gaz parfaits

Une transformation irréversible est une transformation qui s'effectue à grande vitesse. Par exemple, dans le cas du gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile, ce dernier étant fixé au départ on le relâche brusquement et donc le gaz atteint rapidement la pression finale. Pour un seul gaz, les états initiaux et finaux (P_1, V_1, T_1) et (P_2, V_2, T_2) sont définis. Au cours d'une transformation irréversible les états intermédiaires ne sont pas bien définis.

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

On admet qu'au cours de la transformation, la pression finale est rapidement atteinte sans produire de variation de volume puis la transformation se poursuit à $P_{\text{ext}} = P_2$ (pression finale)

$$\Rightarrow W_{\text{irrev}} = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W_{\text{irrev}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \Rightarrow \boxed{W_{\text{irrev}} = P_2(V_1 - V_2)}$$

II.4 Convention du signe d'énergie

- Les énergies (W, Q) **reçues (compression)** par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+).
- Les énergies (W, Q) **cédés (détente)** par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).

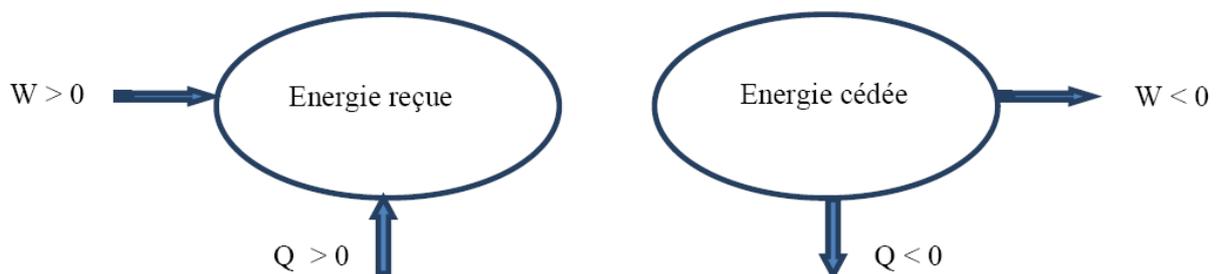


Figure II.13 : Convention du signe du travail et de la quantité de chaleur

II.5 Energie interne

L'énergie interne « U » caractérise l'état du système, qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur « Q » et de travail « W ».

$$\Delta U = W + Q$$

II.5.1 Quantité de chaleur

Q est la chaleur correspondante à un échange d'énergie par interaction désordonnée des molécules du milieu extérieur.

Pour une transformation quasi-statique (réversible) passant de l'état (P, V, T) à l'état (P+dP, V+dV, T+dT), on obtient les expressions suivantes de δQ .

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV \quad (a)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad (b)$$

C_v , C_p , sont des capacités calorifiques ℓ et h sont des coefficients calorimétriques des systèmes homogènes.

Cas particulier

- Transformation isochore $\Rightarrow v = \text{ste} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow \delta Q = C_v dT$
- Transformation isobare $\Rightarrow p = \text{ste} \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow \delta Q = C_p dT$
- Transformation adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0$, pas d'échange de chaleur de chaleur avec le milieu extérieur.

II.5.2 Travail

W est le travail correspondant à l'énergie échangée sous l'action des forces extérieures ordonnées à l'échelle macroscopique.

II.6 Premier principe

Le 1^{er} principe postule que la somme algébrique du travail « W » et de la chaleur « Q » échangées par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ($U_2 - U_1$) de son énergie interne, qui est une fonction d'état (elle ne dépend pas du chemin suivi) alors que W et Q pris séparément ne sont pas en général des fonctions d'état.

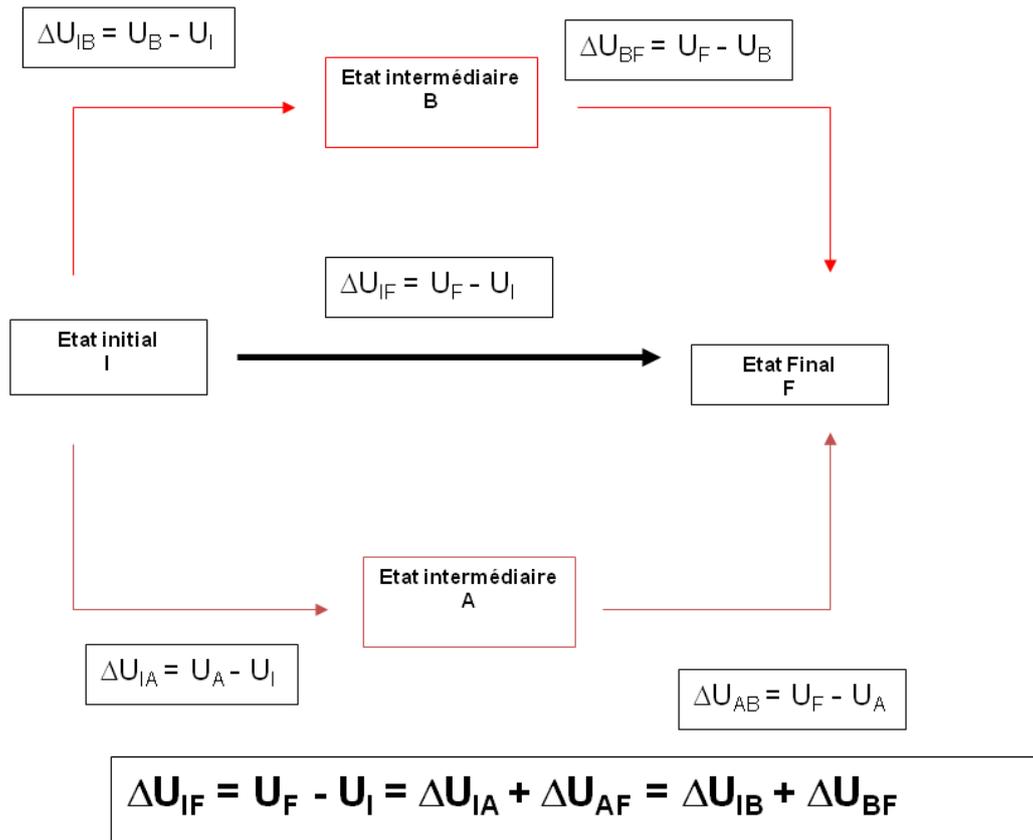


Figure II.14 : Chemin type parcouru lors d'une transformation

II.7 Lois de Joule

Joule dans son expérience (**Figure II.15**) considère deux réservoirs (plongés dans un bain d'eau à T_0) reliés entre eux par un robinet fermé. Dans le réservoir (A) il place une quantité d'air comprimé à P_0 (gaz parfait) et dans l'autre (B) il crée le vide ($P = 0$ bar). Lorsqu'il ouvre le robinet, l'air passe dans (B) et se détend : la pression de l'air a diminué ($P_1 < P_0$) et le volume qu'il occupe a augmenté ($V_1 > V_0$).

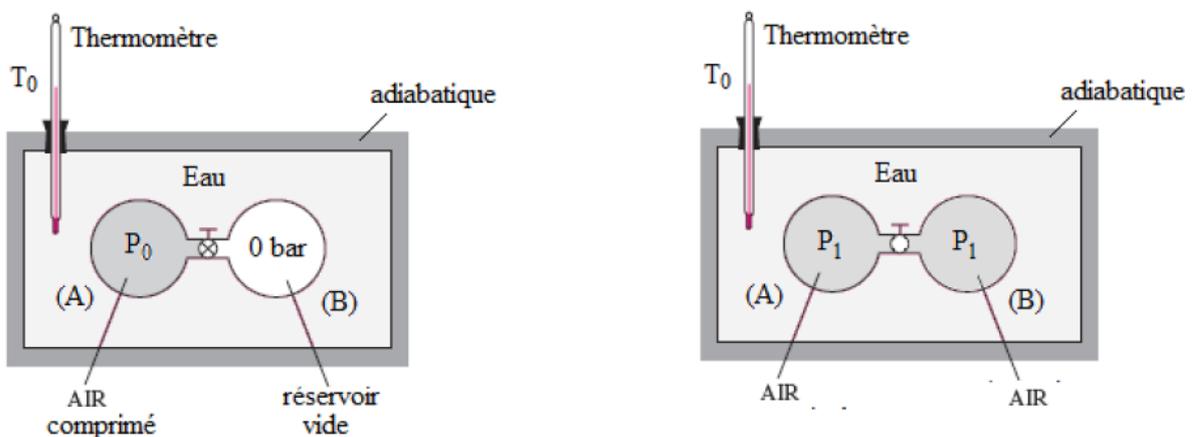


Figure II.15 : Expérience Joule

Chapitre II : 1^{er} principe de la thermodynamique

Joule constate que la température T_0 du bain reste constante le long de l'expérience : il n'y a donc pas de chaleur échangée entre l'air et l'eau ($\delta Q = 0$). Il n'y a pas non plus de travail mis en jeu puisque rien n'est mis en mouvement, ni soulevé, ni entraîné..... et donc $\delta W = 0$ aussi. Le premier principe nous permet d'écrire : $dU = \delta W + \delta Q = 0$

Joule conclut que l'énergie interne (d'un gaz parfait) est constante à T constante même si la pression P et le volume V varient, d'où la première loi de Joule.

Première loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV$$

$$dU = dQ + dW / dw = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV \Rightarrow dU = C_v dT + (\ell - P) dV$$

$$U(T) = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

U est l'énergie interne massique « kJ/kg »

Comme la chaleur spécifique massique à volume constant : $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, on aura :

$$dU = C_v dT \Rightarrow dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \Rightarrow dU = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta U = C_v T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$
$$\Rightarrow \boxed{\Delta U = C_v \Delta T}$$

Variation de l'énergie interne massique : $\Delta U = m C_v \Delta T$ avec C_v « kJ/kg »

m : masse du gaz

Variation de l'énergie interne molaire : $\Delta U = n C_v \Delta T$ avec C_v « kJ/mol »

n : nombre de mole du gaz

Variation de l'énergie interne : $\Delta U = n C_v \Delta T = m C_v \Delta T$

Cas particulier

- Dans une transformation cyclique : état initial \approx état final $\Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W + Q = 0$
- D'après le premier principe de la thermodynamique : $\Delta U = W + Q$
Dans un cylindre rigide : $W = 0$
Dans un cylindre parfaitement calorifugé : $Q = 0$
 $\Rightarrow \Delta U = 0$ (l'énergie interne est constante).

Deuxième loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$H=U+PV$$

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

$$dH=dU+PdV+VdP \quad (1)$$

Pour une transformation quasi-statique :

$$dU = dQ + dW / dw = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1) $\Rightarrow dH = dQ - PdV + VdP + PdV$

$$\boxed{dH = dQ + VdP} \quad (3)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

$$dH = C_p dT + h dP + VdP \Rightarrow dH = C_p dT + (h + V) dP$$

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

Comme la chaleur spécifique massique à volume constant : $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$, on aura :

$$dH = C_p dT \Rightarrow dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \Rightarrow dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = C_p T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$
$$\Rightarrow \boxed{\Delta H = C_p \Delta T}$$

La variation de l'enthalpie massique : $\boxed{\Delta H = m C_p \Delta T}$ avec $C_p \ll \text{kJ/kg}$

m : masse du gaz

La variation de l'enthalpie molaire : $\boxed{\Delta H = n C_p \Delta T}$ avec $C_p \ll \text{kJ/mol}$

n : nombre de mole du gaz

II.8 Capacité calorifique

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

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

II.8.1 Pour une transformation isochore (V = ste)

$$dU = dQ \text{ (dV = 0, donc dW = 0)}$$

$$\text{D'où : } dU = Q = n C_V dT = Q_V$$

$$\text{Pour une mole on obtient : } C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

C_V : Capacité calorifique à volume constant.

II.8.2 Pour une transformation isobare (P = ste)

$$dH = dQ \text{ (dP = 0)}$$

$$\text{D'où : } dU = Q = n C_P dT = Q_P$$

$$\text{Pour une mole on obtient : } C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

C_P : Capacité calorifique à pression constante.

II.8.3 Relation entre C_p et C_V (relation de Mayer)

$$\text{Sachant que } dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Et que } dH = Q_p = n C_P dT \text{ et } dU = Q_V = n C_V dT$$

$$\text{Donc on aura : } n C_P dT = n C_V dT + d(PV)$$

$$\text{Et } PV = n R T$$

$$\text{Donc : } n C_P dT = n C_V dT + d(n R T) \Rightarrow n C_P dT = n C_V dT + n R dT$$

$$\Rightarrow \boxed{C_P - C_V = R} \text{ Relation de Mayer}$$

II.9 Transformation réversible

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature.

Nous allons étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique) pour un système fermé et pour un système ouvert (voir **Annexe A.III**). L'étude comporte la définition de l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation graphique de cette transformation dans un digramme de Clapeyron, la définition des deux fonctions d'état (énergie interne et enthalpie) et les deux formes de l'énergie (travail et chaleur).

Nous considérons pour les quatre transformations une réaction de l'état (1) vers l'état (2) :

II.9.1 Transformation isotherme (dT = 0)

$$U = f(T) \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0} \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule)}$$

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

D'après les équations (14-15) :

$$Q = \begin{cases} n \times R \times T_1 \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ P_1 \times v_1 \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = P_2 \times v_2 \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ P_1 \times v_1 \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = P_2 \times v_2 \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \end{cases}$$

Pour l'enthalpie

$$H = f(T) \Rightarrow \boxed{\Delta H = 0} \text{ (2^{ème} loi de Joule)}$$

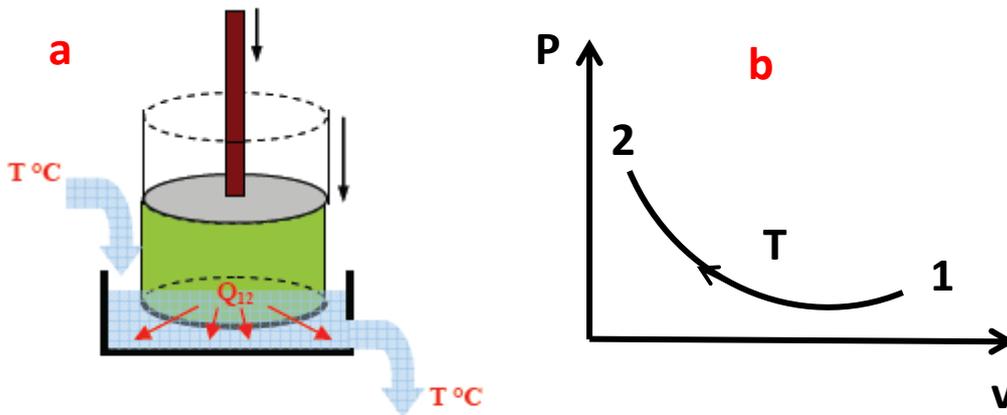


Figure II.16 : Transformation isotherme : a-Compression d'un gaz dans un cylindre et b-Diagramme de Clapeyron

II.9.2 Transformation isochore (dV = 0)

Pour l'énergie interne

$$W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT \Rightarrow Q = n \times C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow Q = n \times C_V \times [T]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \boxed{Q = n \times C_V \times (T_2 - T_1)} \Rightarrow \boxed{\Delta U = n \times C_V \times (T_2 - T_1)}$$

Pour l'enthalpie

$$dH = Q + V_1 dP \Rightarrow \Delta H = Q + V_1 \int_{P_1}^{P_2} dP \Rightarrow \Delta H = Q + V_1 [P]_{P_1}^{P_2} \Rightarrow \boxed{\Delta H = Q + V_1 (P_2 - P_1)}$$

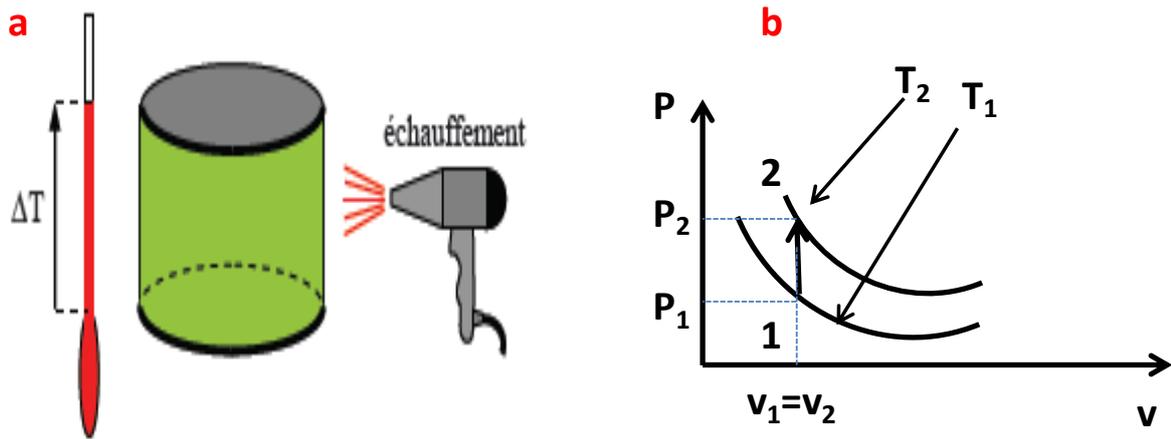


Figure II.17 : Transformation isochore : a-Echauffement d'un gaz dans un cylindre rigide et b-Diagramme de Clapeyron

II.9.3 Transformation isobare (dP = 0)

Pour l'énergie interne

$$\Delta U = Q_p + W \quad \because W = - \int P_{\text{ext}} dv \quad \because P_{\text{ext}} = P_1 = P_2$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV \Rightarrow \Delta U = n \times C_p \int_{T_1}^{T_2} dT - P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\Rightarrow \Delta U = n \times C_p \times [T]_{T_1}^{T_2} - P_1 [V]_{V_1}^{V_2} \Rightarrow \boxed{\Delta U = n \times C_p \times (T_2 - T_1) - P_1 (V_2 - V_1)}$$

Pour l'enthalpie

$$\Delta U = Q_p + P_1 (V_2 - V_1) \quad \text{avec} \quad \Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 - U_1 = Q_p + P_1 V_2 - P_1 V_1$$

$$\Rightarrow Q_p = (U_2 + P_1 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \Rightarrow Q_p = H_2 - H_1$$

$$\boxed{Q_p = \Delta H}$$

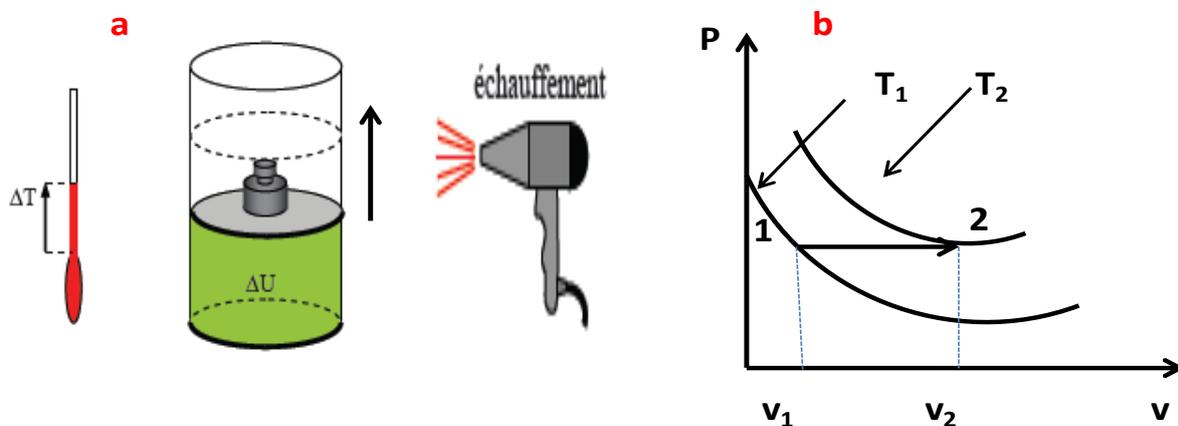


Figure II.18 : Transformation isobare : a-Echauffement d'un gaz dans un cylindre et b-Diagramme de Clapeyron

II.9.4 Transformation adiabatique

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

On a : $dU = dQ + dW$ ($dQ = 0$)

$dU = dW$ Donc : $nC_V dT = -PdV$ Alors $nC_V dT + PdV = 0$... (1)

Pour un gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow d(PV) = nRdT \Rightarrow dT = \frac{PdV + VdP}{nR}$... (2)

on remplace (2) dans (1)

$nC_V \left(\frac{PdV + VdP}{nR} \right) + PdV = 0 \Rightarrow C_V PdV + C_V VdP + RPdV = 0$

$(C_V + R)PdV + C_V VdP = 0 \Rightarrow C_P PdV + C_V VdP = 0$

$\Rightarrow C_P \frac{PdV}{PV} + C_V \frac{VdP}{PV} = 0 \Rightarrow \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$

On pose que : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

γ : constante adiabatique

Gaz			
	Monoatomique (gaz rare)	Diatomique (O ₂ , H ₂ , N ₂ , ...)	Polyatomique
γ	5/3 = 1,66	7/5 = 1,4	1,3

$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$

Alors :

$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \text{Ln}P]_{P_1}^{P_2} = -\gamma \text{Ln}V]_{V_1}^{V_2}$

$\Rightarrow \text{Ln}P_2 - \text{Ln}P_1 = -\gamma(\text{Ln}V_2 - \text{Ln}V_1) \Rightarrow \text{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \gamma \text{Ln} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$

$\Rightarrow \text{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \text{Ln} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$

Donc :

$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$

Donc on aura cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de **Laplace** :

$$\boxed{P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{ste}}$$

On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de la température et du volume ainsi que température en fonction de pression:

$$\text{On a : } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{On a : } \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Rightarrow \frac{\frac{nRT_2}{V_2}}{\frac{nRT_1}{V_1}} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Rightarrow \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma$$

$$\text{Donc : } \boxed{T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \text{ste}}$$

$$\text{En dernier, on a : } PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} &\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{\left(\frac{nRT_1}{P_1}\right)^\gamma}{\left(\frac{nRT_2}{P_2}\right)^\gamma} \Rightarrow P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1}\right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2}\right)^\gamma \\ &\Rightarrow \boxed{P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = \text{ste}} \end{aligned}$$

En résumé les lois de Laplace :

$$\boxed{P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma}$$

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

$$\boxed{P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma}$$

Pour le travail :

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV$$

$$\text{On a : } dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dW \quad (dQ = 0)$$

$$\text{Donc : } dU = dW = nC_V dT \Rightarrow W_{12} = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT \Rightarrow W_{12} = nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow W_{12} = nC_V T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow W_{12} = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{On a : } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

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

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

Remarque

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_2 - nRT_1)$$

On a un gaz parfait (le même gaz) : $P_1 \times V_1 = n \times R \times T_1$ et $P_2 \times V_2 = n \times R \times T_2$

$$\Rightarrow nRT_2 - nRT_1 = P_2V_2 - P_1V_1$$

$$\Rightarrow W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1) \Rightarrow \Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)$$

Pour l'enthalpie

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT \Rightarrow \Delta H = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = nC_p T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta H = nC_p (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta H = n \times \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (n \times R \times T_2 - n \times R \times T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)$$

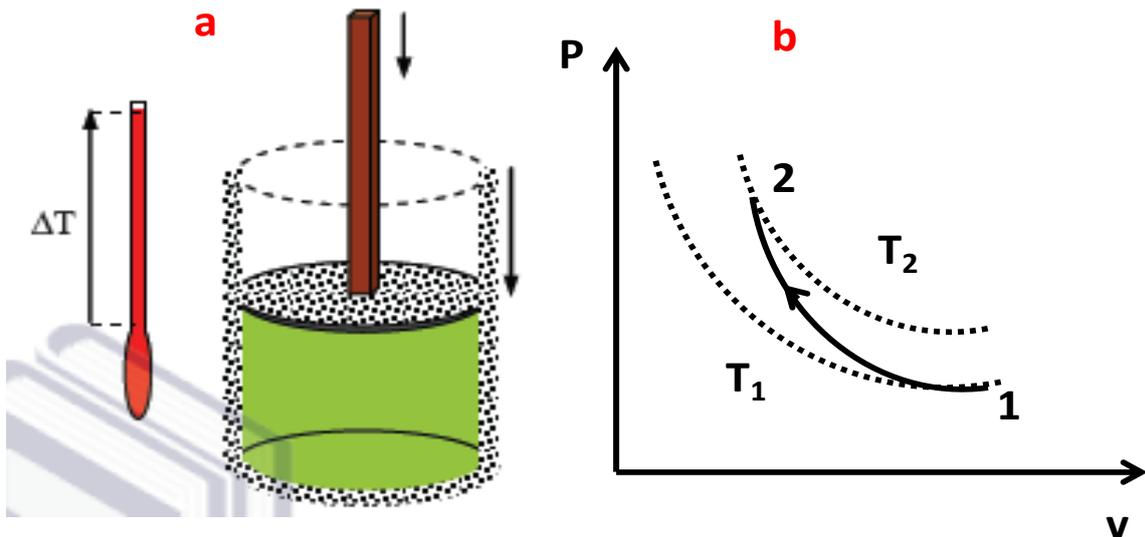


Figure II.19 : Transformation adiabatique : a-Compression d'un gaz dans un cylindre et b-Diagramme de Clapeyron

Exercice 1

Une mole de gaz parfait diatomique, initialement à l'état (A) caractérisé par $P_A = 1 \text{ atm}$ et $V_A = 22,4 \text{ L}$ subit les transformations réversible suivantes :

Compression adiabatique jusqu'à $V_B = 7,5 \text{ L}$

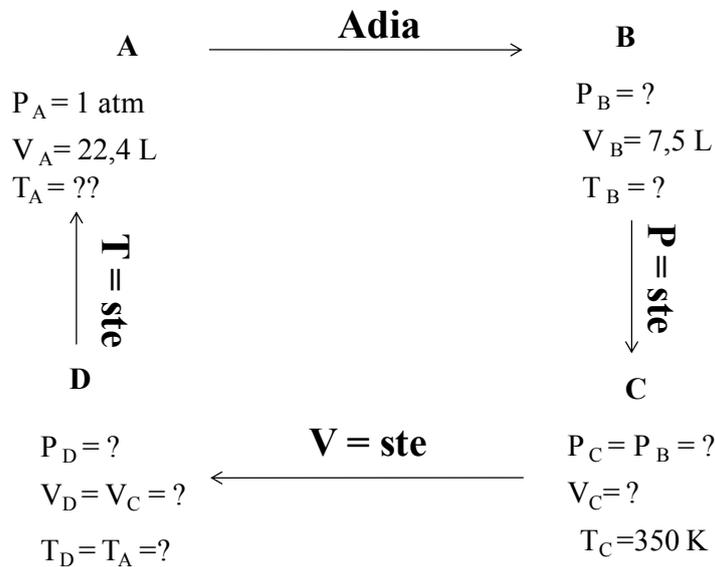
Refroidissement isobare jusqu'à la température $T_C = 350 \text{ K}$

Détente isochore jusqu'à l'état D caractérisé par $T_D = T_A$

Retour à l'état initial par une détente isotherme.

1 Déterminer les coordonnées des différents états A, B, C et D et représenter le cycle sur un digramme de Clapeyron

2 Calculer la variation d'énergie interne, la variation d'enthalpie, le travail et la quantité de chaleur pour chaque étape



Coordonnées des différents états A, B, C et D

$$\text{Gaz parfait} \Rightarrow P_A V_A = nRT_A \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR} \Rightarrow T_A = \frac{1 \times \overbrace{1,013 \cdot 10^5}^{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}}{1} \times \frac{22,4 \times \overbrace{10^{-3}}^{1 \text{ L} \rightarrow 10^{-3} \text{ m}^3}}{8,31}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_A = 273,05 \text{ K}}$$

$$A \rightarrow B \text{ Transformation adiabatique : } PV^\gamma = \text{ste} \Rightarrow P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma$$

$$\Rightarrow P_B = 1 \times \overbrace{1,013 \cdot 10^5}^{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \left(\frac{22,4}{7,5}\right)^{1,4} \Rightarrow \boxed{P_B = 4,69 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{ste} \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = 273,05 \left(\frac{22,4}{7,5}\right)^{1,4-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_B = 423 \text{ K}}$$

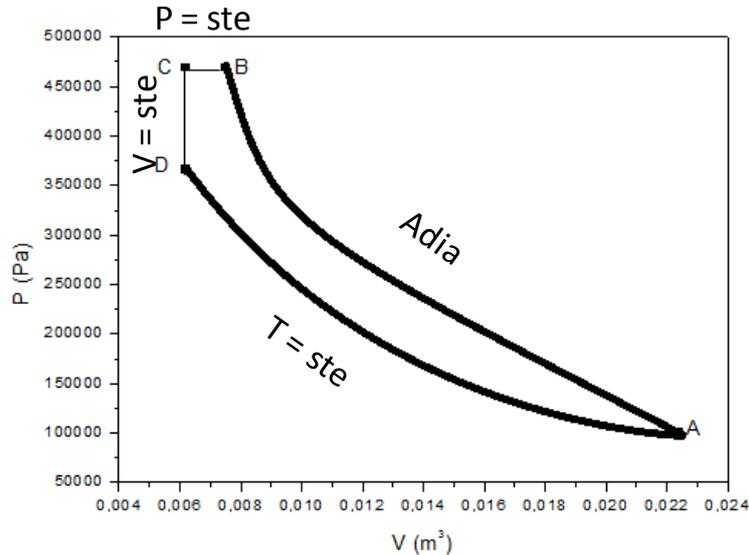
B \rightarrow C Transformation isobare :

$$\frac{V}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C} \Rightarrow V_C = V_B \frac{T_C}{T_B} \Rightarrow V_C = 7,5 \times \overbrace{10^{-3}}^{1\text{L} \rightarrow 10^{-3}\text{m}^3} \left(\frac{350}{423}\right) \Rightarrow \boxed{V_C = 6,21 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

C → D Transformation isochore :

$$\frac{P}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{P_C}{T_C} = \frac{P_D}{T_D} \Rightarrow P_D = P_C \frac{T_D}{T_C} \Rightarrow P_D = 4,69 \cdot 10^5 \left(\frac{273,05}{350}\right) \Rightarrow \boxed{P_D = 3,66 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

Diagramme de Clapeyron



Variation d'énergie interne, la variation d'enthalpie, le travail et la quantité de chaleur

A → B Transformation adiabatique

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \quad \boxed{Q_{AB} = 0} \Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = \frac{8,31}{1,4 - 1} (423 - 273,05) \Rightarrow \boxed{W_{AB} = 3115,21 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{AB} = 3115,21 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} n C_P dT \Rightarrow \Delta H_{AB} = n C_P \int_{T_A}^{T_B} dT \Rightarrow \Delta H_{AB} = n C_P T \Big|_{T_A}^{T_B}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{AB} = n C_P (T_B - T_A)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V (\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

$$\boxed{C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}}$$

$$\Delta H_{AB} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} (T_B - T_A) \Rightarrow \Delta H_{AB} = \frac{1 \times 1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} (423 - 273,05)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{AB} = 4361,30 \text{ J}}$$

B → C Transformation isobare

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC}$$

$$W_{BC} = - \int P_{\text{ext}} dv \because P_{\text{ext}} = P_B = P_C \Rightarrow W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} P_B dV \Rightarrow W_{BC} = - P_B \int_{V_B}^{V_C} dV$$

$$\Rightarrow W_{BC} = -P_B [V]_{V_B}^{V_C} \Rightarrow \boxed{W_{BC} = -P_B(V_C - V_B)}$$

$$\Rightarrow W_{BC} = -4,69 \cdot 10^5 \times (6,21 \cdot 10^{-3} - 7,5 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow \boxed{W_{BC} = 605 \text{ J}}$$

$$Q_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} n C_p dT \Rightarrow Q_{BC} = n \times C_p \int_{T_B}^{T_C} dT$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = n \times C_p \times [T]_{T_B}^{T_C} \Rightarrow \boxed{Q_{BC} = n \times \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} \times (T_C - T_B)} \Rightarrow$$

$$Q_{BC} = 1 \times \frac{1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} \times (350 - 423) \Rightarrow \boxed{Q_{BC} = -2123,21 \text{ J}}$$

$$\Delta U_{BC} = 605 - 2123,23 \Rightarrow \boxed{\Delta U_{BC} = -1518,21 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B \int_{P_B}^{P_C} dP \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = Q_{BC}} \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = -2123,21 \text{ J}}$$

C → D Transformation isochore

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD}$$

$$W_{CD} = - \int P_{\text{ext}} dV \because dV = 0 \Rightarrow \boxed{W_{CD} = 0}$$

$$Q_{CD} = \int_{T_C}^{T_D} n C_v dT \Rightarrow Q_{CD} = n \times C_v \int_{T_C}^{T_D} dT$$

$$\Rightarrow Q_{CD} = n \times C_v \times [T]_{T_C}^{T_D} \Rightarrow \boxed{Q_{CD} = n \times \frac{R}{\gamma - 1} \times (T_D - T_C)} \Rightarrow$$

$$Q_{CD} = 1 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (273,05 - 350) \Rightarrow \boxed{Q_{CD} = -1598,64 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{CD} = -1598,64 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{CD} = Q_{CD} + V_C \int_{P_C}^{P_D} dP \Rightarrow \Delta H_{CD} = Q_{CD} + V_C [P]_{P_C}^{P_D} \Rightarrow \boxed{\Delta H_{CD} = Q_{CD} + V_C(P_D - P_C)}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{BC} = -1598,64 + 6,21 \cdot 10^{-3} (3,66 \cdot 10^5 - 4,69 \cdot 10^5) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = -2238,27 \text{ J}}$$

D → A Transformation isotherme

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{DA} = 0 \text{ (1^{ère} loi de Joule)} \Rightarrow \Delta U_{DA} = Q_{DA} + W_{DA} \Rightarrow \boxed{Q_{DA} = -W_{DA}}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{DA} = 0 \text{ (2^{ème} loi de Joule)}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{DA} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dV \Rightarrow W_{DA} = - n \times R \times T_A \int_{V_D}^{V_A} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{DA} = -n \times R \times T_A \times [\text{Ln}(v)]_{V_D}^{V_A} \Rightarrow W_{DA} = -n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_A - \text{Ln}V_D)$$

$$\Rightarrow W_{DA} = n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_D - \text{Ln}V_A) \Rightarrow W_{DA} = n \times R \times T_A \times \text{Ln} \left(\frac{V_D}{V_A} \right)$$

$$\Rightarrow W_{DA} = 1 \times 8,31 \times (273,05) \times \text{Ln} \left(\frac{6,21 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \right) \Rightarrow \boxed{W_{DA} = -2910,96 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{DA} = 2910,96 \text{ J}}$$

Exercice 2

Un récipient rempli de gaz parfait diatomique de volume $V_A = 5 \text{ L}$ fermé par un piston contient $n = 0,5 \text{ mol}$ de gaz parfait, initialement à la température $T_A = 287 \text{ K}$. On porte de façon quasi statique le volume du gaz à une valeur $V_B = 20 \text{ L}$, à la température $T_B = 350 \text{ K}$. La transformation de A et B s'effectue de deux manières différentes :

-Chemin (ACB) : chauffage isochore de 287 K à 350 K puis une détente isotherme de V_C à V_B à la température $T_B = 350 \text{ K}$;

-Chemin (ADB) : détente isotherme de V_A à V_C à la température $T_C = 287 \text{ K}$ puis un chauffage isochore de 287 K à 350 K .

- 1) Exprimer puis calculer le travail (W) et le transfert thermique (Q) pour chaque chemin,
- 2) Calculer l'énergie interne et l'enthalpie. Conclure.

Correction

Chemin (ACB)

$$\boxed{W_{ABC} = W_{AC} + W_{CB}}$$

$$\boxed{Q_{ABC} = Q_{AC} + Q_{CB}}$$

AC : Isochore $\Rightarrow \boxed{W_{AC} = 0}$

$$Q = \int n C_V dT \Rightarrow Q_{AC} = n C_V \int_{T_A}^{T_C} dT \Rightarrow Q_{AC} = n C_V [T]_{T_A}^{T_C} \Rightarrow Q_{AC} = n C_V (T_C - T_A)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

$$\boxed{Q_{AC} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_C - T_A)} \Rightarrow Q_{AC} = 0,5 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} (350 - 287) \Rightarrow \boxed{Q_{AC} = 654,41 \text{ J}}$$

CB : Isotherme

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_B \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_B}{V}$$

$$W_{\text{CB}} = - \int \frac{n \times R \times T_B}{V} dv \Rightarrow W_{\text{CB}} = -n \times R \times T_B \int_{V_C}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{\text{CB}} = -n \times R \times T_B \times [\text{Ln}(v)]_{V_C}^{V_B} \Rightarrow W_{\text{CB}} = -n \times R \times T_B \times (\text{Ln}V_B - \text{Ln}V_C)$$

$$\Rightarrow W_{\text{CB}} = n \times R \times T_B \times (\text{Ln}V_C - \text{Ln}V_B) \Rightarrow W_{\text{CB}} = n \times R \times T_B \times \text{Ln}\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$$

$$\Rightarrow W_{\text{CB}} = 0,5 \times 8,31 \times (350) \times \text{Ln}\left(\frac{5}{20}\right) \Rightarrow \boxed{W_{\text{CB}} = -2016,02 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{\text{CB}} = -W_{\text{CB}}} \Rightarrow \boxed{Q_{\text{CB}} = 2016,02 \text{ J}}$$

$$W_{\text{ACB}} = 0 - 2016,02 \Rightarrow \boxed{W_{\text{ACB}} = -2016,02 \text{ J}}$$

$$Q_{\text{ACB}} = 654,41 + 2016,02 \Rightarrow \boxed{Q_{\text{ACB}} = 2670,43 \text{ J}}$$

Chemin (ADB)

$$\boxed{W_{\text{ADB}} = W_{\text{AD}} + W_{\text{DB}}}$$

$$\boxed{Q_{\text{ADB}} = Q_{\text{AD}} + Q_{\text{DB}}}$$

AD : Isotherme

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{\text{AD}} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dv \Rightarrow W_{\text{AD}} = -n \times R \times T_A \int_{V_A}^{V_D} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{\text{AD}} = -n \times R \times T_A \times [\text{Ln}(v)]_{V_A}^{V_D} \Rightarrow W_{\text{AD}} = -n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_D - \text{Ln}V_A)$$

$$\Rightarrow W_{\text{AD}} = n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_A - \text{Ln}V_D) \Rightarrow W_{\text{AD}} = n \times R \times T_A \times \text{Ln}\left(\frac{V_A}{V_D}\right)$$

$$\Rightarrow W_{\text{AD}} = 0,5 \times 8,31 \times (287) \times \text{Ln}\left(\frac{5}{20}\right) \Rightarrow \boxed{W_{\text{AD}} = -1653,14 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{\text{AD}} = -W_{\text{AD}}} \Rightarrow \boxed{Q_{\text{AD}} = 1653,14 \text{ J}}$$

$$\text{DB : Isochore} \Rightarrow \boxed{W_{\text{DB}} = 0}$$

$$Q = \int n C_v dT \Rightarrow Q_{\text{DB}} = n C_v \int_{T_D}^{T_B} dT \Rightarrow Q_{\text{DB}} = n C_v [T]_{T_D}^{T_B} \Rightarrow Q_{\text{DB}} = n C_v (T_B - T_D)$$

$$Q_{DB} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_D - T_B) \Rightarrow Q_{DB} = 0,5 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} (350 - 287) \Rightarrow Q_{DB} = 654,41 \text{ J}$$

$$W_{ADB} = 0 - 1653,14 \Rightarrow W_{ADB} = -1653,14 \text{ J}$$

$$Q_{ADB} = 654,41 + 1653,14 \Rightarrow Q_{ADB} = 2307,55 \text{ J}$$

2 Energie interne

Chemin (ACB)

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{AC} = 0 \text{ (1^{ère} loi de Joule)}$$

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{CB}$$

$$\Delta U_{CB} = Q_{CB} \Rightarrow \Delta U_{ACB} = 654,41 \text{ J}$$

Chemin (ADB)

$$\Delta U_{ADB} = \Delta U_{AD} + \Delta U_{DB}$$

$$\Delta U_{AD} = Q_{AD}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{DB} = 0 \text{ (1^{ère} loi de Joule)}$$

$$\Delta U_{ADB} = Q_{AD} \Rightarrow \Delta U_{ADB} = 654,41 \text{ J}$$

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{ADB}$$

Enthalpie

Chemin (ACB)

$$\Delta H_{ACB} = \Delta H_{AC} + \Delta H_{CB}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{AC} = 0 \text{ (2^{ème} loi de Joule)}$$

$$\Delta H_{ACB} = \Delta H_{CB}$$

$$\Delta H_{CB} = Q_{CB} \Rightarrow \Delta H_{ACB} = 654,41 \text{ J}$$

Chemin (ADB)

$$\Delta H_{ADB} = \Delta H_{AD} + \Delta H_{DB}$$

$$\Delta H_{AD} = Q_{AD}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{DB} = 0 \text{ (2^{ème} loi de Joule)}$$

$$\Delta H_{ADB} = Q_{AD} \Rightarrow \Delta H_{ADB} = 654,41 \text{ J}$$

$$\Delta H_{ACB} = \Delta H_{ADB}$$

Conclusion

On confirme dans cet exercice que le travail et la quantité de chaleur ne sont pas des fonctions d'état tandis que l'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état.

Exercice 3

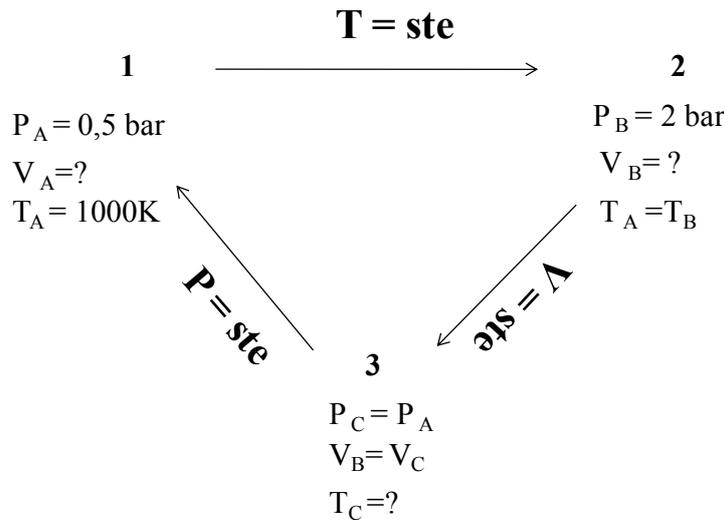
On considère le cycle suivant décrit par une mole de gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,4$:

- Une compression isotherme de la pression $P_A = 0,5$ bar à la pression $P_B = 2$ bar, à la température $T = 1000$ K
- Une détente isochore, de la pression P_B à la pression $P_C = P_A$, amenant le gaz à la température T' .
- Une évolution isobare, ramenant le gaz à la température T .

1- Représenter le cycle en coordonnées de Clapeyron

2- Donner les expressions puis calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz, ainsi que les variations d'énergies interne et d'enthalpie pour les diverses évolutions.

Correction

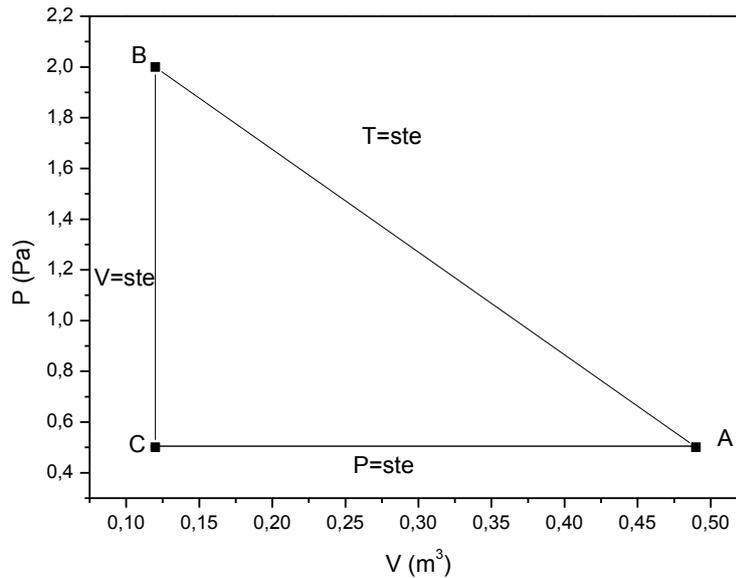


1 Diagramme de Clapeyron

Gaz parfait $\Rightarrow P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} \Rightarrow V_A = \frac{1 \times 8,32 \times 3000}{0,5 \times 1,013 \cdot 10^5} \Rightarrow \boxed{V_A = 0,49 \text{ m}^3}$

$1 \rightarrow 2$: Tran isotherme: $PV = ste \Rightarrow P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A}{P_B} V_A \Rightarrow V_B = \frac{0,5}{2} \times 0,49$

$\Rightarrow \boxed{V_B = 0,12 \text{ m}^3}$



2 Paramètres thermodynamiques

$A \rightarrow B$: Tran isotherme : $U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{AB} = 0$ (1^{ère} loi de Joule)

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_{AB} = -W_{AB}}$$

$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{AB} = 0$ (2^{ème} loi de Joule)

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{AB} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dv \Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \times [\text{Ln}(v)]_{V_A}^{V_B} \Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_B - \text{Ln}V_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_A - \text{Ln}V_B) \Rightarrow W_{AB} = n \times R \times T_A \times \text{Ln}\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = 1 \times 8,32 \times (1000) \times \text{Ln}\left(\frac{0,49}{0,12}\right) \Rightarrow \boxed{W_{AB} = 11705,52 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_{AB} = -11705,52 \text{ J}}$$

$B \rightarrow C$: Tran isochore : $dV = 0 \Rightarrow W_{BC} = 0$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC}$$

$$Q = \int n C_V dT \Rightarrow Q_{BC} = n C_V \int_{T_B}^{T_C} dT \Rightarrow Q_{BC} = n C_V [T]_{T_B}^{T_C} \Rightarrow Q_{BC} = n C_V (T_C - T_B)$$

$$Q_{BC} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_C - T_B)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \Rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$B \rightarrow C : \text{Tran isochore} : V = \text{ste} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{P_C}{T_C} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow T_C = \frac{T_B \times P_C}{P_B}$$

$$\Rightarrow T_C = \frac{1000 \times 0,5}{2} \Rightarrow T_C = 250 \text{ K}$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = 1 \times \frac{8,32}{1,4 - 1} (250 - 1000) \Rightarrow Q_{BC} = -15600 \text{ J} \Rightarrow \Delta U_{BC} = -15600 \text{ J}$$

$$\Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B \int_{P_B}^{P_C} dP \Rightarrow \Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B (P)_{P_B}^{P_C} \Rightarrow \Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B (P_C - P_B)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{BC} = -15600 + 0,12 (0,5 \times 1,013 \cdot 10^5 - 2 \times 1,013 \cdot 10^5) \Rightarrow \Delta H_{BC} = -33834 \text{ J}$$

$$C \rightarrow A : \text{Tran isobare} : \Delta U_{CA} = Q_{CA} + W_{CA}$$

$$Q_{CA} = \int n C_P dT \Rightarrow Q_{CA} = n C_P \int_{T_C}^{T_A} dT \Rightarrow Q_{CA} = n C_P [T]_{T_C}^{T_A} \Rightarrow Q_{CA} = n C_P (T_A - T_C)$$

$$C_P = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1}$$

$$Q_{CA} = n \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} (T_A - T_C) \Rightarrow Q_{CA} = 1 \frac{1,4 \times 8,32}{1,4 - 1} (1000 - 250) \Rightarrow Q_{CA} = 21840 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{CA} = 21840 \text{ J}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} = P_C \Rightarrow W_{CA} = -P_C \int_{V_C}^{V_A} dV \Rightarrow W_{CA} = -P_C [V]_{V_C}^{V_A}$$

$$W_{CA} = -P_C (V_A - V_C) \Rightarrow W_{CA} = P_C (V_C - V_A)$$

$$\Rightarrow W_{CA} = 0,5 \times \frac{1,013 \cdot 10^5}{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \times (0,12 - 0,49) \Rightarrow W_{CA} = -18740,5 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} + Q_{CA} \Rightarrow \Delta U_{CA} = -18740,5 + 21840 \Rightarrow \Delta U_{CA} = 3099,5 \text{ J}$$

Thermochimie. Application du 1^{er} principe aux réactions chimiques

Dans ce chapitre, on abordera l'étude de la thermodynamique, domaine de la chimie qui traite des changements d'énergie intervenant lors des réactions chimiques et des changements d'état physique des corps. La thermochimie est la branche de la thermodynamique dans laquelle on étudie spécifiquement l'énergie dégagée ou absorbée sous forme de chaleur au cours des processus chimiques, notamment au cours des réactions chimiques qui pour la plupart, s'accompagnent d'une production ou d'une consommation de chaleur. Dans ce chapitre, nous chercherons à comprendre ce que sont ces changements d'énergie impliqués dans les réactions chimiques. Nous étudierons le déroulement des réactions qui ont lieu en plusieurs étapes et vous apprendrez comment calculer les variations d'enthalpie de ces réactions. Vous découvrirez aussi comment on peut déterminer mathématiquement, sans avoir recours au calorimètre, la chaleur molaire de n'importe quelle réaction chimique, et ce, à l'aide d'une loi nommée la loi de Hess.

III.1 Définition

III.2 Réaction chimique

III.3 Application aux chaleurs de réaction

III.4 Expression de l'enthalpie

III.5 Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de dissociation de liaison

III.6 Enthalpies de combustion

III.7 Influence de la température sur l'enthalpie standard de la réaction

III.8 Energie de liaison covalente

III.9 Enthalpie de changement de phase

III.10 Relation avec la variation de l'énergie interne ΔU

III.11 Energie associée à la formation d'un composé ionique ou énergie réticulaire

III.1 Définition

La thermochimie est l'étude des effets thermiques accompagnants les réactions chimiques.

III.2 Réaction chimique

Au cours d'une réaction chimique, il y a une évolution de la matière entre l'état initial et final. Cette évolution est caractérisée soit par la température, la pression, le volume ou la quantité de matière.

III.3 Application aux chaleurs de réaction

D'après le 1^{er} principe, nous avons :

$$\boxed{dU = dQ + dW} \text{ et } \boxed{dH = dU + d(PV)}$$

- Transformation isochore ($V = \text{ste}$)

$$\boxed{\Delta U = Q} \text{ et } \boxed{\Delta H = Q + \int V dP}$$

- Transformation isobare ($P = \text{ste}$)

$$\boxed{\Delta U = Q_p - P_1(v_2 - v_1)} \text{ et } \boxed{\Delta H = Q_p}$$

III.4 Expression de l'enthalpie

III.4.1 Enthalpie standard d'un corps simple

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle. L'état standard étant l'état le plus stable ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$). Elle est désignée par le symbole : ΔH_f°

Exemple

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0, \quad \Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \quad \text{et} \quad \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}(\text{graphite})) = 0$$

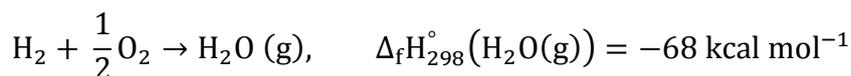
III.4.2 Enthalpie de formation d'un corps composé

L'enthalpie de formation d'un corps composé est identique à sa réaction de synthèse à partir des éléments qui les constituent, pris à l'état standard à partir des corps simples.

Tableau III.1 : Valeurs d'enthalpie de formation pour quelques composés

Corps	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kcal/mol)
CO (g)	-26,42
H ₂ O (l)	-57,80
H ₂ O (g)	-96,06

Exemple



III.4.3 Enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction peut être calculée à partir des enthalpies de formation ou des enthalpies de combustion.

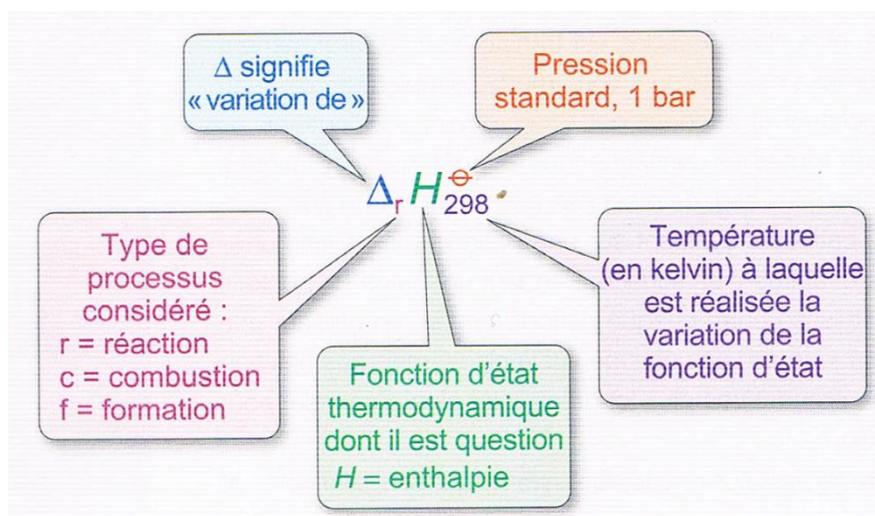


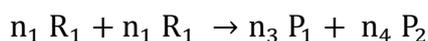
Figure III.1 : Signification de l'écriture d'enthalpie standard

III.4.3.1 Réaction directe (Loi de Hess)

A partir des enthalpies de formation, il est quelquefois difficile de mesurer : directement une enthalpie de réaction. Si tel est le cas, la loi de Hess est très utile.

La variation totale d'enthalpie pour une réaction chimique est indépendante du chemin suivi pour la réaction, pourvu que les états initiaux et finaux soient les mêmes.

L'enthalpie de réaction est égale à la somme des chaleurs de formation des corps qui apparaissent moins la somme des chaleurs de formation des corps qui disparaissent.



$$\Delta_f H_{298}^\circ = \left(n_3 \Delta_f H_{298}^\circ(P_1) + n_4 \Delta_f H_{298}^\circ(P_2) \right) - \left(n_1 \Delta_f H_{298}^\circ(R_1) + n_2 \Delta_f H_{298}^\circ(R_2) \right)$$

n_1, n_2, n_3 et n_4 coefficient stœchiométrique

R_1 et R_2 sont les réactifs

P_1 et P_2 sont les produits

En général

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left(\sum n_{i,P} \Delta_f H_{i,298}^\circ (\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta_f H_{i,298}^\circ (\text{réactifs}) \right)$$

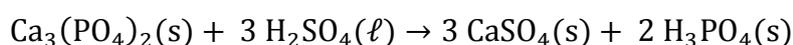
Remarque

$\Delta_r H_{298}^\circ < 0$: La réaction dégage de la chaleur ; c'est une réaction exothermique.

$\Delta_r H_{298}^\circ > 0$: La réaction absorbe de la chaleur ; c'est une réaction endothermique.

Exemple

Calculer la variation d'enthalpie standard correspondant à la réaction suivante à 25°C



Cops	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$
$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{kcal mol}^{-1})$	-986,2	-342,42	-193,91	-306,20

Solution

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left(\sum n_{i,P} \Delta_f H_{i,298}^\circ (\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta_f H_{i,298}^\circ (\text{réactifs}) \right)$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3 \Delta_f H_{298}^\circ (\text{CaSO}_4(\text{s})) + 2 \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})) - \Delta_f H_{298}^\circ (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})) - 3 \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{SO}_4(\ell))$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -71,73 \text{ kcal} \quad \text{Réaction exothermique}$$

III.4.3.2 Méthode de cycle ou algébrique (combinaison de réactions)

Pour illustrer l'utilisation de la loi de Hess, considérez que A réagit pour donner C sous 1 bar et à 298 K (25 °C). La réaction peut être conduite de telle façon à mesurer $\Delta_r H_{(i)}^\circ$.



Autrement, le réactif A donne en premier un produit B. Ce dernier peut former C.



La loi de Hess vous dit que ces deux chemins réactionnels, pour donner C à partir de A doivent mettre en jeu la même variation d'enthalpie, de telle sorte que :

$$\Delta_r H_{(i)}^\circ = \Delta_r H_{(ii)}^\circ + \Delta_r H_{(iii)}^\circ$$

Remarque

L'effet thermique d'une réaction inversé pour une réaction donnée est égal en valeur absolue à celui de la réaction directe mais de signe opposé.

Ceci est illustré dans le cycle thermodynamique de la Figure III.2.

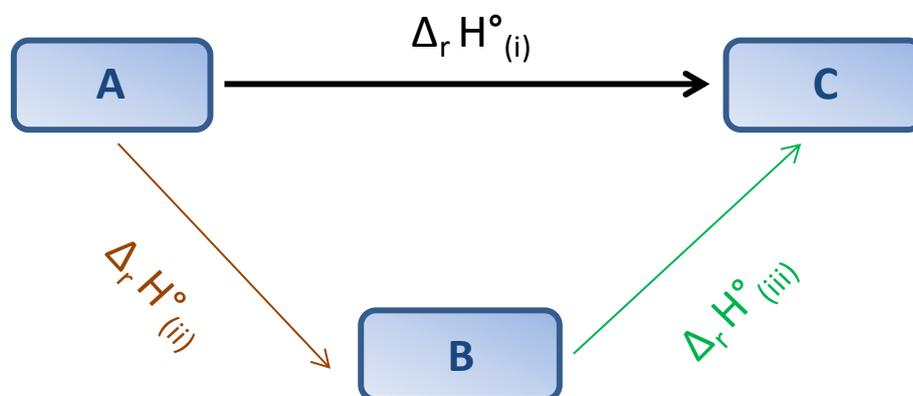


Figure III.2 : Cycle thermodynamique de la réaction chimique

Il découle directement de la loi de Hess que les réactions chimiques peuvent être traitées de la même façon que des équations algébriques. Elles peuvent être ajoutées, soustraites ou multipliées par une constante. Ajouter les réactions (ii) et (iii) donne



Regrouper les réactifs ensemble et regrouper les produits ensemble donne

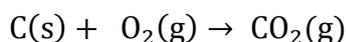


Puisque B apparaît à la fois comme produit et comme réactif, il peut être éliminé.

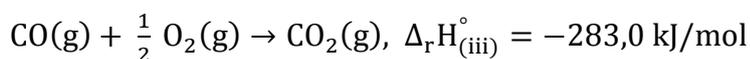
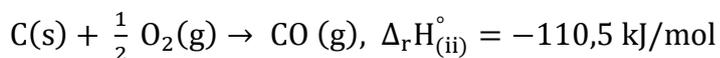


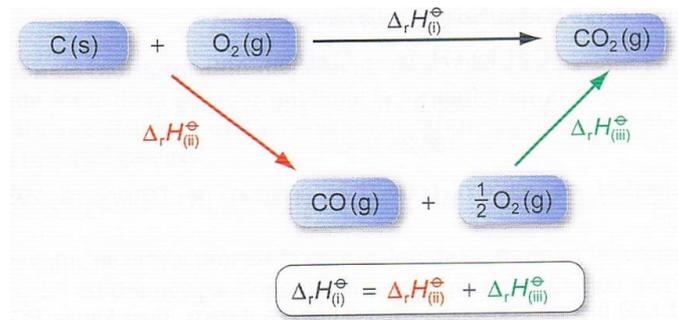
Exemple 1

Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction à 25°C



Connaissant les équations thermiques

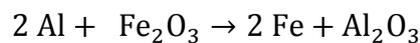




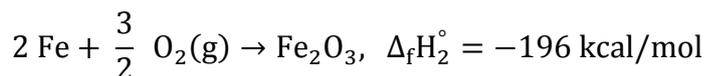
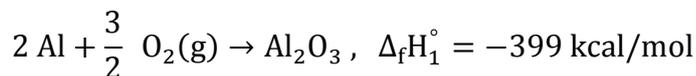
$$\Delta_r H_{(i)}^\circ = -110,5 + (-283,0) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H_{(i)}^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}}$$

Exemple 2

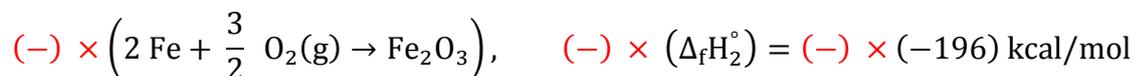
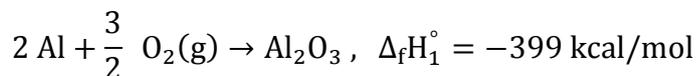
Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction thermique à 25°C



Sachant que



Solution



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_1^\circ - \Delta_f H_2^\circ \Rightarrow \boxed{\Delta_r H_{298}^\circ = -203 \text{ kcal/mol}}$$

III.5 Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de dissociation de liaison

L'enthalpie de dissociation de liaison, $D(\text{A-B})$, correspond à la variation d'enthalpie par mole quand une liaison chimique A-B est cassée dans les conditions standard, en phase gazeuse. Les valeurs sont toujours positives, la rupture de liaison étant un processus endothermique.

$$\boxed{\Delta_{diss} H = D}$$

On appelle l'énergie de liaison (D) la variation d'enthalpie accompagnant la cassure d'une liaison particulière dans une mole de molécules, à l'état gazeux, à une température de 273,15K et à une pression de 101,325 kPa.

Pour évaluer la stabilité d'une molécule, on mesure l'énergie de dissociation de la liaison (ou énergie de liaison), c'est-à-dire la variation d'enthalpie requise pour rompre une liaison particulière dans une mole de molécules à l'état gazeux (les enthalpies dans les solides et les liquides dépendent des molécules voisines).

Exemple



$$\bar{D} = \frac{D_1 + D_2 + D_3 + D_4}{4} \Rightarrow \boxed{\bar{D} = + 416 \text{ kJ/mol}}$$

\bar{D} : énergie moyenne de liaison

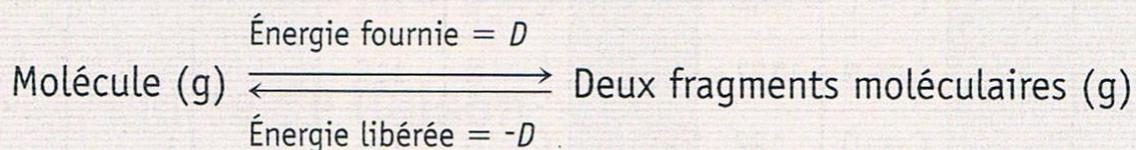
D'une façon générale, l'énergie de liaison entre deux atomes donnés varie quelque peu selon son environnement, tout comme la longueur peut varier d'une molécule à l'autre. Elles sont cependant suffisamment proches pour que l'on puisse en dresser une liste de valeurs moyennes très représentatives des énergies de liaison (ou enthalpies de liaison) moyennes d'un certain nombre de liaisons qui existent dans des molécules polyatomiques, ainsi que les énergies de liaison de plusieurs molécules diatomiques (**Tableau III.3**). Comme nous l'avons déjà dit, on remarque dans ce tableau que les liaisons triples sont plus fortes que les liaisons doubles, elles-mêmes plus fortes que les liaisons simples.

Tableau III.3 : Quelques valeurs d'enthalpies moyennes de liaison à 298 K

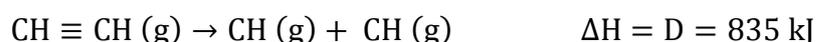
Liaison	\bar{D} (kJ/mol)	Liaison	\bar{D} (kJ/mol)	Liaison	\bar{D} (kJ/mol)
H-H	+ 436,4	-C≡C-	+ 838	-N=N-	+ 418
H-N-	+ 393	-C-N-	+ 286	-N≡N-	+ 941,4
H-O-	+ 464	-C=N-	+ 615	-N-O-	+ 176
H-S-	+ 368	-C≡N	+ 891	-N=O	+ 607
H-P-	+ 326	-C-O	+ 358	-O-O-	+ 144
H-F-	+ 568,2	-C=O	+ 742	-O-P-	+ 502
H-Cl-	+ 431,9	-C-Cl-	+ 346	O=S-	+469
H-Br-	+ 366,1	-C-F-	+ 467	-Si-H	+ 318
H-I-	+ 298,3	-C-P-	+ 263	-Si-O-	+ 466
-C-H	+ 412	-C-S-	+ 255	-Si-Si-	+ 226
-C-C-	+ 347	-C=S-	+ 477	-P-P-	+ 197
-C=C-	+ 612	-N-N-	+ 158	P=P	+ 489
-S-S-	+ 268	-F-F-	+ 156,9	-Br-Br-	+ 192,5
S=S	+ 352	-Cl-Cl-	+ 242,7	-I-I-	+ 151,0

✓ L'énergie de liaison est l'énergie libérée (donc < 0) lors de la formation d'un produit gazeux à partir d'atomes eux mêmes pris à l'état gazeux.

$$\Delta_{\text{diss}}H = -D$$



Supposez que l'on veuille briser les liens carbone-carbone dans l'éthane ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$), l'éthène ou éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) et l'éthyne ou acétylène ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), hydrocarbures dans lesquels les indices de liaison sont respectivement égaux à 1, 2 et 3.



L'énergie de liaison (D) a une valeur positive : briser des liens requiert toujours de l'énergie, c'est toujours un processus endothermique.

Il faut moins d'énergie pour briser un lien simple que pour rompre un lien triple : une liaison simple est moins forte (et plus longue) qu'une liaison triple.

L'énergie nécessaire pour briser des liens est égale en même valeur absolue à celle libérée lors du processus inverse. La formation de liens à partir d'atomes ou de radicaux en phase gazeuse est toujours exothermique.



Rappel

Liaison chimique

Notation de Lewis

Dans une notation de Lewis, le symbole chimique d'un atome représente son noyau et ses électrons internes, et des points répartis autour du symbole désignent les électrons de valence. Il existe un lien étroit entre la théorie de Lewis et les configurations électroniques des gaz appartenant en grande majorité aux groupes principaux, et le nombre de leurs électrons de valence est égal au numéro du groupe de la classification périodique dont ils font partis.

Le symbolisme de Lewis est le suivant :

A | : symbole d'un atome possédant un doublet non liant

A • : symbole d'électron célibataire sur un atome

A □ : symbole d'une case quantique vacante sur un atome

La représentation de Lewis permet de schématiser le comportement des électrons de valence (**Tableau III.4**). Elle comprend le symbole de l'élément et des points qui représentent les électrons de valence.

Tableau III.4: Représentation de Lewis

Atome	Structure électronique	Case quantique	Structure de Lewis
${}^1\text{H}$	$1s^1$		H
${}^7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$		
${}^8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$		
${}^{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$		
${}^{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$		
${}^{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$		
${}^{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$		K

Différents types de liaisons chimiques

Il existe trois types de liaisons chimiques :

- La liaison covalente
- La liaison ionique (vue Semestre I)
- La liaison métallique (vue Semestre I)

Liaison covalente

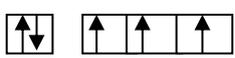
La liaison covalente est une liaison par appariement électronique. Cette liaison correspond au partage d'une paire d'électrons par deux atomes. Elle correspond à des électrons et donc de la matière. La liaison covalente simple est définie comme étant une liaison entre deux atomes par mise en commun de 2 électrons. Chaque atome participant à la liaison apporte un électron célibataire. C'est une liaison forte et dirigée.

La formation de la liaison covalente dépend de la valence de l'atome. Le tableau III.5 représente les valences de quelques atomes et leurs structures de Lewis correspondantes.

Tableau III.5 : Valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes

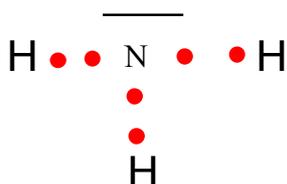
Atome	Nombre d'électron célibataire	Valence	Structure de Lewis
H	1	Monovalent	\cdot H
O	2	Divalent	\cdot O \cdot — —
N	3	Trivalent	— \cdot N \cdot \cdot

Exemple

${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$  5 électrons de valence : 1 doublet et 3 électrons célibataires



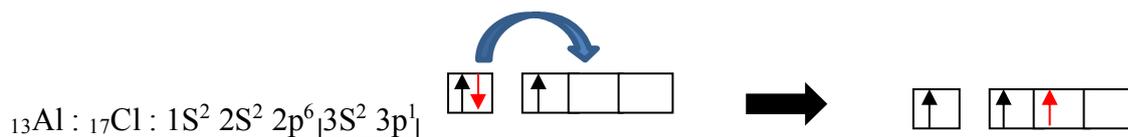
${}^1\text{H} : 1s^1$  1 seul électron de valence



Remarque

1-La valence d'un élément, c'est-à-dire le nombre de covalences qu'il peut former, devrait être égale au nombre des électrons célibataires. Cependant la structure électronique **stable du bore et de l'aluminium est $ns^2 np^1$** , qui ne contient qu'un seul électron célibataire, mais ces éléments sont **trivalents**.

Exemple

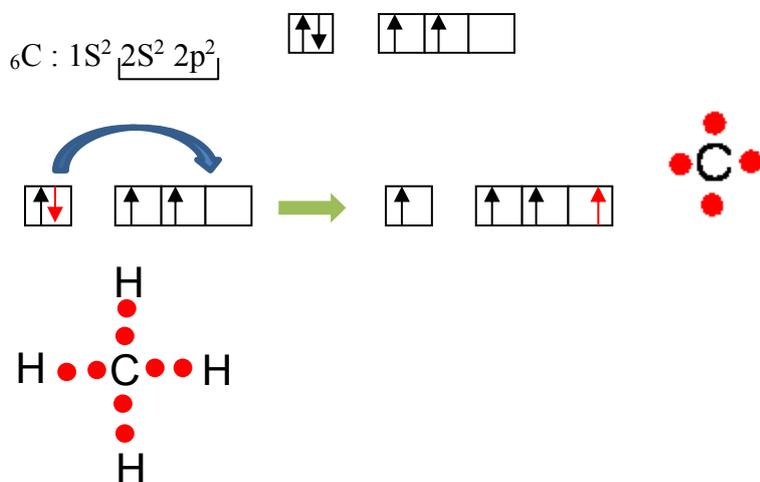


3 électrons de valence : 3 électrons libres et une case vacante

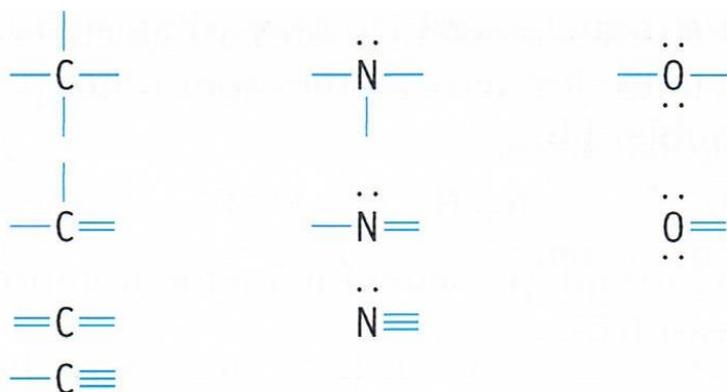


2-II en est de même avec le carbone de structure électronique $2s^2 2p^2$ possède deux électrons célibataires mais il est **tétravalent**.

CH₄



3-Pour tenir compte de l'existence des liaisons multiples, on peut généraliser le raisonnement précédent en remplaçant le nombre de liaisons simples formées par le carbone (4), l'azote (3) et l'oxygène (2) par le même nombre de doublets par le carbone (4), l'azote (3) et l'oxygène (2) par le même nombre de doublets de liaison dont ils tendent à s'entourer. Dans des molécules renfermant ces atomes, on s'attend ainsi à trouver une plusieurs des possibilités de liaisons suivantes :



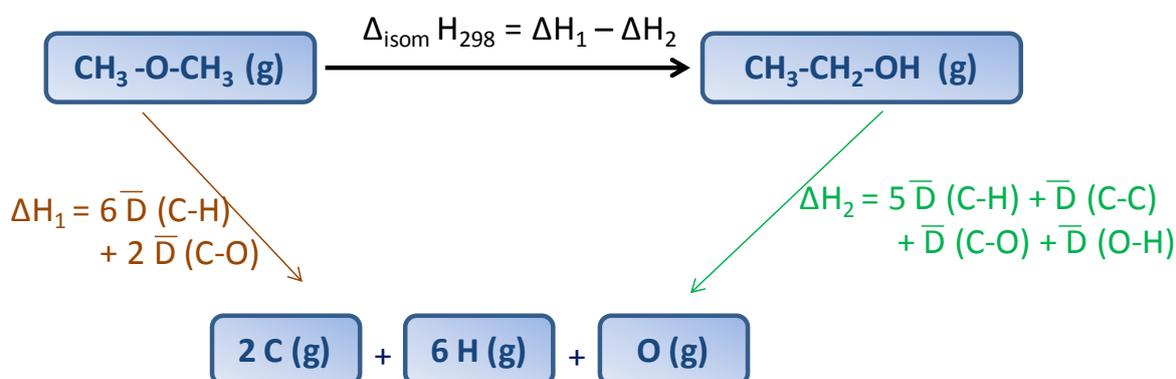
Exemple

Utilisez les valeurs des enthalpies moyennes de liaison pour estimer l'enthalpie standard de la réaction en phase gazeuse du méthoxyméthane, donnant de l'éthanol :



Correction

Supposez que la réaction peut avoir lieu en cassant toutes les liaisons dans le réactif pour donner les atomes qui le constituent, en phase gazeuse. Ces atomes s'arrangent alors et forment de nouvelles liaisons, pour donner le produit.

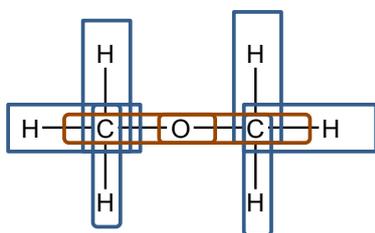


ΔH_1 est la somme des enthalpies moyennes de liaison pour les liaisons dans $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$. C'est la variation d'enthalpie correspondant à la cassure de toutes les liaisons dans le réactif.

ΔH_2 est la somme des enthalpies moyennes de liaison pour les liaisons dans $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est la variation d'enthalpie correspondant à la cassure de toutes les liaisons dans le produit. De ce fait, la variation d'enthalpie correspondant à la formation de toutes les liaisons dans le produit à partir des atomes en phases gazeuse est $-\Delta H_2$.

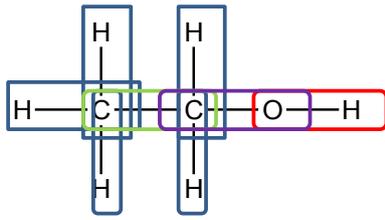
$$\boxed{\Delta_{\text{isom}} H = \Delta H_1 - \Delta H_2}$$

$$\Delta H_1 = 6 \bar{D}(\text{C-H}) + 2 \bar{D}(\text{C-O})$$



$$\Delta H_1 = 6 \times 412 + 2 \times 358 \Rightarrow \boxed{\Delta H_1 = + 3188 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta H_2 = 5 \bar{D}(\text{C-H}) + \bar{D}(\text{C-C}) + \bar{D}(\text{C-O}) + \bar{D}(\text{O-H})$$



$$\Delta H_2 = 5 \times 412 + 347 + 358 + 464 \Rightarrow \boxed{\Delta H_2 = + 3229 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_{\text{isom}}H = 3188 - 3229 \Rightarrow \boxed{\Delta_{\text{isom}}H = -41 \text{ kJ/mol}}$$

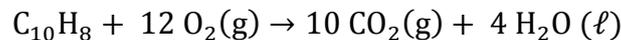
III.6 Enthalpies de combustion

L'enthalpie standard de combustion, $\Delta_c H_{298}^\circ$, mesure la chaleur libérée quand une substance brûle à pression constante. On l'appelle aussi chaleur de combustion. Les enthalpies de combustion sont toujours négatives. Toutefois, ce signe est quelquefois sous-entendu, et n'est pas noté. Prenez malgré tout l'habitude d'inclure le signe négatif.

$$\boxed{\Delta_r H_{298}^\circ = \left(\sum n_{i,R} \Delta_c H_{i,298}^\circ (\text{réactifs}) \right) - \left(\sum n_{i,P} \Delta_c H_{i,298}^\circ (\text{produits}) \right)}$$

Exemple

Calculer l'enthalpie standard de la combustion du naphthalène par l'oxygène. On donne les enthalpies de formation à 25°C



Données :

Cops	C_{10}H_8	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_c H_{298}^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-5157	-393,5	-285,8

Solution

$$\boxed{\Delta_r H_{298}^\circ = \left(\sum n_{i,R} \Delta_c H_{i,298}^\circ (\text{réactifs}) \right) - \left(\sum n_{i,P} \Delta_c H_{i,298}^\circ (\text{produits}) \right)}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_c H_{298}^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8) + 12 \Delta_c H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 10 \Delta_c H_{298}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 4 \Delta_c H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))$$

$$\Delta_c H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0, \text{O}_2 \text{ corps simple}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -5157 - 10(-393,5) - 4(-285,8) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H_{298}^\circ = -78,8 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad \text{Réaction exothermique}$$

III.7 Influence de la température sur l'enthalpie standard de la réaction

Les variations d'enthalpies sont généralement données à $T_1 = 298\text{K}$ et on peut avoir besoin de connaître la valeur d'enthalpie à une température T_2 . La loi de Kirchoff nous le permette.

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p (T) dT$$

III.7.1 C_p est indépendante de la température

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta C_p \int_{298}^{T_2} dT$$

$$\Delta C_p = \left(\sum n_P C_p (\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p (\text{réactifs}) \right)$$

III.7.2 C_p est en fonction de la température

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p (T) dT$$

$$\Delta C_p (T) = \left(\sum n_P C_p(T) (\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(T) (\text{réactifs}) \right)$$

$$\boxed{\Delta C_p (T) = a + b T + c T^2}$$

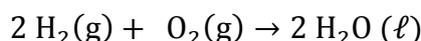
$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_2} (a + b T + c T^2) dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + a \int_{298}^{T_2} dT + b \int_{298}^{T_2} T dT + c \int_{298}^{T_2} T^2 dT$$

$$\boxed{\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + a[T]_{298}^{T_2} + b \left[\frac{T^2}{2} \right]_{298}^{T_2} + c \left[\frac{T^3}{3} \right]_{298}^{T_2}}$$

Exemple

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 100°C



Corps	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
C_p (J/ K mol)	$27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3} T$	$29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3} T$	75,2

Donnée : Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 298 K :

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -286,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Solution

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p(T) dT$$

Selon la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left(\sum n_{i,P} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{réactifs}) \right)$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0, \quad \Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0, \quad (\text{O}_2 \text{ et } \text{H}_2) \text{ corps simples}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H_{298}^\circ = -572 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta C_p(T) = \left(\sum n_P C_p(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(\text{réactifs}) \right)$$

$$\Delta C_p(T) = 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - 2 C_p(\text{H}_2(\text{g})) - C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p(T) = 2 \times 75,2 - 2(27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3} T) - (29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\boxed{\Delta C_p(T) = 65,9 - 10,8 \cdot 10^{-3} T}$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} (65,9 - 10,8 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + 65,9 \int_{298}^{373} dT - 10,8 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{373} T dT$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + 65,9 [T]_{298}^{373} - 10,8 \cdot 10^{-3} \left[\frac{T^2}{2} \right]_{298}^{373}$$

$$\Delta_r H_{373}^\circ = -572 \times \overset{1 \text{ kJ} \rightarrow 10^3 \text{ J}}{\widehat{10^3}} + 65,9 (373 - 298) - 10,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{(373)^2 - (298)^2}{2} \right)$$

$$\boxed{\Delta_r H_{373}^\circ = -567,33 \text{ kJ}}$$

III.8 Energie de liaison covalente

Application

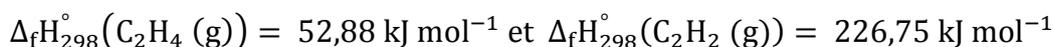
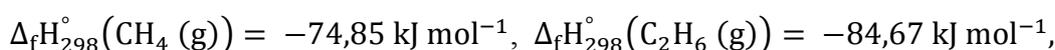
Au cours d'une réaction chimique, il y a une rupture et une formation de liaison chimique. La variation d'enthalpie est attribuée à l'ensemble des liaisons mises en jeu au cours du processus chimique.

Pour calculer l'enthalpie de formation de liaison :

- 1- Ecrire la réaction de formation à partir des corps purs simples.
- 2- Ecrire le cycle où apparaissent les éléments monoatomiques à l'état gazeux.
- 3- Ecrire le bilan des liaisons formées.
- 4- Appliquer la loi de Hess dans le cas du cycle : $\sum \Delta_r H_{298, i}^\circ = 0$

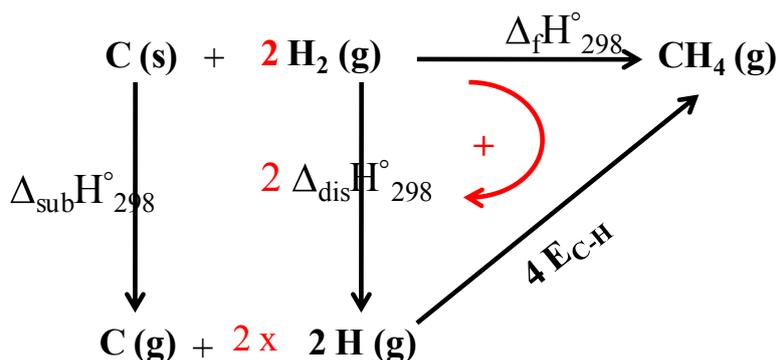
Exemple

Calculer les énergies de liaison C-H, C-C, C=C et C≡C en utilisant les données suivantes :



Solution

1 Energie de la liaison C-H



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

$$\sum \Delta_r H_{298, i}^\circ = 0 \Rightarrow$$

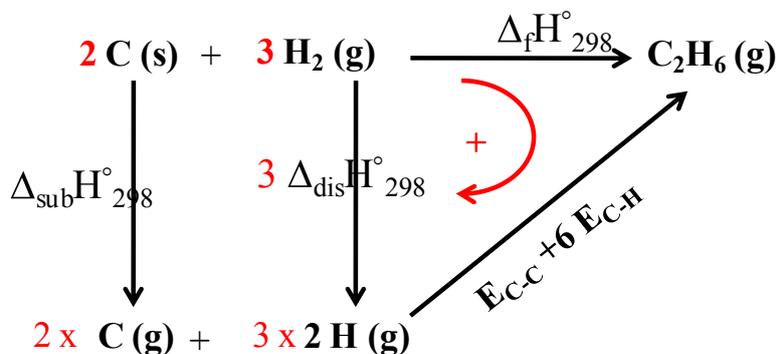
$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 2 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ - 4 E_{\text{C-H}} = 0$$

$$\Rightarrow 4 E_{\text{C-H}} = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 2 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ$$

$$\Rightarrow E_{C-H} = \frac{\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 2 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ}{4}$$

$$\Rightarrow E_{C-H} = \frac{-74,85 - 715 - 2 \times 436}{4} \Rightarrow \boxed{E_{C-H} = -415,46 \text{ kJ}}$$

2 Energie de la liaison C-C



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

$$\sum \Delta_r H_{298, i}^\circ = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - 2 \times \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 3 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ - 6 \times E_{C-H} - E_{C-C} = 0$$

$$\Rightarrow E_{C-C} = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - 2 \times \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 3 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ - 6 \times E_{C-H}$$

$$\Rightarrow E_{C-C} = -84,67 - 2 \times 715 - 3 \times 436 - 6 \times (-415,46) \Rightarrow \boxed{E_{C-C} = -329,91 \text{ kJ}}$$

3 Energie de la liaison C=C

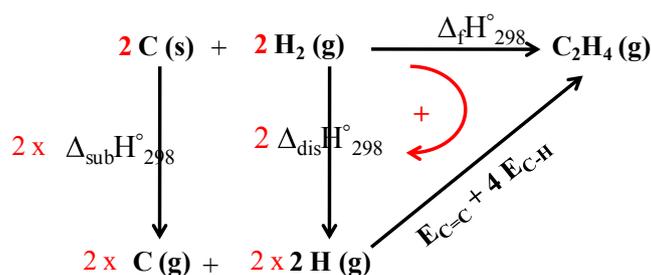
Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

$$\sum \Delta_r H_{298, i}^\circ = 0 \Rightarrow$$

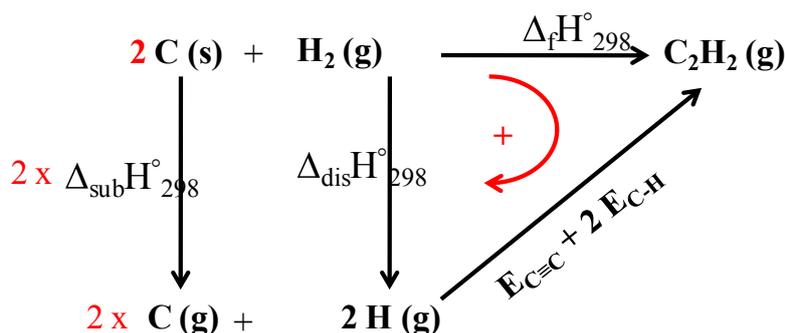
$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - 2 \times \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 2 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ - 2 \times E_{C-H} - E_{C=C} = 0$$

$$\Rightarrow E_{C=C} = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - 2 \times \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^\circ - 2 \times \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^\circ - 2 \times E_{C-H}$$

$$\Rightarrow E_{C=C} = 52,88 - 2 \times 715 - 2 \times 436 - 4 \times (-415,46) \Rightarrow \boxed{E_{C=C} = -587,28 \text{ kJ}}$$



4 Energie de la liaison C≡C



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

$$\sum \Delta_r H_{298, i}^{\circ} = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) - 2 \times \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^{\circ} - \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^{\circ} - 2 \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0$$

$$\Rightarrow E_{\text{C}\equiv\text{C}} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) - 2 \times \Delta_{\text{sublimation}} H_{298}^{\circ} - \Delta_{\text{dissociation}} H_{298}^{\circ} - 2 \times E_{\text{C-H}}$$

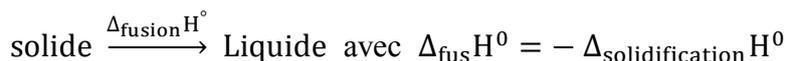
$$\Rightarrow E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 226,75 - 2 \times 715 - 436 - 2 \times (-415,46)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{\text{C}\equiv\text{C}} = -808,33 \text{ kJ}}$$

III.9 Enthalpie de changement de phase

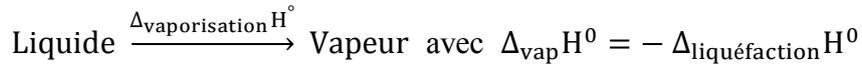
Les trois états de la matière sont appelés des phases. La transition d'une phase à l'autre est appelée changement de phase ou transition de phase.

La variation d'enthalpie de fusion relative à une mole de composé est appelée variation d'enthalpie de fusion, $\Delta_{\text{fus}} H^{\circ}$, et est toujours positive. La variation d'enthalpie associée à la réaction inverse, la solidification, est appelée variation d'enthalpie de solidification, $\Delta_{\text{soli}} H^{\circ}$, et est toujours négative. $\Delta_{\text{fus}} H^{\circ}$ et $\Delta_{\text{soli}} H^{\circ}$ sont de même valeur mais de signe opposé (**Figure III.3**).



La variation d'enthalpie relative à une mole de composé est appelée variation d'enthalpie de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}$, et est toujours positive. La variation d'enthalpie associée à la réaction inverse, la solidification, est appelée variation d'enthalpie de liquéfaction,

$\Delta_{\text{liqu}}H^\circ$, et est toujours négative. $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{liqu}}H^\circ$ sont de même valeur mais de signe opposé (**Figure III.3**).



La variation d'enthalpie de sublimation relative à une mole de composé est appelée variation d'enthalpie de sublimation, $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$, et est toujours positive. La variation d'enthalpie associée à la réaction inverse, la solidification, est appelée variation d'enthalpie de condensation, $\Delta_{\text{cond}}H^\circ$, et est toujours négative. $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{cond}}H^\circ$ sont de même valeur mais de signe opposé (**Figure III.3**).

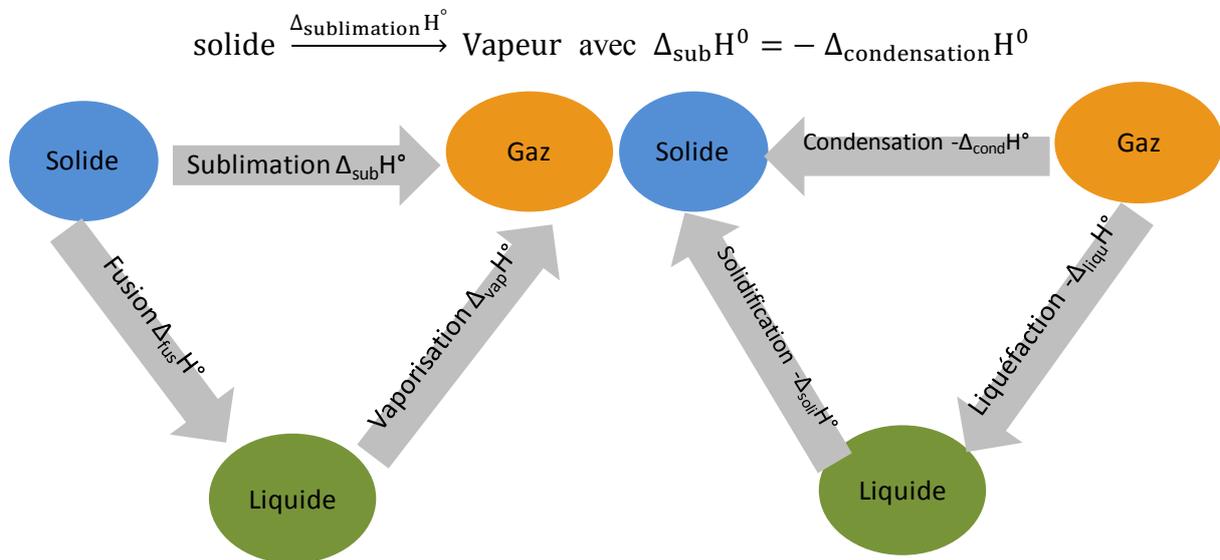


Figure III.3 : Enthalpie de changement de phase

III.10 Relation avec la variation de l'énergie interne ΔU

La relation suivante peut être établie entre l'enthalpie standard d'une réaction et la variation d'énergie interne standard. Sachant que :

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

Alors que :

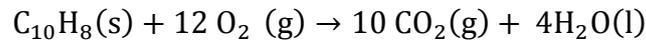
$$Q_p = Q_v + \Delta n \Delta R T$$

Donc pour une réaction chimique :

$$\Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + \Delta n_{\text{gaz}} R T$$

Exemple

La variation d'énergie interne pour la combustion du naphthalène a été trouvée égale - 5142 kJ mol⁻¹. Calculer la variation d'enthalpie pour la combustion du naphthalène à 298 K.



$$\Delta n(\text{g}) = n_{\text{gaz}}(\text{produit}) - n_{\text{gaz}}(\text{réactif}) \Rightarrow \Delta n(\text{g}) = 10 - 12 \Rightarrow \boxed{\Delta n(\text{g}) = -2 \text{ mol}}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r U_{298}^\circ + \Delta n_{\text{gaz}} R T \Rightarrow \Delta_r U_{298}^\circ = -5142 \overset{1\text{kJ} \rightarrow 10^3\text{J}}{\widehat{10^3}} + (-2) \times 8,31 \times 298$$

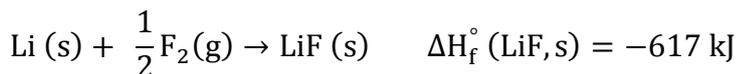
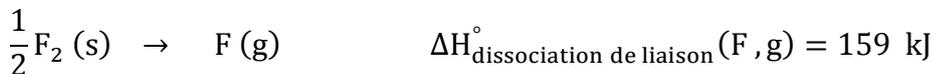
$$\boxed{\Delta H_R^\circ = -5147 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

III.11 Energie associée à la formation d'un composé ionique ou énergie réticulaire

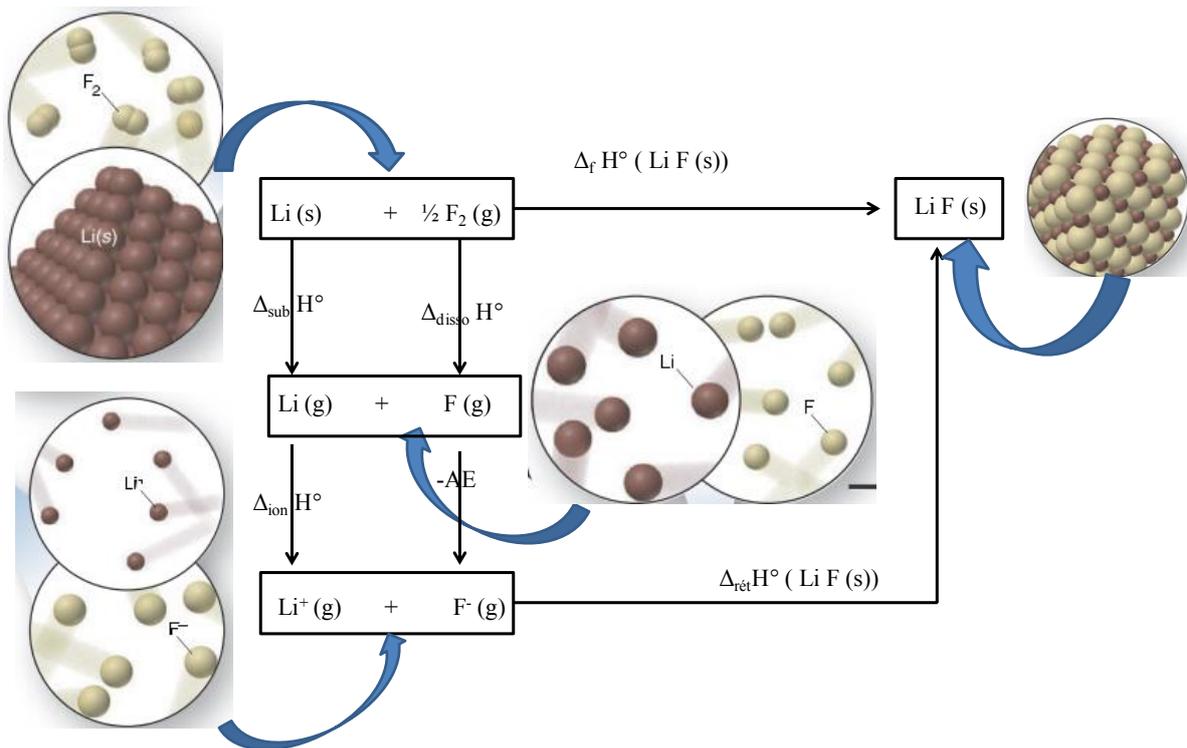
L'énergie réticulaire ou énergie cristalline ou de cohésion du cristal d'un solide ionique est l'énergie ionique ou l'énergie interne standard de formation $\Delta_{\text{rét}}U^\circ(0 \text{ K})$ à 0 K d'une mole de cristal solide, à partir de ses ions pris à l'état gazeux.

Pour calculer cette enthalpie réticulaire, on utilise le cycle de Born-Haber qui n'utilise que des étapes que nous avons déjà vues.

Exemple



Calculer l'énergie de réticulation pour LiF (s).



$$\Delta_f H^\circ(\text{LiF}, (s)) = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Li}, s) + \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Li}, g) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{F}_2) - AE(\text{F}, g) + \Delta_{\text{reti}} H^\circ(\text{LiF}, (s))$$

$$\Delta_{\text{reti}} H^\circ(\text{LiF}, (s)) =$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{LiF}, (s)) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Li}, s) - \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Li}, g) - \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{F}_2) + AE(\text{F}, g)$$

$$\Delta_{\text{reti}} H^\circ(\text{LiF}, (s)) = -617 - \left(161 + \frac{1}{2} \times 159 + 520 + (-328) \right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta_{\text{reti}} H^\circ(\text{LiF}, (s)) = -1050 \text{ kJ}}$$

Deuxième principe de la thermodynamique

Jusqu'à présent, nous n'avons étudié les systèmes qu'à l'aide de la première loi de la thermodynamique. Dans ce chapitre, la deuxième loi est présentée et énoncée selon différents points de vue. Cette deuxième loi montre que les évolutions ont un sens et que l'énergie est une variable thermodynamique non seulement quantitative mais aussi qualitative. De surcroît, une évolution ne peut se produire à moins de satisfaire les première et deuxième lois simultanément. Les notions d'entropies sont présentées ainsi que la variation d'entropie d'un gaz parfait, au cours d'une réaction chimique et au cours d'un changement d'état physique. Enfin, le troisième principe de la thermodynamique ou théorème de Nerst : la variation d'entropie due à toutes transformation physique ou chimique qui tend vers zéro quand la température tends vers zéro.

IV.1 Insuffisance du premier principe

IV.2 Nécessité d'un deuxième principe

IV.3 Exemples de transformation irréversible

VI.4 Énoncé du second principe

IV.5 Transformation quasi-statique

IV.6 Notion d'entropie

IV.7 Variation d'entropie d'un gaz parfait

IV.8 Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique

IV.9 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état physique

IV.10 Troisième principe de la thermodynamique

IV.1 Insuffisance du 1^{er} principe de la thermodynamique

Soit un corps froid à la température T_i placé dans un milieu ambiant chaud T_0 (**Figure IV.1**). Après un certain temps, le corps va spontanément d'échauffer (cas (a)). Cette transformation satisfait parfaitement le premier principe de la thermodynamique (ou principe de conservation de l'énergie) puisque la quantité de chaleur Q cédée par le milieu ambiant chaud est égale à la chaleur gagnée par le corps froid. Imaginons, à présent, le refroidissement supplémentaire du corps froid à partir du milieu ambiant chaud (cas (b)). Même si cette transformation est impossible elle respecte toujours le premier principe de la thermodynamique : la chaleur reçue par le milieu chaud est égale à la chaleur cédée par le corps froid. Donc, il est clair que l'évolution d'une transformation est possible dans une direction et impossible dans l'autre.

Mais, le premier principe est incapable de nous fournir cette information. Pour compléter cette insuffisance, un second principe de la thermodynamique a été établi. Ce dernier fait intervenir une nouvelle fonction d'état appelée entropie et notée S .

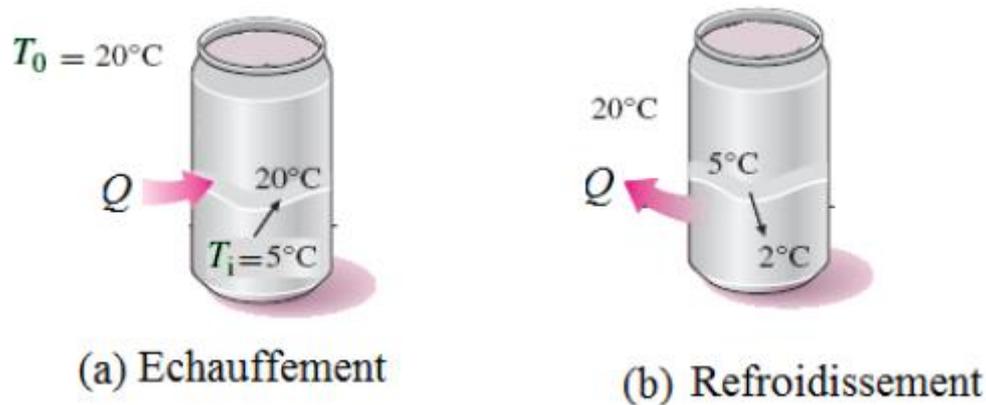


Figure IV.1 : Exemple de transformations thermodynamiques

(a) irréversible, (b) impossible

IV.2 Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes.

Exemple

Le sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles, ou le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid.

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Le premier principe par son bilan n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible) et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un deuxième principe dit aussi principe d'évolution, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes (on parlera de stabilité des états). Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite entropie S qui décrit le comportement des systèmes par la maximalisation de leur entropie.

IV.3 Exemple de transformation irréversible

Certaines transformations naturelles sont irréversibles: elles n'évoluent que dans un seul sens.

Exemple 1

On considère deux systèmes, l'un contenant un gaz à une certaine pression P et l'autre un système vide, sans molécules : la pression est alors nulle. Un robinet permet d'ouvrir entre les deux systèmes (**Figure IV.2**).

On ouvre le robinet, et sous l'effet de la différence de pression, certaines molécules du système passent brusquement de façon irréversible dans le compartiment de gauche. Cette transformation thermodynamique appelée détente est spontanée et irréversible : en aucun cas la transformation inverse ne peut se produire spontanément ou naturellement sans apport d'énergie de l'extérieur.

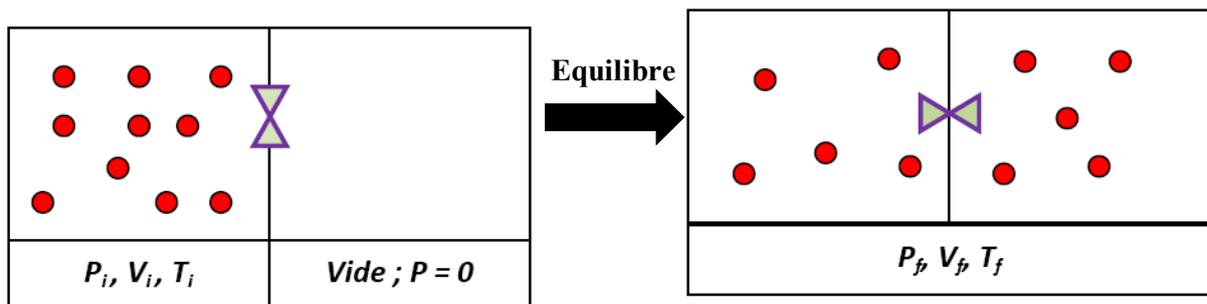


Figure IV.2 : Détente de Joule-Gay-Lussac

Exemple 2

Une roue de voiture en mouvement est freinée progressivement jusqu'à son arrêt, par conséquent un échauffement des plaquettes, disque de frein et du pneu de la roue. En aucun cas, on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remonter la pente (**Figure IV.3**).

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

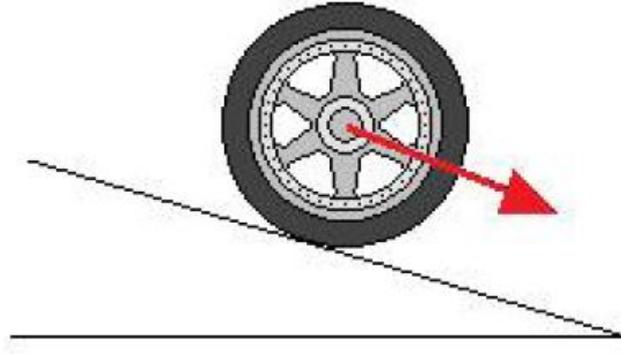


Figure IV.3 : Freinage d'une roue

Exemple 3

On considère deux systèmes, contenant chacun un gaz de même volume de même pression mais leur température est différente. Les deux systèmes sont en contact par l'intermédiaire d'une paroi à travers laquelle il y a échange d'énergie. Au bout d'un certain temps les deux températures sont égales ; cette transformation est irréversible, la chaleur passe du chaud vers le froid. En aucun cas la chaleur ne peut passer spontanément du froid vers le chaud (**Figure IV.4**).

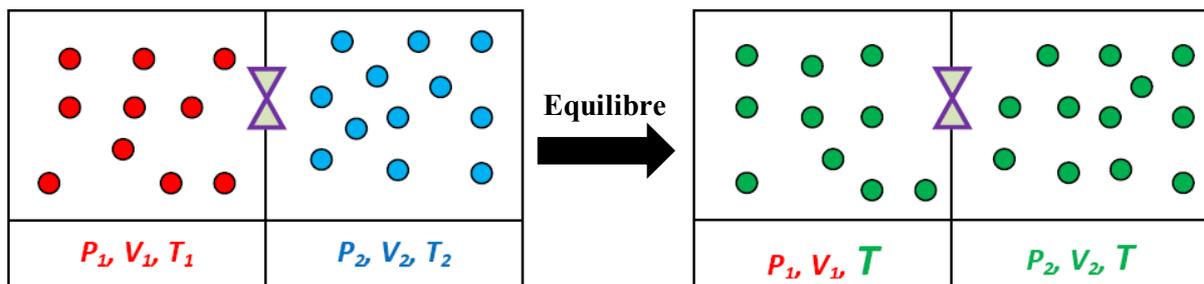


Figure IV.4 : Contacte de deux systèmes

Exemple 4

Si on libère un ballon en haut d'une colline (**Figure IV.5**), il roule spontanément vers le bas et, finalement, il s'arrête au fond de la vallée. Le ballon au point plus bas possède une énergie potentielle la plus basse que peut avoir ce système.

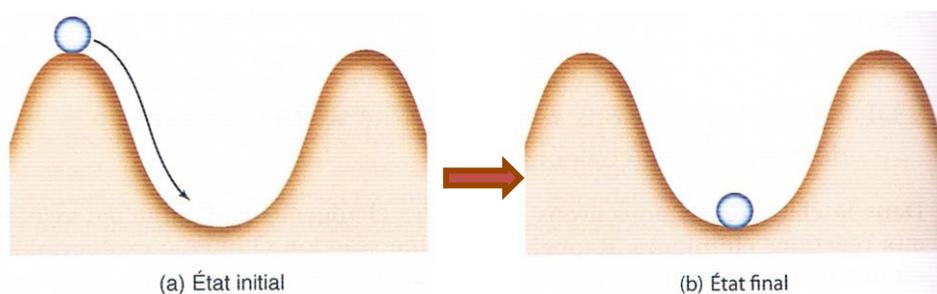


Figure IV.5 : Ballon dans une colline

Exemple 5

Le méthane (le gaz naturel) CH_4 (g) enflammé, brûle spontanément dans l'air pour donner (**Figure IV.6**) :

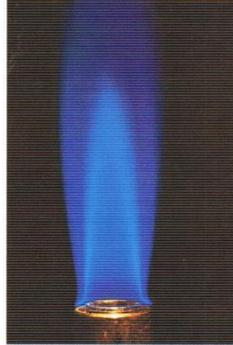


Figure IV.6 : Combustion à l'air du méthane

Exemple 6

Deux gaz, tels que $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{I}_2(\text{g})$ (**Figure IV.7**), occupant deux récipients différents. On sait que, si on le leur permet, ils se mélangeront spontanément. Inversement, les gaz d'un mélange ne peuvent pas se séparer spontanément, et ce serait un événement aux conséquences dramatiques si les constituants de l'air d'une pièce se séparaient subitement de sorte qu'une partie de la pièce contiendrait de l'oxygène pur et le reste de la pièce de l'azote.

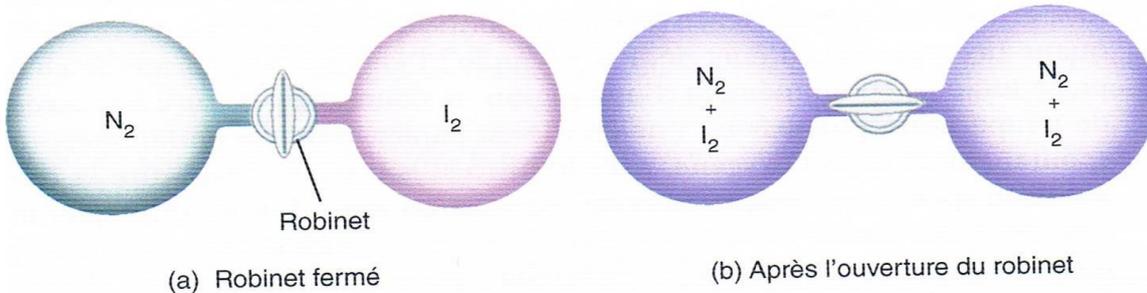
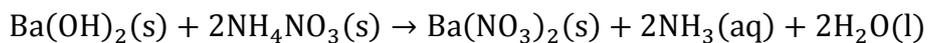


Figure IV.7 : Mélange des deux gaz

Exemple 7

La réaction spontanée endothermique de l'hydroxyde de baryum solide, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (s), et du nitrate d'ammonium solide NH_4NO_3 (s), décrite par l'équation (**Figure IV.8**):



(a) Échantillons séparés de nitrate d'ammonium solide NH_4NO_3 (s) et d'hydroxyde de baryum solide, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (s). Le compte-gouttes contenant de l'eau et une pièce de bois. (b) La glace fait que l'eren Meyer se colle au bois. L'énergie absorbée par le système réactionnel est

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

suffisante pour faire chuter sa température de 20 °C (température ambiante du laboratoire) à une température bien au-dessous du point de congélation de l'eau, comme le prouve la congélation de l'eau introduite entre la fiole erlen Meyer où se produit la réaction et une pièce de bois. Des mélanges de produits chimiques tels que ceux-ci sont disponibles en pharmacie (glace chimique) pour les premiers soins à apporter en cas de contusion ou de foulure.

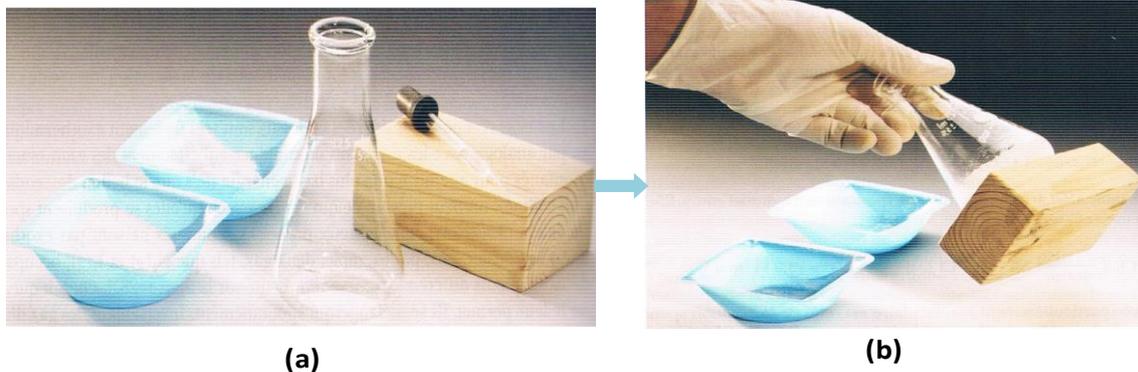


Figure IV.8 : (a) Produits utilisés et (b) glace chimique

Exemple 8

La spontanéité d'un processus dépend des conditions environnementales. La glace fond spontanément à des températures supérieures à 0 °C, mais l'inverse est spontané à des températures inférieures à 0 °C (**Figure IV.9**). La formation du givre et de la glace à partir d'eau vapeur ou liquide est spontanée au-dessous de 0°C mais pas au-dessus de 0 °C.



Figure IV.9 : Formation du givre

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Remarque

Ces processus naturels sont irréversibles et respectent le premier principe (énergie conservée), comme d'ailleurs les processus inverses qui sont impossibles. Le premier principe n'exclut donc pas ces transformations inverses : mais, il n'explique pas leur sens privilégié et donc leur irréversibilité.

On a vu dans les deux exemples précédents que les systèmes évoluent vers un plus grand désordre pour atteindre un état final stable ou état d'équilibre : les transformations irréversibles sont spontanées et elles satisfont à la règle d'augmentation de l'entropie (mesure du désordre) des systèmes, qui prend sa valeur maximale à l'équilibre.

- ✓ Le premier principe considère toutes les transformations comme également possibles : il ne tient pas compte du caractère irréversible d'une transformation et ne se prononce pas sur la notion d'irréversibilité des transformations spontanées. Il exclut le mouvement perpétuel de première espèce c'est-à-dire qu'on ne peut indéfiniment fournir de l'énergie sous une certaine forme sans en consommer ailleurs sous une autre forme.
- ✓ Le deuxième principe va définir le sens privilégié suivant lequel les transformations peuvent se dérouler et préciser les conditions d'équilibre du système. C'est un postulat basé sur des observations expérimentales.

IV.4 Enoncé du second principe

IV.4.1 Définitions

- **Source de Chaleur** : Une source de chaleur à la température T est un système thermodynamique suffisamment grand pour que sa température reste constante lorsqu'il cède ou reçoit de la chaleur, exemple : l'atmosphère, un fleuve, un lac, un four réglé à une température...etc
- **Cycle monotherme** : cycle d'un système qui échange de la chaleur avec une seule source de chaleur.
- **Cycle ditherme** : cycle d'un système qui échange de la chaleur avec deux sources de chaleur (chaude et froide).

IV.4.2 Enoncé de Clausius

La chaleur ne passe pas d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud (**Figure IV.10**).

Cela revient à dire que le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne peut se faire sans dépenser de l'énergie. Le postulat de Clausius n'est qu'une expression particulière, du principe général de l'irréversibilité des transformations réelles. Les

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles. L'une des causes les plus importantes d'irréversibilité des phénomènes réels est liée à l'existence des forces de frottement.

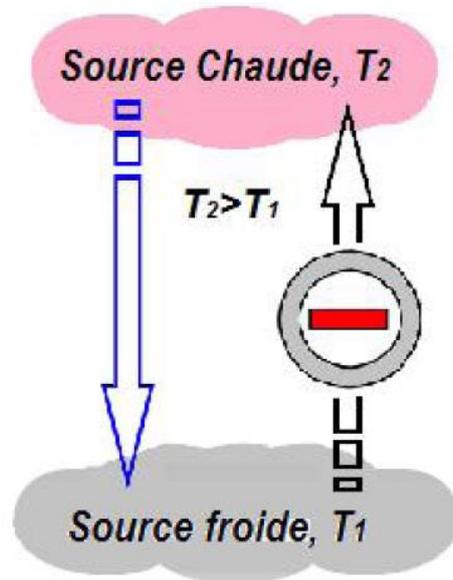


Figure IV.10 : Processus de transfert de chaleur impossible

IV.4.3 Enoncé de Kelvin-Planck

Il est impossible de construire une machine qui, dans un cycle de transformations, se contenterait d'emprunter une quantité de chaleur à une seule source de chaleur (cycle monotherme) pour fournir une quantité équivalente de travail (**Figure IV.11**).

Cela revient à dire qu'il est impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail.

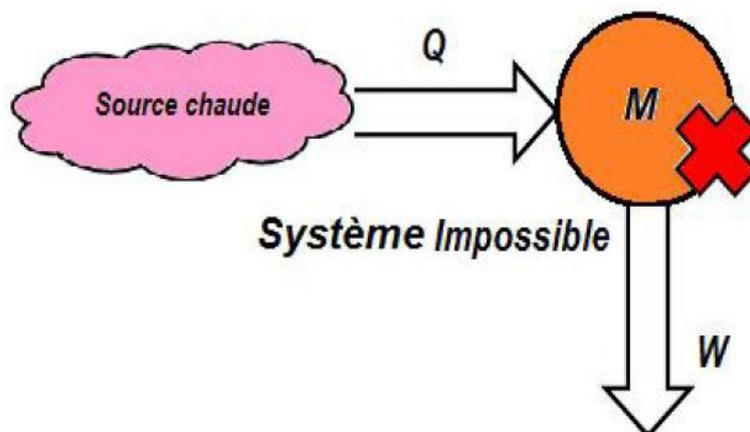


Figure IV.11 : Conversion intégrale d'une quantité de chaleur en un travail est impossible

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

IV.4.4 Enoncé de Carnot

Pour faire fonctionner une machine, celle-ci doit échanger du travail, avec le milieu extérieur, et de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur (chaude et froide) (**Figure IV.12**).

Un moteur monotherme (échange avec une source de chaleur) est irréalisable. Un moteur ditherme (échange avec deux sources de chaleur) ou, polytherme (plusieurs sources) est possible.

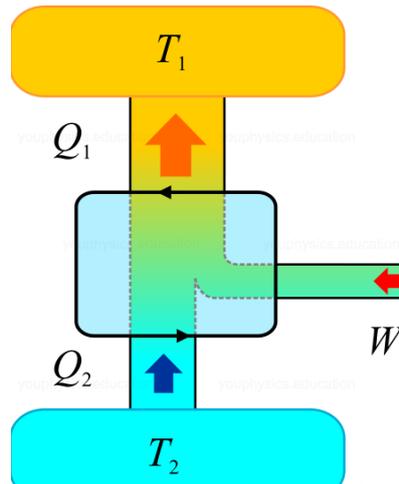


Figure IV.12 : Schéma d'une machine qui respecte l'énoncé de Carnot

IV.4.5 Enoncé mathématique du deuxième principe

Dans un cycle monotherme :

$\Delta W < 0$, $\Delta Q > 0$ impossible

$\Delta W \geq 0$, $\Delta Q \leq 0$ possible

IV.5 Transformation quasi-statique

Une transformation thermodynamique pour un système est le passage d'un état d'équilibre initial à un autre final. On sait que les variables d'état du système sont bien définies dans l'état initial et dans l'état final du système. Elles ne le sont pas en général au cours de la transformation, sauf si on suppose que les états intermédiaires du système constituent une succession d'états infiniment voisins d'un état d'équilibre : on dit alors que les états intermédiaires sont en quasi-équilibre et que la transformation est quasi-statique.

Remarque

Une transformation quasi statique est une notion idéale. Elle exclut tout frottement, elle est infiniment lente. Une représentation commode d'une telle transformation est le diagramme de Clapeyron, soit la trajectoire décrite dans le système de coordonnées (P, V) le long de laquelle tous les points sont définis.

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Exemple

On a $P_A > P_B$, il existe une micro fuite de A vers B qui sont des réservoirs à parois rigides (**Figure IV.13**). Donc A subit une transformation quasi statique (B extérieur pour A) et B subit une transformation quasi statique (A extérieur pour B). Par contre, le système (A+B) n'est pas en état d'équilibre interne à tout instant. Il ne l'est qu'au bout d'un temps infiniment long. Le système (A+B) ne subit donc pas une transformation quasi statique.

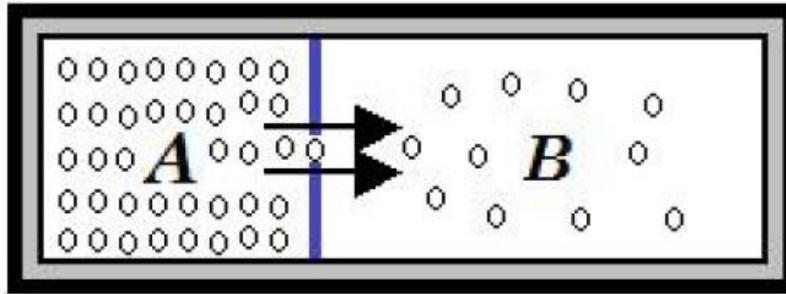


Figure IV. 13 : Transformation quasi-statique

IV.6 Notion d'entropie

L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système. Elle nous permet de pouvoir définir le sens d'une transformation. Plus on a de variation d'Entropie, plus il faut d'énergie pour avoir un échange entre deux systèmes, c'est-à-dire avoir une différence de température.

Le 2ème principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme que : qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer (**Tableau IV.1**) :

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

Tableau IV.1 : Caractère des transformations pour un système isolé

Entropie totale	Caractère
$\Delta S_{\text{tot}} = 0$	Transformation réversible
$\Delta S_{\text{tot}} > 0$	Transformation irréversible
$\Delta S_{\text{tot}} < 0$	Transformation impossible

Exemple

Lorsque le flocon de neige (glace) fond, il devient plus désordonné et moins structuré (**Figure IV.14**). L'agencement systématique de molécules dans la structure cristalline est

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

remplacé par un mouvement plus aléatoire et non ordonné des molécules sans sens fixes. Son entropie augmente car il reçoit de la chaleur. L'entropie est une mesure du désordre. Ainsi, il n'est pas surprenant que l'entropie d'une substance est plus basse en sa phase solide et la plus élevée en sa phase gazeuse.

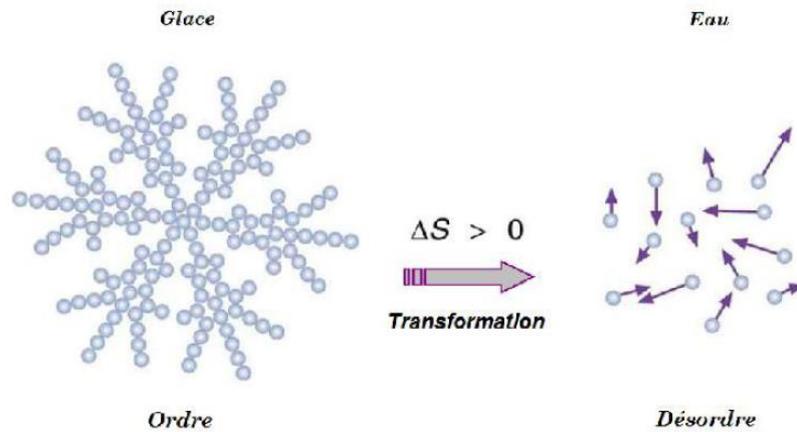


Figure IV.14 : Croissance de l'entropie d'un système lors d'une transformation d'état

IV.6.1. Transformations réversibles

L'entropie est désignée par S , son unité est [kJ/K] ou [J/K], la variation élémentaire d'entropie d'un système thermodynamique est définie par :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Avec

$$dQ = C_v dT + l dV$$

$$dQ = C_p dT + h dP$$

L'entropie d'un système peut être exprimée selon le choix des variables de la manière suivante :

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

Où,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

La variation d'entropie d'un système lors d'une transformation réversible peut être déterminée par l'intégration de l'équation entre les deux états initial et final d'équilibre, elle est donnée par :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Notez que nous avons effectivement défini la variation d'entropie à la place de l'entropie, tout comme nous avons défini la variation d'énergie interne à la place de l'énergie elle-même lorsque nous avons développé le 1^{er} principe. Donc, l'entropie ne dépend que des états initial et final de la transformation c.à.d. qu'elle ne dépend pas du chemin suivi.

IV.6.2. Transformations irréversibles

Considérons le cycle irréversible formé d'une transformation réversible 1-2 et d'une transformation irréversible 2-1, (**Figure IV.15**).

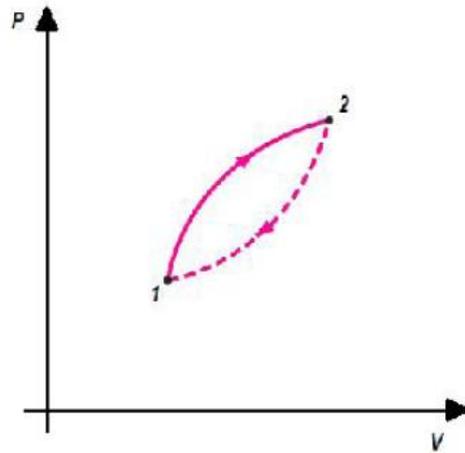


Figure IV.15 : Cycle irréversible

D'après les relations précédentes, on a alors :

$$\sum \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

Soit,

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} - \sum_{2-1} \frac{dQ}{T} \geq \Delta S = S_2 - S_1$$

Finalement, pour une transformation irréversible, on a :

$$\sum_{2-1} \frac{dQ}{T} \geq \Delta S = S_2 - S_1$$

C'est-à-dire :

$$\Delta S \geq \sum_{2-1} \frac{dQ}{T}$$

où :

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

$$dS \geq \frac{dQ_{\text{irr}}}{T}$$

Cette inégalité est l'énoncé général du 2^{ème} principe. C'est-à-dire, au cours d'une transformation irréversible, une partie du travail se transforme en chaleur à cause des frottements ce qui augmente l'entropie du système thermodynamique en conséquence.

$$\text{Pour une transformation irréversible élémentaire, on a donc : } dS = \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} + \sigma$$

Où σ est une **source d'entropie** caractérisant l'irréversibilité de la transformation: il y a création d'entropie. C'est une grandeur positive ou nulle. Elle est nulle quand il n'y a pas d'irréversibilités à l'intérieur du système. Ce n'est pas une fonction d'état (**Tableau IV.2**).

Tableau IV.2 : Entropie de création

Signe de $\delta\sigma$	Interprétation
$\delta\sigma > 0$	Transformation possible
$\delta\sigma = 0$	Transformation réversible
$\delta\sigma < 0$	Transformation impossible dans les conditions envisagées

Exemple

Les ingénieurs qui étudient les moteurs à combustion interne comme ceux des automobiles qui cherchent des moyens d'augmenter leur efficacité doivent comprendre comment l'entropie des mélanges gazeux est affectée par les différentes conditions. Calculez ΔS_{syst} , ΔS_{ext} et ΔS_{tot} pour :

(a) Expansion isotherme réversible

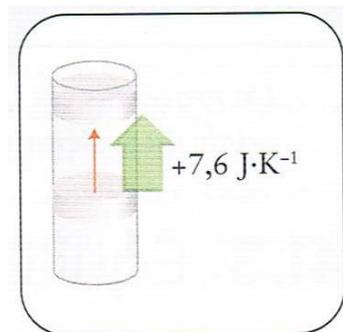
(b) Expansion isotherme libre de 1 mol de molécules d'un gaz parfait de 8 L à 20 L à 292 K.

a-Transformation réversible

$$\Delta S_{\text{syst}} = n \times R \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = 1 \times 8,31 \times \ln\left(\frac{20}{8}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{\text{syst}} = 7,61 \text{ J/K}}$$



Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

La variation d'entropie du gaz est positive. Comme $\Delta U = 0, q = -W$. Par conséquent, comme la chaleur qui passe dans l'environnement est égale à la chaleur qui quitte le système,

$$q_{\text{env}} = -q, q = -W \text{ et } W = n \times R \times T \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Rightarrow q_{\text{env}} = -n \times R \times T \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Selon $\Delta S_{\text{env}} = \frac{q_{\text{env}}}{T}$

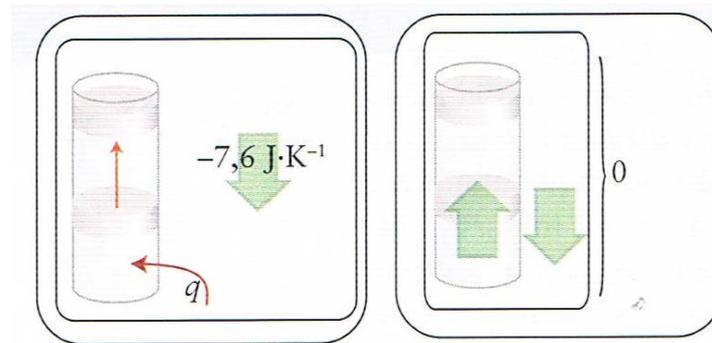
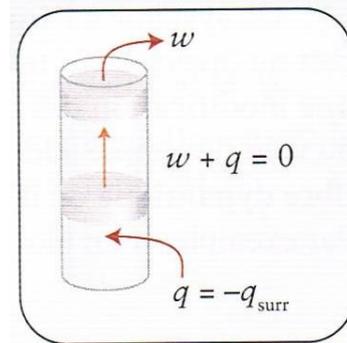
$$\Delta S_{\text{env}} = n \times R \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{env}} = -1 \times 8,31 \times \ln\left(\frac{20}{8}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{\text{env}} = -7,61 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{env}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{\text{tot}} = 0}$$



b-Transformation irréversible

Aucun travail n'est effectué dans l'expansion libre, donc $W = 0$. Comme $\Delta U = 0$, il en résulte que $q = 0$, et par conséquent,

$$\boxed{q_{\text{env}} = 0}$$

Selon $\Delta S_{\text{env}} = 0$

$$\boxed{\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{\text{tot}} = 7,61 \text{ J/K}}$$

IV.7 Variation de l'entropie d'un gaz parfait

Nous allons, dans ce paragraphe, calculer la variation de l'entropie ΔS d'un gaz parfait subissant une transformation réversible dans un système fermé.

IV.7.1 Entropie en fonction des variables T et V

D'après le 1^{er} principe : $dU = dQ + dW$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Donc : $dW = -PdV$

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

$\Rightarrow dU = TdS - PdV$

$\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$

$\Rightarrow dU = nC_v dT$

$\Rightarrow dS = \frac{nC_v}{T}dT + \frac{P}{T}dV$

D'après la loi des gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

Pour 1 mole de gaz parfait : $\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}}$$

IV.7.2 Entropie en fonction des variables T et P

D'après le 1^{er} principe : $dH = dU + d(PV) \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$

Et $dU = TdS - PdV$

$\Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$

$\Rightarrow dH = TdS + VdP$

$\Rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$

$\Rightarrow dH = nC_p dT$

D'après la loi des gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$

Pour 1 mole de gaz parfait : $\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}}$$

IV.7.3 Entropie en fonction des variables V et P

Les expressions de l'entropie en fonction des variables (T et V) ou (T et P) représentent la variation d'entropie (dS), donc :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Selon la loi de Mayer : $R = C_p - C_v$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - (C_p - C_v) \frac{dP}{P}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

D'après la loi des gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow \ln(PV) = \ln(nRT)$

$$\Rightarrow \ln P + \ln V = \ln(nR) + \ln(T) \Rightarrow \boxed{\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}}$$

$$dS = C_p \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) - (C_p - C_v) \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dP}{P} + C_p \frac{dV}{V} - C_p \frac{dP}{P} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$\boxed{dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}}$$

$$\text{Ou } dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_v \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + (C_p - C_v) \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_v \frac{dP}{P} + C_v \frac{dV}{V} + C_p \frac{dV}{V} - C_v \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}}$$

IV.7.4 Cas particuliers de transformations réversibles

Le calcul de la variation d'entropie d'un système thermodynamique dépend du type et de la nature de la transformation que subie ce système.

IV.7.4.1 Transformation réversible isotherme

Un processus isotherme est une transformation chimique ou physique d'un système thermodynamique où sa température est constante et uniforme. Pour une transformation réversible et isotherme, la quantité de chaleur infinitésimale transférée est donnée par :

$$dQ = dU + dW$$

La variation de l'énergie interne à température constante est nulle, par conséquent la quantité de chaleur transférée entre l'état 1 et l'état 2 devient:

$$T = \text{ste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dV \Rightarrow W = -n \times R \times T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W = -n \times R \times T \times [\ln(v)]_{V_1}^{V_2} \Rightarrow W = -n \times R \times T \times (\ln V_2 - \ln V_1)$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

$$\Rightarrow W = n \times R \times T \times (\ln V_1 - \ln V_2) \Rightarrow W = n \times R \times T \times \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$Q = -n \times R \times T \times \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \Rightarrow Q = n \times R \times T \times \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \Rightarrow Q = n \times R \times T \times \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$1 \rightarrow 2 : \text{Tran isotherme} : PV = \text{ste} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

La variation d'entropie infinitésimale entre ces deux états est :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \boxed{\Delta S = n \times R \times \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = n \times R \times \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)}$$

IV.7.4.2 Transformation réversible isobare

Le passage d'un système d'un état d'équilibre initial à un autre état d'équilibre final à une pression constante est appelé une transformation isobare. La quantité de chaleur infinitésimale transférée entre ces deux états s'écrit:

$$dQ_{\text{rev}} = \int n C_p dT$$

La variation d'entropie infinitésimale entre ces deux états est :

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_p dT}{T} = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_p [\ln(T)]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_p (\ln(T_2) - \ln(T_1)) \Rightarrow \boxed{\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

IV.7.4.3 Transformation réversible isochore

Une transformation réversible isochore correspond au passage d'un système d'un état d'équilibre initial à un autre état d'équilibre final à volume constant. La quantité de chaleur élémentaire transférée entre ces deux états s'écrit:

$$dQ_{\text{rev}} = \int n C_v dT$$

La variation d'entropie infinitésimale entre ces deux états est :

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_v dT}{T} = n C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_v [\ln(T)]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_v (\ln(T_2) - \ln(T_1)) \Rightarrow \boxed{\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

IV.7.4.4 Transformation réversible adiabatique

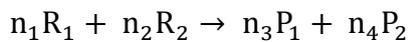
On considère un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique isentropique, sans qu'il y est changement de quantité de chaleur $dQ_{\text{rev}} = 0$. On décrit l'équation d'état des adiabatiques en fonction de la pression et du volume.

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

IV.8 Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique

IV.8.1 Entropie de réaction

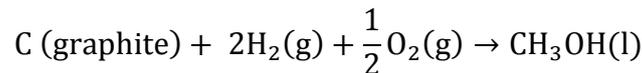
Soit une réaction chimique dans un système idéalisé :



$$\Delta S_R = \sum n_i S^\circ(\text{produit}) - \sum n_i S^\circ(\text{réactif})$$

Exemple

Calculer l'entropie standard de la réaction suivante :



Données

Composé	C (graphite)	H ₂ (g)	O ₂ (g)	CH ₃ OH(l)
S° (J/Kmol)	5,74	130,7	205,2	126,8

$$\Delta S_R^\circ = \sum n_i S^\circ(\text{produit}) - \sum n_i S^\circ(\text{réactif})$$

$$\Delta S_R^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) - S^\circ(\text{C (graphite)}) - 2 \times S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta S_R^\circ = 126,8 - 5,74 - 2 \times 130,7 - \frac{1}{2} \times 205,2$$

$$\boxed{\Delta S_R^\circ = -242,9 \text{ J/Kmol}}$$

IV.8.2 Influence de la température sur l'entropie de réaction

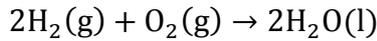
Pour évaluer ΔS_R° à une température quelconque, nous écrirons la loi de Hess en utilisant un cycle thermochimique qui tient compte des changements d'état physique éventuels. Dans le cas où la réaction a lieu sans changement d'état :

$$\Delta S_T = \Delta S_R^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

Exemple

Calculer l'entropie de réaction à 100°C de la réaction suivante :



Données

Composé	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)
S° (J/Kmol)	130,7	205,2	70

$$C_p(\text{H}_2\text{O})(\text{l}) = 75,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, C_p(\text{H}_2)(\text{g}) = 29,97 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, C_p(\text{O}_2)(\text{g}) = 28,26 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_R^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

$$\Delta S_R^\circ = \sum n_i S^\circ(\text{produit}) - \sum n_{i'} S^\circ(\text{réactif})$$

$$\Delta S_R^\circ = 2 \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \times S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta S_R^\circ = 2 \times 75,3 - 2 \times 130,7 - 205,2$$

$$\boxed{\Delta S_R^\circ = -326,6 \text{ J/Kmol}}$$

$$\Delta C_p = \sum n_i C_p(\text{produit}) - \sum n_{i'} C_p(\text{réactif})$$

$$\Delta C_p = 2 \times C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \times C_p(\text{H}_2(\text{g})) - C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p = 2 \times 70 - 2 \times 29,97 - 28,26$$

$$\boxed{\Delta C_p = 51,8 \text{ J/Kmol}}$$

$$\Delta S_{373} = \Delta S_R^\circ + \Delta C_p \int_{298}^{373} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{373} = \Delta S_R^\circ + \Delta C_p \ln T \Big|_{273}^{373}$$

$$\Delta S_{373} = \Delta S_R^\circ + \Delta C_p (\ln 373 - \ln 273)$$

$$\Delta S_{373} = -326,6 + 51,8 \times \ln \frac{373}{273}$$

$$\boxed{\Delta S_{373} = -310,43 \text{ J/Kmol}}$$

IV.9 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état physique

Un changement d'état physique (ou de phase) d'un corps pur est une transformation renversible qui s'effectue à température constante sous pression constante. Au cours de cette

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

transformation, la chaleur échangée avec le milieu extérieur à la température T_i par mole de corps pur est appelée enthalpie de changement d'état $q_{\text{rev}} = \Delta H$.

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} > 0, \quad \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} > 0 \text{ et } \Delta S_{\text{sub}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}}} > 0$$

ΔH_{fus} , ΔH_{vap} et ΔH_{sub} sont les variations d'enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation. Ils ont des valeurs positives car la fusion, la vaporisation et la sublimation sont des processus endothermiques pour lesquels un apport d'énergie est nécessaire. Une vapeur est plus désordonnée (et possède donc une entropie plus grande) qu'un liquide (**Figure IV.16**). Par contre la condensation d'un gaz ou la solidification d'un liquide amène le système vers un état plus ordonné et ΔS est alors négative :

$$\Delta H_{\text{cond}} = -\Delta H_{\text{vap}} \text{ et } \Delta H_{\text{sol}} = -\Delta H_{\text{fus}} \Rightarrow \Delta S_{\text{cond}} = -\Delta S_{\text{vap}} < 0 \text{ et } \Delta S_{\text{sol}} = -\Delta S_{\text{fus}} < 0$$

a-Changement d'état solide-liquide

$$\Delta S = S_{T_f} - S_{T_i} = \int_{T_i}^{T_{\text{fus}}} \frac{nC_p dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_f} \frac{nC_p dT}{T}$$

b- Changement d'état liquide-gaz

$$\Delta S = S_{T_f} - S_{T_i} = \int_{T_i}^{T_{\text{vap}}} \frac{nC_p dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_f} \frac{nC_p dT}{T}$$

c- Changement d'état solide-gaz

$$\Delta S = S_{T_f} - S_{T_i} = \int_{T_i}^{T_{\text{sub}}} \frac{nC_p dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}}} + \int_{T_{\text{sub}}}^{T_f} \frac{nC_p dT}{T}$$

Ou encore

$$\Delta S = S_{T_f} - S_{T_i} = \int_{T_i}^{T_{\text{fus}}} \frac{nC_p dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{nC_p dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_f} \frac{nC_p dT}{T}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

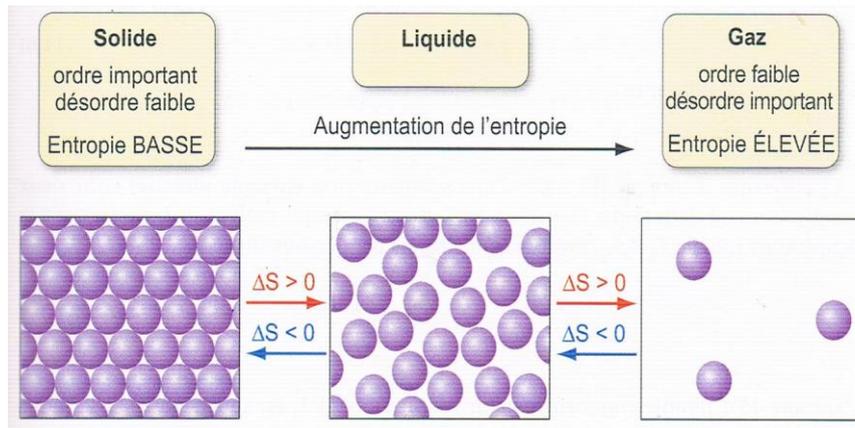


Figure IV.16 : Entropie d'un système augmente lorsque le solide fond ou lorsque le liquide se vaporise. L'entropie du système diminue pour la solidification ou la condensation

Exemple

Calculez l'entropie de vaporisation de l'acétone à 296 K avec une pression extérieure de 1 bar. On donne : $C(\text{acétone}) (l) = 127 \text{ J/K mol}$ à 296 K, $C(\text{acétone}) (l) = 4R \text{ J/K mol}$ à 329,4 K $T_{\text{eb}} = 329,4 \text{ K}$ et $\Delta H_{\text{vap}} = 29,1 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_{\text{vap}}} \frac{nC dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_f} \frac{nC dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S = nC \int_{T_i}^{T_{\text{vap}}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + nC \int_{T_{\text{vap}}}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC \ln T \Big|_{T_i}^{T_{\text{vap}}} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + nC \ln T \Big|_{T_{\text{vap}}}^{T_f}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC \ln T \Big|_{T_i}^{T_{\text{vap}}} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + nC \ln T \Big|_{T_{\text{vap}}}^{T_f}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC (\ln T_{\text{vap}} - \ln T_i) + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + nC (\ln T_f - \ln T_{\text{vap}})$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = nC \ln \left(\frac{T_{\text{vap}}}{T_i} \right) + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + nC \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{vap}}} \right)}$$

$$\Delta S = 1 \times 127 \times \ln \left(\frac{329,4}{296} \right) + \frac{29,1 \cdot 10^3}{329,4} + 1 \times 4 \times 8,31 \times \ln \left(\frac{296}{329,4} \right)$$

$$\boxed{\Delta S = 98,3 \text{ J/K mol}}$$

Exercice

On considère le cycle suivant décrit par une mole de gaz parfait diatomique :

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

-Une compression isotherme de la pression $P_A = 0,5$ bar à la pression $P_B = 2$ bar, à la température $T = 1000$ K

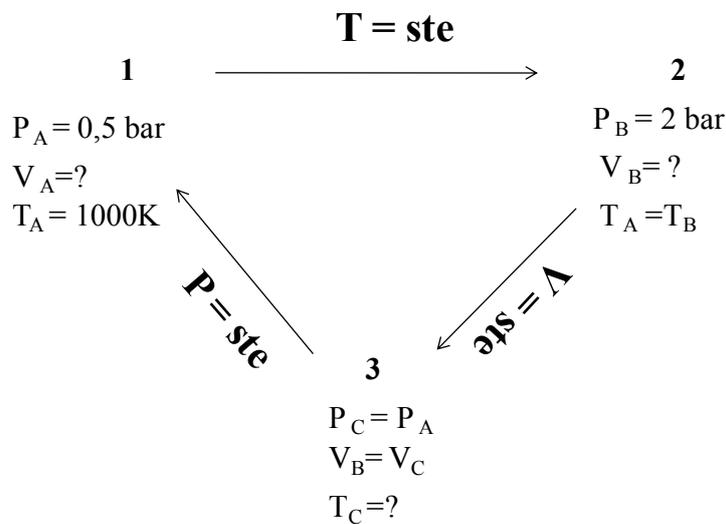
-Une détente isochore, de la pression P_B à la pression $P_C = P_A$, amenant le gaz à la température T' .

-Une évolution isobare, ramenant le gaz à la température T .

1- Représenter le cycle en coordonnées de Clapeyron

2- Donner les expressions puis calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz, ainsi que les variations d'énergie interne et d'enthalpie pour les diverses évolutions.

2- Donner les expressions puis calculer les entropies pour les diverses évolutions.



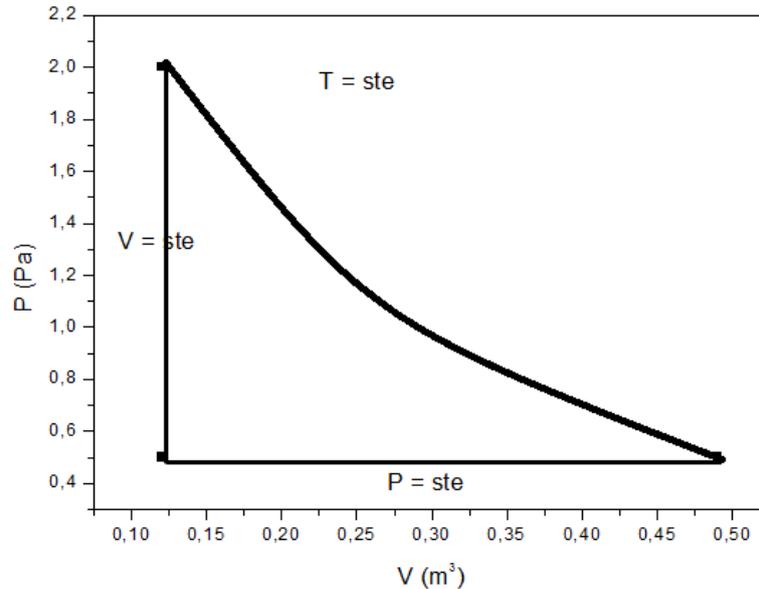
1 Diagramme de Clapeyron

$$\text{Gaz parfait} \Rightarrow P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} \Rightarrow V_A = \frac{1 \times 8,32 \times 3000}{0,5 \times 1,013 \cdot 10^5} \Rightarrow \boxed{V_A = 0,49 \text{ m}^3}$$

$$1 \rightarrow 2 : \text{Tran isotherme: } PV = \text{ste} \Rightarrow P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A}{P_B} V_A \Rightarrow V_B = \frac{0,5}{2} \times 0,49$$

$$\Rightarrow \boxed{V_B = 0,12 \text{ m}^3}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique



2 Paramètres thermodynamiques

$A \rightarrow B$: Tran isotherme : $U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{AB} = 0$ (1^{ère} loi de Joule)

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_{AB} = -W_{AB}}$$

$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{AB} = 0$ (2^{ème} loi de Joule)

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{AB} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dv \Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \times [\text{Ln}(v)]_{V_A}^{V_B} \Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_B - \text{Ln}V_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_A - \text{Ln}V_B) \Rightarrow W_{AB} = n \times R \times T_A \times \text{Ln}\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = 1 \times 8,32 \times (1000) \times \text{Ln}\left(\frac{0,49}{0,12}\right) \Rightarrow \boxed{W_{AB} = 11705,52 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_{AB} = -11705,52 \text{ J}}$$

$B \rightarrow C$: Tran isochore : $dV = 0 \Rightarrow W_{BC} = 0$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC}$$

$$Q = \int n C_V dT \Rightarrow Q_{BC} = n C_V \int_{T_B}^{T_C} dT \Rightarrow Q_{BC} = n C_V [T]_{T_B}^{T_C} \Rightarrow Q_{BC} = n C_V (T_C - T_B)$$

$$\boxed{Q_{BC} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_C - T_B)}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

$$B \rightarrow C : \text{Tran isochore} : V = \text{ste} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{P_C}{T_C} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow T_C = \frac{T_B \times P_C}{P_B}$$

$$\Rightarrow T_C = \frac{1000 \times 0,5}{2} \Rightarrow \boxed{T_C = 250 \text{ K}}$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = 1 \times \frac{8,32}{1,4 - 1} (250 - 1000) \Rightarrow \boxed{Q_{BC} = -15600 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{BC} = -15600 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B \int_{P_B}^{P_C} dP \Rightarrow \Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B (P)_{P_B}^{P_C} \Rightarrow \Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B (P_C - P_B)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{BC} = -15600 + 0,12 (0,5 \times 1,013 \cdot 10^5 - 2 \times 1,013 \cdot 10^5) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = -33834 \text{ J}}$$

$$C \rightarrow A : \text{Tran isobare} : \Delta U_{CA} = Q_{CA} + W_{CA}$$

$$Q_{CA} = \int n C_P dT \Rightarrow Q_{CA} = n C_P \int_{T_C}^{T_A} dT \Rightarrow Q_{CA} = n C_P [T]_{T_C}^{T_A} \Rightarrow Q_{CA} = n C_P (T_A - T_C)$$

$$\boxed{C_P = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1}}$$

$$\boxed{Q_{CA} = n \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} (T_A - T_C)} \Rightarrow Q_{CA} = 1 \frac{1,4 \times 8,32}{1,4 - 1} (1000 - 250) \Rightarrow \boxed{Q_{CA} = 21840 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{CA} = 21840 \text{ J}}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} = P_C \Rightarrow W_{CA} = -P_C \int_{V_C}^{V_A} dV \Rightarrow W_{CA} = -P_C [V]_{V_C}^{V_A}$$

$$W_{CA} = -P_C (V_A - V_C) \Rightarrow \boxed{W_{CA} = P_C (V_C - V_A)}$$

$$\Rightarrow W_{CA} = 0,5 \times \frac{1,013 \cdot 10^5}{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \times (0,12 - 0,49) \Rightarrow \boxed{W_{CA} = -18740,5 \text{ J}}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} + Q_{CA} \Rightarrow \Delta U_{CA} = -18740,5 + 21840 \Rightarrow \boxed{\Delta U_{CA} = 3099,5 \text{ J}}$$

3 Entropies

3.1 Transformation réversible isotherme

$$\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$Q_{AB} = -n \times R \times T \times \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

$$\boxed{\Delta S_{AB} = n \times R \times \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \Rightarrow \Delta S_{AB} = 1 \times 8,31 \times \ln\left(\frac{0,12}{0,49}\right) \Rightarrow \boxed{\Delta S_{AB} = -11,69 \text{ J/K}}$$

3.2 Transformation réversible isobare

$$A P = \text{ste} : dQ_{\text{rev}} = \int n C_P dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_B}^{T_C} \frac{n C_P dT}{T} = n C_P \int_{T_B}^{T_C} \frac{dT}{T} = n C_P [\ln(T)]_{T_B}^{T_C}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{BC} = n C_P (\ln(T_C) - \ln(T_B)) \Rightarrow \boxed{\Delta S_{BC} = n \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{BC} = 1 \frac{1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} \ln \frac{250}{1000} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{BC} = -40,32 \text{ J/K}}$$

3.3 Transformation réversible isochore

$$A V = \text{ste} : dQ_{\text{rev}} = \int n C_V dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{CA} = \int_{T_C}^{T_A} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_C}^{T_A} \frac{n C_V dT}{T} = n C_V \int_{T_C}^{T_A} \frac{dT}{T} = n C_V [\ln(T)]_{T_C}^{T_A}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{CA} = n C_V (\ln(T_A) - \ln(T_C)) \Rightarrow \boxed{\Delta S_{CA} = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_A}{T_C}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{CA} = 1 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \ln \frac{1000}{250} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{CA} = 28,80 \text{ J/K}}$$

IV.10 Troisième principe de la thermodynamique

IV.10.1 Enoncé

A la température du zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle : $S_0^\circ = 0$ ($T = 0 \text{ K}$)

On peut donc déterminer les valeurs de l'entropie standard à 298 K en calculant l'intégrale suivante :

$$\Delta S_{298}^\circ = \int_0^{298} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int_0^{298} \frac{c_p dT}{T}$$

et la mesure de l'entropie d'une substance revient à mesurer la capacité calorifique à pression constante entre 0 et 298 K. Il ne faut pas oublier en cours de route de tenir compte des changements éventuels de phase.

Remarque

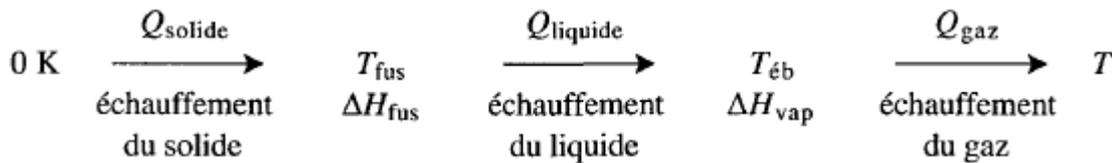
Si le cristal présente un défaut, son entropie $S(0\text{K}) > 0$.

IV.10.2 Entropie molaire standard absolue

Le troisième principe, qui détermine une origine pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur quelconque à toute température. A pression constante :

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T = \int_0^T \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

L'entropie molaire absolue S_T d'un corps pur à une température T quelconque peut donc être calculée en prenant en compte tous les termes d'entropie, à partir de l'état initial ($T=0$ K, $S_0 = 0$) jusqu'à la température considérée. Soit par exemple le calcul de l'entropie d'un corps pur à l'état gazeux. On prendra en compte les transformations suivantes :



Ces changements sont illustrés par la figure IV.17. Ces deux figures montrent la relation entre l'entropie et l'état physique du corps pur considéré.

L'entropie absolue à la température T est la somme de différentes contributions :

$$S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

ΔS_1 : Changement d'entropie au cours de l'échauffement du solide

ΔS_2 : Changement d'entropie par un changement d'état : enthalpie de fusion

ΔS_3 : Changement d'entropie au cours de l'échauffement du liquide

ΔS_4 : Changement d'entropie par un changement d'état : enthalpie de vaporisation

ΔS_5 : Changement d'entropie au cours de l'échauffement du gaz

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éb}}} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

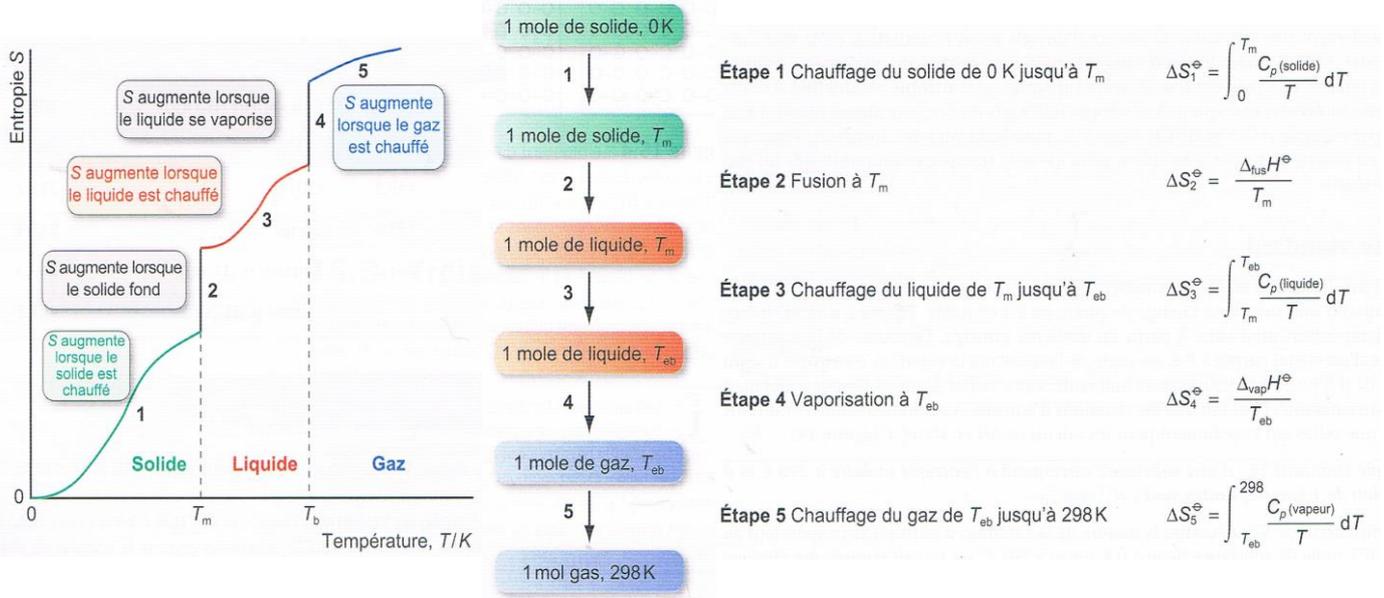


Figure IV.17 : Entropie d'une substance augmente lors de l'échauffement. L'entropie augmente brusquement pour la fusion à (T_{fus}) et pour la vaporisation à ($T_{\text{éb}}$)

Un calcul d'entropie molaire absolue nécessite la connaissance des variations d'enthalpie associées aux changements d'état et des capacités calorifiques à l'état solide, liquide et gazeux. Ces dernières deviennent fortement dépendantes de la température dans le cas des solides, notamment à basse température.

Exemple

Calculer l'entropie molaire standard de l'eau gazeuse surchauffée à 110°C. On donne les enthalpies de changement d'état et les capacités calorifiques standard moyennes supposées indépendantes de la température.

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6,02 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}, C_p(\text{H}_2\text{O})(s) = 36,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O})(l) = 75,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, C_p(\text{H}_2\text{O})(g) = 33,6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{383} = \int_0^{273} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O})(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{373} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O})(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{373}^{383} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O})(g)dT}{T}$$

$$S_{383} = C_p(\text{H}_2\text{O})(s) \int_0^{273} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + C_p(\text{H}_2\text{O})(l) \int_{273}^{373} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + C_p(\text{H}_2\text{O})(g) \int_{373}^{383} \frac{dT}{T}$$

$$S_{383} = C_p(\text{H}_2\text{O})(s) \text{Ln}T]_0^{273} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + C_p(\text{H}_2\text{O})(l) \text{Ln}T]_{273}^{373} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + C_p(\text{H}_2\text{O})(g) \text{Ln}T]_{373}^{383}$$

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

$$S_{383} = C_p(\text{H}_2\text{O})(s)(\text{Ln}273 - \text{Ln}0) + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + C_p(\text{H}_2\text{O})(l)(\text{Ln}373 - \text{Ln}273) + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} \\ + C_p(\text{H}_2\text{O})(g)(\text{Ln}383 - \text{Ln}373)$$

$$S_{383} = 36,4 \times \text{Ln}(273) + \frac{6,02 \times 10^3}{273} + 75,3 \times \text{Ln}\left(\frac{373}{273}\right) + \frac{40,7 \times 10^3}{373} + 33,6 \times \text{Ln}\left(\frac{383}{373}\right)$$

$$\boxed{S_{383} = 359,74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Equilibre chimique

Il a été montré qu'une réaction chimique peut se faire simultanément dans le sens direct et dans le sens inverse. Lorsqu'une réaction se produit (des réactifs aux produits), la vitesse de la réaction directe ralentit progressivement. Parallèlement, à mesure que la concentration des produits croît, la vitesse de la réaction inverse (des produits aux réactifs) augmente, jusqu'à ce que la vitesse de la réaction inverse devienne égale à celle de la réaction directe. A ce terme, la réaction paraît s'être arrêtée. Les réactifs ne disparaissent plus et il n'y a plus de produits qui apparaissent. Toutefois, à l'échelle moléculaire, des molécules de réactifs continuent à réagir pour produire des molécules de produits et, inversement, des molécules de produits continuent à réagir pour donner des molécules de réactifs, mais les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus. On dit que le système a atteint son état d'équilibre.

Jusqu'ici, nous avons tacitement supposé que les réactions ne se font que dans une seule direction, dans le sens direct des réactifs aux produits. . Nous verrons que c'est en fait un cas particulier pour lequel l'état d'équilibre est si loin du côté des produits qu'il apparaît que la réaction ne s'effectue que dans une direction.

V.1 Evolution spontanée d'un système, énergie libre et enthalpie libre

V.2 Fonctions caractéristiques en thermodynamique et les équations de Maxwell

V.3 Méthode de calcul d'enthalpie libre

V.4 Equilibres chimiques

V.5 Loi d'action de masse en phase gazeuse

V.6 Equilibre gaz-liquide

V.7 Equilibre liquide-solide

V.8 Mise en solution d'un sel

V.9 Avancement d'une réaction

V.10 Loi de le Chatelier sur le déplacement de l'équilibre

V.11 Coefficient ou degré de dissociation (α)

V.12 Variance (règle des phases)

V.13 Rendement d'une réaction chimique

V.14 Avancement d'une réaction chimique

V.1 Evolution spontanée d'un système, énergie libre et enthalpie libre

Considérons une transformation infinitésimale d'un système :

1^{er} principe

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ avec } \delta W = -PdV$$

$$\boxed{dU = \delta Q - PdV} \dots (1)$$

$$H = U + PV \Rightarrow \boxed{dH = dU + PdV + VdP} \dots (2)$$

2^{ème} principe

$$dS = \delta S_{\text{ext}} + \delta S_{\text{int}} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}} \text{ soit } \boxed{\delta Q = TdS - T\delta S_{\text{int}}} \dots (3)$$

D'où

$$(1) + (3) \text{ donne : } \boxed{dU = TdS - T\delta S_{\text{int}} - PdV} \dots (4)$$

$$(2) + (4) \text{ donne : } dH = TdS - T\delta S_{\text{int}} - PdV + PdV + VdP \Rightarrow \boxed{dH = TdS - T\delta S_{\text{int}} + VdP}$$

1^{er} cas : système en équilibre $\delta S_{\text{int}} = 0$ (pas de production d'entropie)

$$dU = TdS - PdV ; \text{ soit } U = U(S, V)$$

$$dH = TdS + VdP ; \text{ soit } H = H(S, P)$$

Dans une transformation, une partie seulement de l'énergie d'un système peut être utilisée, le produit $T\Delta S$ mesurant l'énergie inutilisable. On peut donc définir d'une part, une fonction enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) telle que : $G = H - TS$

G est l'énergie utilisable, ou la fraction de la chaleur transformable en travail et d'autre part une fonction énergie libre (ou énergie d'Helmoltz) telle que : $F = U - TS$

Ou mieux, puisque les valeurs absolues des fonctions thermodynamiques ne sont pas accessibles : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

Donc

$$dG = dH - TdS - SdT \Rightarrow dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = VdP - SdT} ; \text{ soit } G = G(P, T)$$

$$dF = dU - TdS - SdT \Rightarrow dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -PdV - SdT} ; \text{ soit } F = F(V, T)$$

Les deux inégalités trouvées ($dF \leq 0$ et $dG \leq 0$) sont très importantes pour la chimie car elles permettent de déterminer l'orientation des évolutions spontanées (**Tableau V.1**).

Tableau V.1 : Evolutions spontanées

Cas	ΔF	ΔG	Transformation
1	<0	<0	Le système évolue spontanément
2	= 0	= 0	Le système est à l'équilibre
3	>0	>0	La transformation est impossible ou bien le système n'évolue pas spontanément

2^{ème} cas : système en évolution $\delta S_{int} > 0$ (production d'entropie)

On peut distinguer quatre grandeurs thermodynamiques U, H, F et G dont les différentielles sont :

$$\boxed{dU = TdS - T\delta S_{int} - PdV} \quad S \text{ et } v \text{ constantes} \Rightarrow (dU)_{S,v} \leq 0$$

$$\boxed{dH = TdS - T\delta S_{int} + v dP} \quad S \text{ et } P \text{ constantes} \Rightarrow (dH)_{S,P} \leq 0$$

$$\boxed{dG = v dP - SdT - T\delta S_{int}} \quad T \text{ et } P \text{ constantes} \Rightarrow (dG)_{T,P} \leq 0$$

$$\boxed{dF = -PdV - SdT - T\delta S_{int}} \quad v \text{ et } T \text{ constantes} \Rightarrow (dF)_{v,T} \leq 0$$

Plusieurs relations mathématiques existent entre les fonctions enthalpie et énergie libre. La relation de Gibbs-Helmoltz et le théorème d'Euler permettent d'établir plusieurs de ces relations mathématiques.

Le signe de la variation de l'enthalpie libre permet de connaître le sens naturel d'une transformation (**Tableau V.2**).

Tableau V.2 : Sens des transformations

Cas	ΔH	ΔS	ΔG	Transformation	Exemple
1	-	+	-	Spontanée à toute T	$2 O_3(g) \longrightarrow 3 O_2(g)$
2	{	-	-	Spontanée vers les basses T	} $N_2(g) + 3 H_2(g) \longrightarrow 2 NH_3(g)$
			+	Non spontanée vers les T élevées	
3	{	+	+	Non spontanée vers les basses T	} $2 H_2O(g) \longrightarrow 2 H_2(g) + O_2(g)$
			-	Spontanée vers les T élevées	
4	+	-	+	Non spontanée à toute T	$2 C(\text{graphite}) + 2 H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$

V.2 Fonctions caractéristiques en thermodynamique et les équations de Maxwell

V.2.1. Première équation de Maxwell

Soit l'équation principale de la thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV \dots (5)$$

$U = f(S, V)$: U, l'énergie interne est une fonction caractéristique des variables S et V et ses dérivées partielles expriment les paramètres du système T et P.

On peut écrire cette équation sous sa forme différentielle totale exacte (DTE) :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \dots (6)$$

De (5) et (6) on obtient les égalités suivantes :

$$(a) \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$(b) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Donc U est une fonction caractéristique de S et V et ses dérivées partielles expriment les paramètres du système T et P.

En dérivant de nouveau les termes des équations (a) et (b) par rapport à l'autre variable, on obtient les équations (a)' et (b)' suivantes :

$$(a)' \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)$$

$$(b)' \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$$

Etant donné que l'équation dU (6) est une DTE, donc (a)' = (b)' : $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

Cette équation peut s'écrire comme suit :

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} \text{ (I) Première équation de Maxwell.}$$

V.2.2. Deuxième équation de Maxwell

Soit l'équation de l'enthalpie suivante :

$$H = U + PV \Rightarrow \boxed{dH = dU + PdV + VdP}$$

On remplace dU par son expression ($dU = TdS - PdV$) :

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \dots (7)$$

$H = f(S, P)$: H, l'enthalpie est une fonction caractéristique des variables S et P et ses dérivées partielles expriment les paramètres du système T et V.

La forme différentielle totale exacte de H est exprimée comme suit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \dots (8)$$

De (7) et (8) on obtient les équations suivantes :

$$(a) \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$(b) \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Les dérivées des termes des équations (a) et (b) par rapport à l'autre variable donnent les équations (a)' et (b)' suivantes :

$$(a)' \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

$$(b)' \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

De même, puisque dH est une DTE, donc (a)' = (b)' :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \text{ cette équation peut également s'écrire comme suit :}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P} \text{ (II) Deuxième équation de Maxwell.}$$

V.2.3 Troisième équation de Maxwell

Soit l'énergie libre F de Helmholtz :

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT \text{ en remplaçant } dU \text{ par } TdS - PdV$$

$$\Rightarrow dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -PdV - SdT}$$

$F = f(V, T)$: F, l'énergie libre est une fonction caractéristique des variables T et V. Ses dérivées partielles expriment les paramètres du système Set P.

La forme différentielle totale exacte de H est exprimée comme suit :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \dots (9)$$

De (9) et (10) on obtient les équations suivantes :

$$(a) \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$(b) \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$$

Les dérivées des termes des équations (a) et (b) par rapport à l'autre variable donnent les équations (a)' et (b)' suivantes :

$$(a)' \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$(b)' \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

De (a)' et (b)' on obtient la troisième équation de Maxwell :

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \text{ (III) Troisième équation de Maxwell.}$$

V.2.4. Quatrième équation de Maxwell

Considérons l'équation de l'enthalpie libre G (ou énergie de Gibbs) :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

On remplace le terme dH par son expression :

$$dH = d(U + PV) = dU + VdP + PdV = \delta Q - PdV + VdP + PdV = \delta Q + VdP$$

dH = TdS + VdP, en remplaçant l'expression de dH dans celle de dG, on obtient :

$$\Rightarrow dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = VdP - SdT} \dots (11)$$

G = f(P, T) : G, l'enthalpie libre est une fonction caractéristique des variables P et T et ses dérivées partielles expriment les paramètres du système V et S.

G est une fonction d'état telle que U, H et F, donc dG est une différentielle totale exacte :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \dots (12)$$

De (11) et (12) on obtient les équations suivantes :

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

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

Les dérivées des termes des équations (a) et (b) par rapport aux variables T et P respectivement donnent :

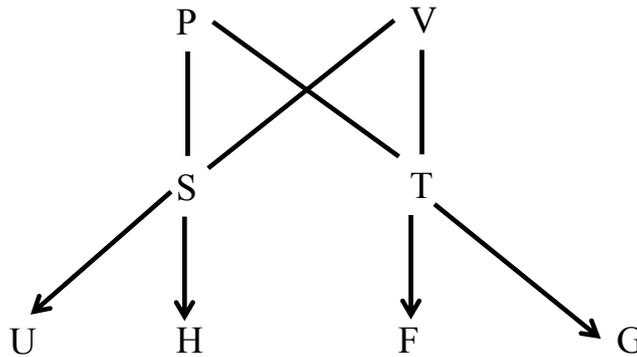
$$(a)' \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$(b)' \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

L'équivalence entre les termes (a)' et (b)' donne la quatrième équation de Maxwell :

$$\boxed{- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \text{ (IV) Quatrième équation de Maxwell.}$$

Les fonctions caractéristiques peuvent être résumées dans le schéma ci-dessous :



A partir de ce schéma récapitulatif, on peut déterminer n'importe quelle dérivée partielle, connaissant les fonctions caractéristiques et leurs variables :

$$U = f(S, V)$$

$$H = f(S, P)$$

$$F = f(V, T)$$

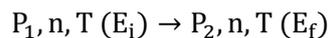
$$G = f(P, T)$$

V.3 Méthode de calcul d'enthalpie libre

La fonction de Gibbs ou enthalpie libre est aussi appelée en thermodynamique le potentiel chimique μ . L'enthalpie libre ΔG est plus utilisée que l'énergie libre ΔF et son signe permet de savoir le sens de déroulement d'une réaction chimique ou d'une transformation physique.

V.3.1 Variation d'enthalpie libre en absence de réaction chimique

Considérons la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait :



La fonction G dépend de deux variables : T et P.

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

$$dG = v dP - S dT$$

V.3.1.1 Variation de l'enthalpie libre avec la pression à température constante

La dérivée partielle de G par rapport à P s'écrit :

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T = V$$

D'où

$$\int_{E_i}^{E_f} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

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

$$\Rightarrow G_{E_f} - G_{E_i} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \ln P \Big|_{P_1}^{P_2}$$

$$\Rightarrow \Delta G = nRT (\ln P_2 - \ln P_1)$$

$$\Rightarrow \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Lorsque l'état initial (E_i) est un état standard, on a :

$$P_1 = P^0 = 1 \text{ bar et } G_{E_i,T} = G_T^\circ$$

$$\Delta G_T = G_{T,P} - G_T^\circ = nRT \ln P \Rightarrow \boxed{G_{T,P} = G_T^\circ + nRT \ln P}$$

$G_{T,P}$: enthalpie libre de n moles de gaz parfait à la température T sous la pression P .

G_T° : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T

Exemple

Calculer la variation d'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait à 298 K de 1 atm à 5 atm.

$$\Delta G(T) = G_T^{P_1} - G_T^{P_2} = R \times T \times \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \Delta G(298) = 8,31 \times 298 \times \ln \frac{5}{1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G(298) = 3986,97 \text{ J/mol}}$$

V.3.1.2 Variation de l'enthalpie libre avec la température à pression constante

Lors d'une évolution élémentaire sans réaction chimique, la variation d'enthalpie libre s'écrit : $dG = v dP - S dT$

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

Il est souvent utile de relier la variation de G en fonction de T à l'enthalpie de la réaction.

V.3.2 Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques

V.3.2.1 Détermination de l'enthalpie libre à partir des grandeurs standards de réaction

L'enthalpie libre standard de réaction ΔG_R° (ou variation d'enthalpie libre pour un avancement ramené à l'unité) associée à une réaction chimique à une température donnée peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

Ce calcul nécessite la détermination de ΔH_R° et ΔS_R° à partir des données fournies. Le calcul de ΔG_R° à une température T_2 différente de $T_1 = 298$ K est un peu plus compliqué. Il faut intervenir un cycle thermodynamique permettant d'évaluer les valeurs de ΔH_R° et ΔS_R° à T_2 :

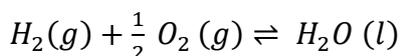
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_R^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_p(T) dT$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_R^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_p(T) dT$$

$$\boxed{\Delta G_{T_2} = \Delta H_{T_2} - T_2\Delta S_{T_2}}$$

Exemple

Calculer l'enthalpie libre standard ΔG_R° associée à la réaction de synthèse de l'eau à 25°C :



Données :

	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)
ΔH_f° (kJ/mol)	-	-	-285,6
ΔS_f° (J/mol)	130,5	205,0	69,9

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta H_f^\circ(H_2(g)) - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(O_2(g))$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2(g)) = 0, (H_2(g)) \text{ corps simple}$$

$$\Delta H_f^\circ(O_2(g)) = 0, (O_2(g)) \text{ corps simple}$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) \Rightarrow \boxed{\Delta H_R^\circ = -285,6 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta S_R^\circ = \Delta S_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta S_f^\circ(H_2(g)) - \frac{1}{2}\Delta S_f^\circ(O_2(g))$$

$$\Delta S_R^\circ = 69,9 - 130,5 - \frac{1}{2}(205,0)$$

$$\boxed{\Delta S_R^\circ = -163,1 \text{ J/mol}}$$

$$\Delta G_R^\circ = -285,6 - (298)(-163,1) \times \overset{1J \rightarrow 10^3 kJ}{10^{-3}}$$

$$\boxed{\Delta G_R^\circ = -237 \text{ kJ/mol}}$$

$\Delta G_R^\circ < 0$ réaction spontanée et exothermique

V.3.2.2 Détermination de l'enthalpie libre à partir des grandeurs standards de réaction

La fonction enthalpie libre étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une réaction chimique peut être calculée en appliquant la loi de Hess.

Nous pouvons utiliser cette propriété pour la formation d'un composé chimique à partir des corps purs simples le constituant, et définir une **enthalpie libre standard de formation** ΔG_f° comme la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole d'un composé à partir de ses corps purs simples pris dans les conditions standard de référence.

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

Les valeurs de ΔG_f° sont données dans les tables thermodynamiques. Sinon, elles sont calculées à partir des valeurs de ΔH_f° et ΔS_f° , sachant que l'enthalpie libre molaire standard de formation ΔG_f° d'un corps pur simple pris dans son état standard de référence est nulle par définition.

La connaissance des enthalpies libres standard molaire de formation permet alors de calculer simplement ΔG_f° . En effet, il vient d'après la loi de Hess :

$$\Delta G_R^\circ = \sum n_p \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_R \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

Les enthalpies libres standard molaires de formation de quelques composés à 298 K sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Quelques valeurs d'enthalpie libre standard molaire de formation à 298 K

Corps	ΔG_f° (kJ/mol)	Corps	ΔG_f° (kJ/mol)
$H_2(g)$	0	$CaO(s)$	-603,3
$H(g)$	203,3	$CaCO_3(\text{calcite})$	-1128,8
$H^+(aq)$	0	$FeO(s)$	-240,8
$OH^-(aq)$	-157,3	$Fe_2O_3(s)$	-742,2
$O_3(g)$	163,2	$Fe_3O_4(s)$	-1015,4
$H_2O(l)$	-237,1	$FeCl_2(s)$	-302,3
$H_2O(g)$	-228,6	$FeCl_3(s)$	-334,0
$H_2O_2(l)$	-120,4	$Hg_2Cl_2(s)$	-210,7
$H_2O_2(g)$	-105,6	C (diamant)	2,9
$NH_3(g)$	-16,4	CO(g)	-137,2
$NH_4^+(aq)$	-79,4	CO₂(g)	-394,4
$N_2H_4(g)$	159,4	CH₄(g)	-50,3
$NO_2(g)$	51,3	CH₃Br(g)	-26,3
$N_2O_5(g)$	113,9	CH₃OH(l)	-166,6
$Br_2(g)$	3,1	CH₃NH₂(g)	32,7
$Br(g)$	82,4	C₂H₂(g)	210,7
HF(g)	-275,4	C₂H₄(g)	68,4
HCl(aq)	-131,2	C₂H₆(g)	-31,9
HCl(g)	-95,3	C₂H₅OH(l)	-174,8
HBr(g)	-53,4	Cyclohexane(l)	24,3
SO₂(g)	-300,1	Cyclohexane(g)	-31,8
SO₃(g)	-371,1	Benzène(l)	124,5
AgCl(s)	-109,8	Benzène(g)	129,6

V.3.2.3 Variation de l'enthalpie libre de réaction avec la température

1-Lorsque l'intervalle de température considéré n'est pas important, les variations de ΔH_R° et de ΔS_R° peuvent être négligées. Dans ce cas, on écrit :

$$\Delta G_{T_1} = \Delta H_R^\circ - T_1 \Delta S_R^\circ \Rightarrow \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \frac{\Delta H_R^\circ}{T_1} - \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta G_{T_2} = \Delta H_R^\circ - T_2 \Delta S_R^\circ \Rightarrow \frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta H_R^\circ}{T_2} - \Delta S_R^\circ$$

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \Delta H_R^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette équation permet de déterminer l'enthalpie libre de réaction à une température T_2 différente de T_1 .

2-Lorsque ΔH_R° et ΔS_R° ne peuvent plus être considérés indépendants de la température, la démarche à suivre est différente :

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

Soit en dérivant par rapport à T :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dT}(\Delta G_T) &= \frac{d}{dT}[\Delta H_T - T_1 \Delta S_T] \\ \frac{d}{dT}(\Delta G_T) &= \frac{d}{dT}(\Delta H_T) - \Delta S_T - T \frac{d}{dT}(\Delta S_T) \\ \frac{d}{dT}(\Delta G_T) &= \Delta C_p - \Delta S_T - T \frac{\Delta C_p}{T} \\ \frac{d}{dT}(\Delta G_T) &= -\Delta S_T\end{aligned}$$

En combinant les équations, on obtient :

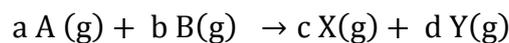
$$\begin{aligned}\Delta G_T &= \Delta H_T - T \left(-\frac{d}{dT}(\Delta G_T) \right) \\ \Delta H_T &= \Delta G_T - T \left(\frac{d}{dT}(\Delta G_T) \right)\end{aligned}$$

Si l'on multiplie chaque membre de cette dernière équation par $\left(\frac{-1}{T^2}\right)$, on obtient une relation connue sous le nom de relation de Gibbs-Helmholtz :

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

V.3.2.4 Variation d'Enthalpie libre d'une réaction chimique à température et pression quelconques

Soit la réaction suivante :



$$A T = \text{ste} \Rightarrow \Delta G_T^P = G_{T \text{ produits}}^P - G_{T \text{ réactifs}}^P$$

$$G_{T \text{ produits}}^P = G_X^P + G_Y^P$$

$$G_{T \text{ réactifs}}^P = G_A^P + G_B^P$$

$$G_X^P = G_X^\circ + c RT \text{ Ln } P_X$$

$$G_Y^P = G_Y^\circ + d RT \text{ Ln } P_Y$$

$$G_A^P = G_A^\circ + a RT \text{ Ln } P_A$$

$$G_B^P = G_B^\circ + b RT \text{ Ln } P_B$$

$$\Delta G_T^P = \underbrace{(G_X^\circ + G_Y^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ)}_{\Delta G_T^\circ} + RT \text{ Ln } \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

A l'équilibre : $G_T^P \text{ produits} = G_T^P \text{ réactifs} \Rightarrow \Delta G_{RX}^P = 0 \Rightarrow \Delta G_{T,RX}^P = -RT \ln \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b}$

Remarque

1-Dans cette expression de $\Delta G_{T,RX}^P$ On ne tient pas compte des solides et des liquides.

2-Si $\Delta G < 0 \Rightarrow$ La réaction dans le sens (1) est possible

3-Si $\Delta G > 0 \Rightarrow$ La réaction dans le sens (1) est impossible.

V.4 Equilibres chimiques

Les équilibres chimiques ont un $\Delta G_T = 0$.

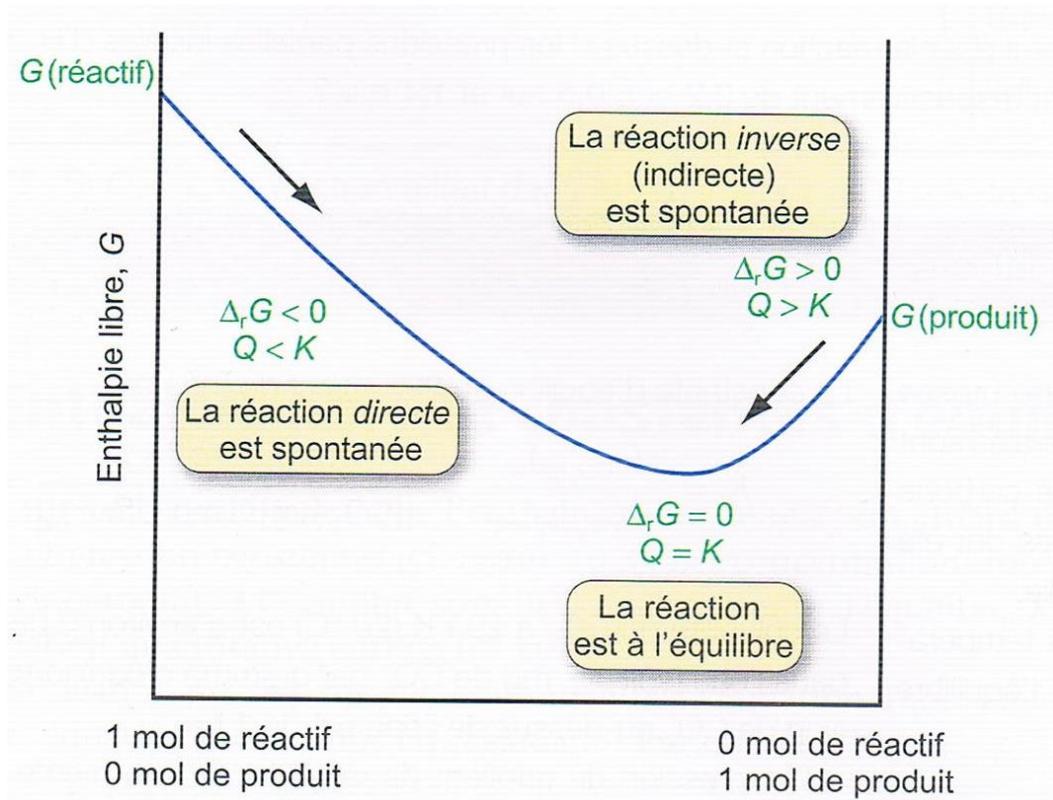
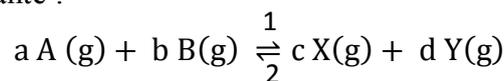


Figure V.1 : une réaction atteint l'équilibre lorsque l'enthalpie libre atteint un minimum

V.5 Loi d'action de masse en phase gazeuse

On a la réaction suivante :



Au cours de l'évolution de la réaction, les pressions partielles changent et la variation de G est :

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b} \dots (I)$$

Lorsque l'équilibre est atteint on a : $\Delta G_T^P = 0$

La relation (I) devient :

$$-\Delta G_T^\circ = RT \ln \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

ΔG_T° est une constante donc $RT \ln \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b} = \text{ste} \Rightarrow \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b} = \text{ste}$

$\Rightarrow \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b} = K_p(T)$ Loi d'action de masse relative aux pressions

Remarque

$K_p(T)$ ne dépend que de la température.

$$\Rightarrow \ln K_p(T) = \frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$P_x = [X] RT$$

$$P_y = [Y] RT$$

$$P_A = [A] RT$$

$$P_B = [B] RT$$

$$\Rightarrow K_p(T) = \frac{[X]^c [Y]^a}{[A]^a [B]^b} \times RT^{\Delta n}$$

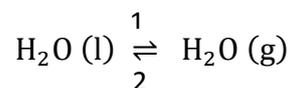
$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Et $\frac{[X]^c [Y]^a}{[A]^a [B]^b} = K_c(T)$ Loi d'action de masse relative aux concentrations.

$$\Rightarrow K_p(T) = K_c(T) \times RT^{\Delta n}$$

De la loi d'action de masse relative aux concentrations, on remarque l'influence de la quantité de matière de chacun des constituants sur l'équilibre chimique. Cette quantité de matière peut être calculée.

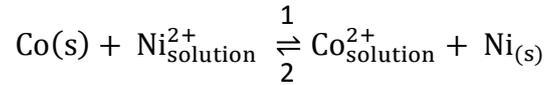
V.6 Equilibre gaz-liquide



$K_c(T) = [H_2O(g)]$ (ne pas tenir compte des liquides et solides).

V.7 Equilibre liquide-solide

Exemple 1



$$K_c(T) = \frac{[Co_{solution}^{2+}]}{[Ni_{solution}^{2+}]}$$

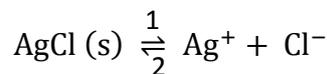
Les solides n'interviennent pas (leur concentration ou activité est égale à un).

Exemple 2



$$K_a = \frac{[HCOO^-(l)] \times [H^+(l)]}{[HCOOH]}$$

V.8 Mise en solution d'un sel

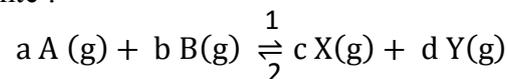


$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

K_s : est appelée « produit de solubilité »

V.9 Avancement d'une réaction

Soit la réaction suivante :



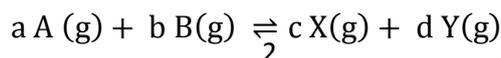
La variation du nombre de moles de chaque espèce peut s'exprimer en tenant compte des coefficients stoechiométriques.

$$-\frac{dn_a}{a} = -\frac{dn_b}{b} = -\frac{dn_x}{c} = -\frac{dn_y}{d} = \beta$$

β : est appelé « avancement de la réaction ».

V.10 Loi de le Chatelier sur le déplacement de l'équilibre

Soit un système en équilibre :



A l'état d'équilibre :

$$\text{Ln} \frac{P_X^c \times P_Y^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{-\Delta G_T}{RT} = \text{Ln} K_p(T)$$

V.10.1 Influence de la température

Pour cela il faut utiliser la loi de Vant'Hoff :

$$\frac{d(\text{Ln} K_p(T))}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \Rightarrow \text{Ln} K_p(T_2) - \text{Ln} K_p(T_1) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- 1- $\Delta H_T > 0$ réaction endothermique, température augmente ($T \nearrow$) $\rightarrow (K_p \nearrow) \Rightarrow$
Evolution sens (1)
- 2- $\Delta H_T < 0$ réaction exothermique, température augmente ($T \nearrow$) $\rightarrow (K_p \searrow) \Rightarrow$
Evolution sens (2)

V.10.2 Influence de la pression totale

- 1- $\Delta n < 0, P \nearrow \rightarrow$ evolution sens (1)
- 2- $\Delta n > 0, P \nearrow \rightarrow$ evolution sens (2)
- 3- $\Delta n = 0 \rightarrow$ La variation de P n'a aucune influence sur l'équilibre

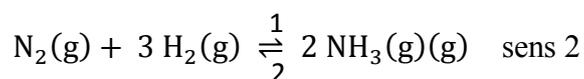
V.10.3 Influence de la concentration d'un constituant

- 1-Si on ajoute (A ou B), évolution dans le sens (1).
- 2-Si on retranche (A ou B), évolution dans le sens (2).
- 3-Si on ajoute (X ou Y), évolution dans le sens (2).
- 4-Si on retranche (X ou Y), évolution dans le sens (1).

V.10.4 Influence d'un constituant inerte

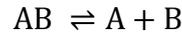
L'ajout d'un constituant inerte tend à augmenter le volume. Donc l'évolution se fait dans le sens où on a le plus grand nombre de moles.

Exemple



V.11 Coefficient ou degré de dissociation (α)

Soit la réaction en phase homogène :



L'état d'équilibre est caractérisé par un nombre α défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initiales}} = \frac{x}{n_0} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

n_0 : nombre de moles initiales

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \Rightarrow x = \alpha n_0$$



$$t = t_0 \quad c \quad 0 \quad 0$$

$$t = t_e \quad n_0 - x \quad x \quad x$$

$$n_0 (1 - \alpha) \quad \alpha n_0 \quad \alpha n_0$$

$$n_t = n_0 (1 - \alpha) + \alpha n_0 + \alpha n_0 \Rightarrow n_t = n_0 (1 + \alpha)$$

la constante d'équilibre est $K = \frac{a_A \times a_B}{a_{AB}}$

Si l'équilibre est homogène en phase aqueuse : $K_c = \frac{[A] \times [B]}{[AB]}$

Si l'équilibre est homogène en phase gazeuse $K_p = \frac{P_A \times P_B}{P_{AB}}$

V.12 Variance (règle des phases)

- L'équilibre chimique dépend de la température (T), la pression (P), la pression partielle (P_i) ou la concentration (C). Ces grandeurs sont appelées facteurs d'équilibre.
- La variance \mathcal{V} est le nombre des facteurs (ou variables) indépendants.
- On peut également définir la variance comme la différence entre le nombre de facteurs d'équilibre et le nombre de relations qui les lient.

$$v = c + n - \phi \Rightarrow v = N - R + n - \phi$$

c : nombre de constituants indépendants ($c = N - R$)

N : nombre de constituants

R : nombre de relation qui les relie

$n = 2$ (facteurs de température et de pression)

$n = 1$ si la pression n'est pas un facteur d'équilibre

ϕ : nombre de phase

Exemple

1/On considère l'équilibre : fusion /solidification

$C=1$ (un constituant indépendant)

$$\Phi = 2$$

$$v = 1 + 2 - 2 \Rightarrow \boxed{v = 1}$$

2/On considère l'équilibre : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$N=3$ (3 composés)

$$R = 1 (K_P = P_{\text{CO}_2})$$

$$n=2$$

$$\Phi = 3$$

$$v = 3 - 1 + 2 + 3 \Rightarrow \boxed{v = 1}$$

3/On considère l'équilibre : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$

$N=3$ (3 composés)

$$R = 1 (K_P = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \times P_{\text{I}_2}})$$

$n=1$ pression n'est pas un facteur d'équilibre

$$\Phi = 1 (1 \text{ seule phase})$$

$$v = 3 - 1 + 1 - 1 \Rightarrow \boxed{v = 2}$$

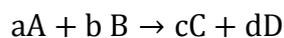
V.13 Rendement d'une réaction chimique

Le rendement d'une réaction est le rapport (exprimé en %) entre la quantité de produit obtenue réellement et la quantité théoriquement attendue calculée à partir de l'équation bilan, dans l'hypothèse d'une réaction totale.

$$\rho = \frac{\text{masse de produit obtenu}}{\text{masse de produit théorique}} \times 100 \% \quad 0 \leq \rho \leq 100 \%$$

V.14 Avancement d'une réaction chimique

La vitesse d'une réaction est la variation de concentrations des réactifs ou des produits par unité de temps. Soit la réaction suivante :



La vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

ξ : avancement de la réaction définit par :

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d}$$

Soit

$$\frac{d\xi}{V} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

V : volume

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

L'unité de la vitesse de la réaction dépend de l'ordre de la réaction (Chapitre VII).

Généralement, la vitesse se calcule par rapport au constituant le plus facile à doser. Dans la pratique, on mesure la concentration à $t=0$, puis on suit l'évolution de la concentration en fonction du temps.

Machine thermique

On désigne par les machines thermiques des appareils ayant pour objectif de faire en sorte qu'un fluide (système thermodynamique) échange de la chaleur et du travail avec son milieu extérieur. Les machines thermiques font subir à des fluides des transformations qui constituent des cycles fermés ou ouverts. Lorsque la machine échange de la matière avec son environnement, elle est dite à cycle ouvert (cas du moteur à combustion interne). Dans le cas contraire, elle est dite à cycle fermé, on cite à titre d'exemples le cycle de Carnot, le cycle d'Otto et le cycle Diésel.

VI.1 Définitions des moteurs thermiques

VI.2 Rendement thermique d'un cycle moteur

VI.3 Cycle de Carnot

VI.4 Cycle d'Otto ou de Beau de rochas

VI.5 Cycle Diésel

VI.1 Définitions des moteurs thermiques

Un moteur thermique est une machine qui transforme de l'énergie thermique en une énergie mécanique : il reçoit, en un cycle (par l'intermédiaire d'un fluide moteur), une quantité de chaleur Q_c de la source chaude (à la température T_c) et rejette une quantité de chaleur Q_f à la source froide (à la température T_f) (**Figure VI.1**). Une partie de la quantité de chaleur Q_c reçue est transformée en un travail W que le moteur fournit au milieu extérieur.

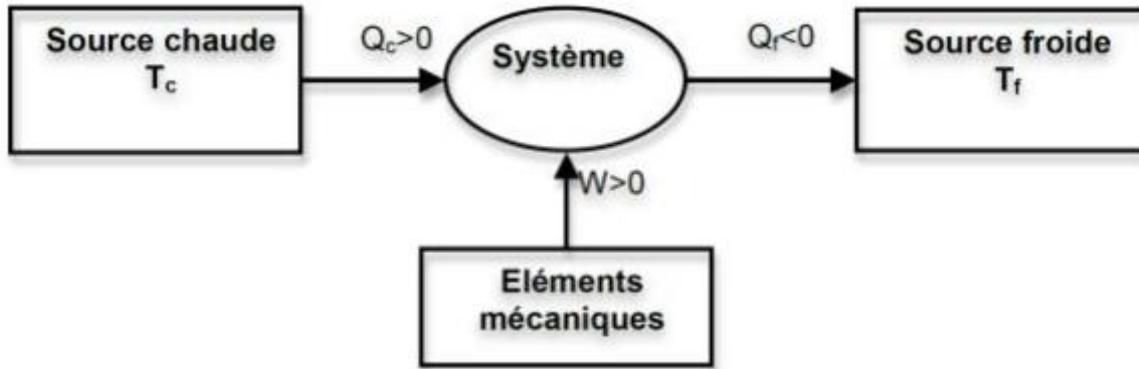


Figure VI.1 : Schéma de fonctionnement d'un moteur thermique

VI.2 Rendement thermique d'un cycle moteur

Le rendement thermique d'un cycle est le rapport entre l'énergie utile (ou valorisable) et l'énergie coûteuse qu'il a fallu fournir. Autrement dit, le rapport de ce qu'on veut (W) sur ce qu'il faut dépenser pour l'avoir (Q_c).

$$\eta_{th} = \frac{\text{gain}}{\text{dépense}} = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \left| \frac{W_{cycle}}{Q_c} \right| < 1$$

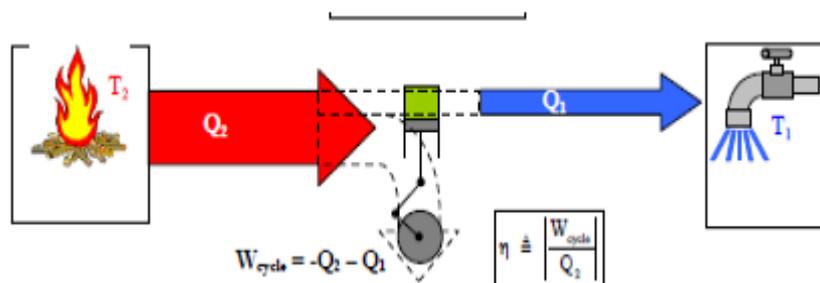


Figure VI.2 : Cycle moteur

Remarques

- ✓ Les moteurs thermiques sont des machines motrices (qui produisent du travail), leurs cycles ne sont donc parcourus que dans le sens des aiguilles d'une montre.
- ✓ Dans tout ce qui va suivre, les fluides qui vont décrire les cycles sont supposés être des gaz parfaits.

VI.3 Cycle de Carnot

On appelle cycle de Carnot, du nom de l'ingénieur français Carnot, le cycle idéal constitué de quatre transformations réversibles dont deux isothermes (de températures égales à celles des sources) et deux adiabatiques (isentropiques). La représentation de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,V) ou le diagramme entropique (T,S) est illustrée par la Figure VI.3.

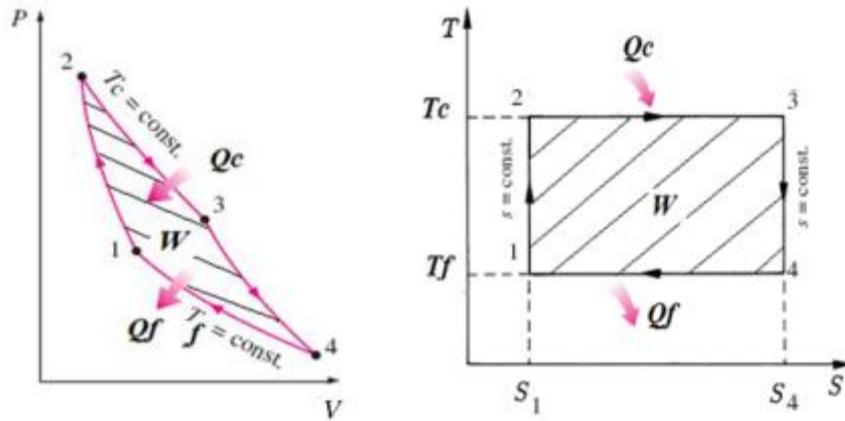


Figure IV.3 : Cycle de Carnot

VI.3.1 Différents étapes de cycles

1-2	Compression adiabatique ($Q_{12} = 0$) $W_{12} = \Delta U_{12} = C_V(T_C - T_f)$
2-3	Détente isotherme ($\Delta U_{12} = 0$) $W_{23} = -Q_c = -T_C(S_3 - S_2)$ avec $S_3 = S_4$ et $S_2 = S_1$
3-4	Détente adiabatique ($Q_{34} = 0$) $W_{34} = \Delta U_{34} = C_V(T_f - T_{fc})$
4-1	Compression isotherme ($\Delta U_{41} = 0$) $W_{41} = -Q_f = -T_f(S_1 - S_4)$

VI.3.2 Bilan du cycle

Energie utile	$W_{\text{utile}} = W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = -(Q_C + Q_f)$ $W_{\text{utile}} = W_{\text{cycle}} = (S_1 - S_4)(T_C - T_f)$
Energie coûteuse	$Q_C = T_C(S_3 - S_2) = -T_C(S_1 - S_4)$
Energie perdue	$Q_f = T_f(S_1 - S_4)$
Rendement thermique du cycle	$\eta_{\text{th}} = \left \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - \frac{T_f}{T_C}$

Théorème 1 de Carnot

Le rendement thermique d'un moteur fonctionnant selon le cycle de Carnot est indépendant de la nature du fluide moteur et ne dépend que des températures des sources chaude et froide.

Théorème 2 de Carnot

Le rendement d'un moteur réel est toujours inférieur au rendement de Carnot qui constitue la limite théorique maximale impossible à dépasser (ni à atteindre) quelle que soit la perfection technique de la machine.

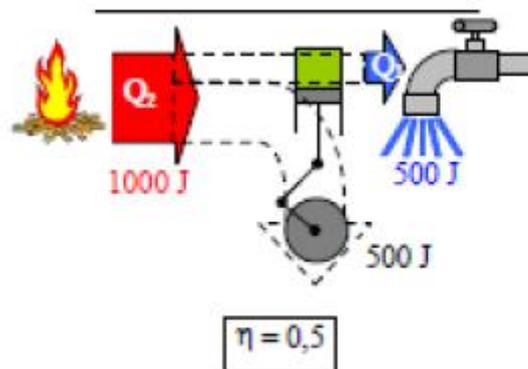


Figure VI.4 : Cycle moteur de Carnot

Remarque

Un moteur qui fonctionne selon le cycle de Carnot a un rendement maximal mais présente l'inconvénient d'être très compliqué (donc très coûteux) à réaliser, pour des raisons techniques et non théoriques (isothermes difficiles à assurer, moteur encombrant,...etc). Pour cela, on préfère fabriquer des moteurs ayant un rendement plus faible mais plus simples (moins chers) à mettre en œuvre.

VI.4 Cycle d’Otto ou de Beau de rochas

C’est le cycle théorique selon lequel fonctionne un moteur à essence à 4 temps. L’apport de chaleur (Q_c) se fait à volume constant (et non pas à T constante). Ce cycle se compose de deux transformations isochores (2-3 et 4-1) et de deux transformations adiabatiques (1-2 et 3-4) que l’on supposera réversibles. L’allure du cycle d’Otto dans le diagramme de Clapeyron (P,V) ou le diagramme entropique (T,S) est illustrée sur la Figure VI.5.

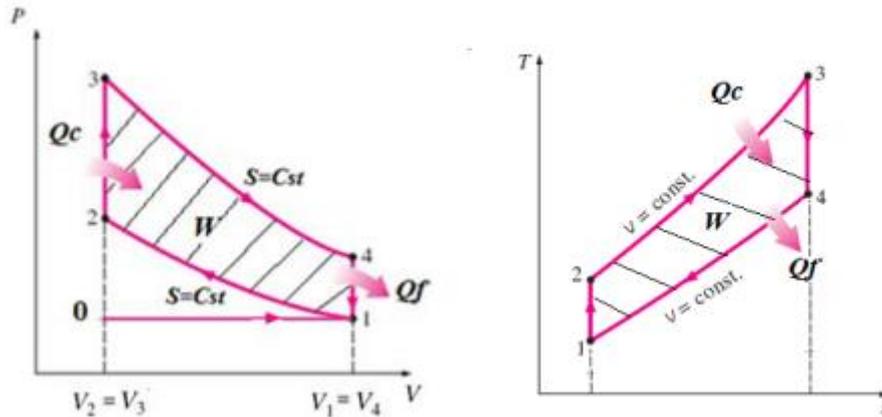


Figure VI.5 : Cycle d’Otto

VI.4.1 Différentes étapes du cycle

0-1	Admission : aspiration du mélange air + essence (ce n’est pas une transformation au sens thermodynamique)
1-2	Compression adiabatique ($Q_{12} = 0$) $W_{12} = \Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) > 0$
2-3	Apport de chaleur (combustion) à volume constant ($W_{23} = 0$) $\Delta U_{23} = Q_c = C_V(T_3 - T_2) = C_V T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)$
3-4	Compression adiabatique ($Q_{34} = 0$) $W_{34} = \Delta U_{34} = C_V(T_4 - T_3) < 0$
4-1	Refroidissement isochore ($W_{41} = 0$) $\Delta U_{41} = Q_f = C_V(T_1 - T_4) = -C_V T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right) < 0$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brulés

Remarque

Les transformations citées ci-dessus vont avoir lieu à l'intérieur du cylindre moteur, elles correspondent aux 4 temps suivants :

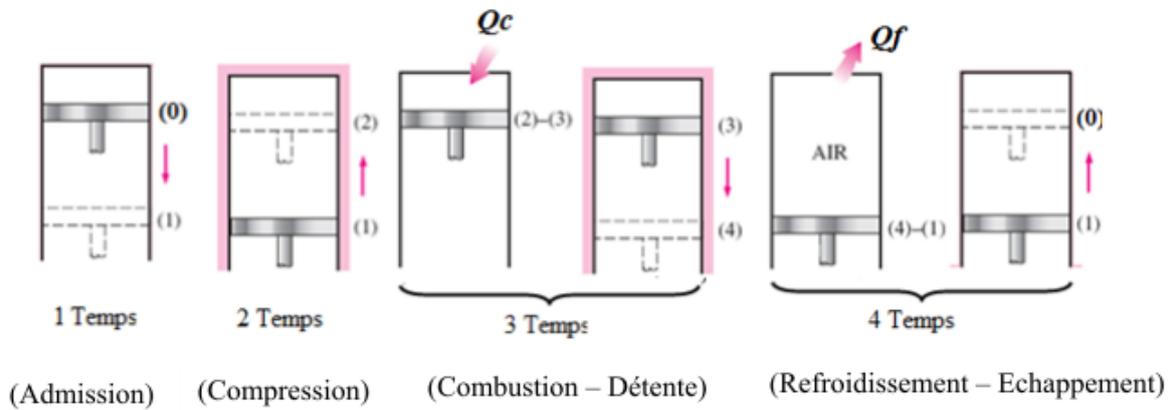


Figure VI.6 : Transformation à l'intérieur du cylindre

Un seul cylindre moteur ne peut pas produire un mouvement de rotation (du vilebrequin) continue, ce qui nécessite la présence de trois autres cylindres qui travaillent chacun sur un temps différent :

Rotation régulière et multiplication du travail avec les 3 autres cylindres qui travaillent chacun sur un trajet (temps) différent. C'est la détente d'un piston qui entraîne les 3 pistons.

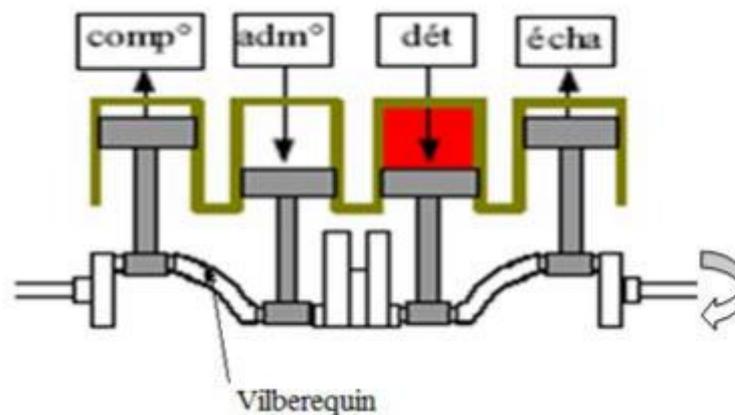


Figure VI.7 : Rotation des trois cylindres

VI.4.2 Bilan du cycle

Energie utile	$W_{\text{utile}} = W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{34} = -(Q_C + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_C
Rendement thermique du cycle	$\eta_{\text{th}} = \left \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - a^{1-\gamma}$

γ : Constante adiabatique du fluide ($= \frac{c_p}{c_v}$)

a : Taux de compression ($= \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4} = a$), c'est un paramètre de construction du cylindre moteur.

Remarque

Le rendement thermique du cycle d'Otto ne dépend que du taux de compression (a) et de la constante adiabatique (γ). Pour un fluide moteur donné, plus (a) est grand, plus le rendement thermique est élevé (**Figure VI.8**) :

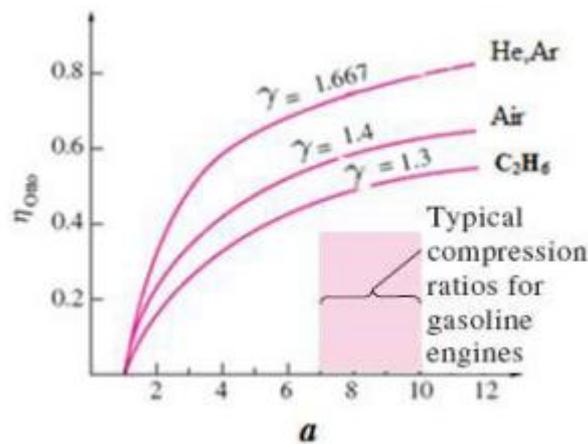


Figure VI.8 : Rendement thermique du cycle Otto en fonction du taux de compression a

Application numérique : $P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 55^\circ\text{C}$ et $\gamma = 1,33$

a	T_2 ($^\circ\text{C}$)	T_3	T_4	P_2 (bar)	P_3	P_4	η_{th} (%)
4	245	3251	1957	6,3	43,0	6,8	36,7
6	319	3222	1662	10,8	63,9	5,9	44,6
8	378	3375	1564	15,9	89,0	5,6	49,6
10	428	3444	1465	21,4	113,3	5,3	53,2

VI.5 Cycle Diésel

C'est le cycle théorique selon lequel fonctionne un moteur Diesel à 4 temps. L'apport de chaleur (Q_c) se fait à pression constante. Ce cycle se compose d'une transformation isobare (2-3), une transformation isochore (4-1) et de deux transformations adiabatiques (1-2 et 3-4) que l'on supposera réversibles. L'allure de ce cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,V) ou le diagramme entropique (T, S) est illustrée sur la Figure VI.9.

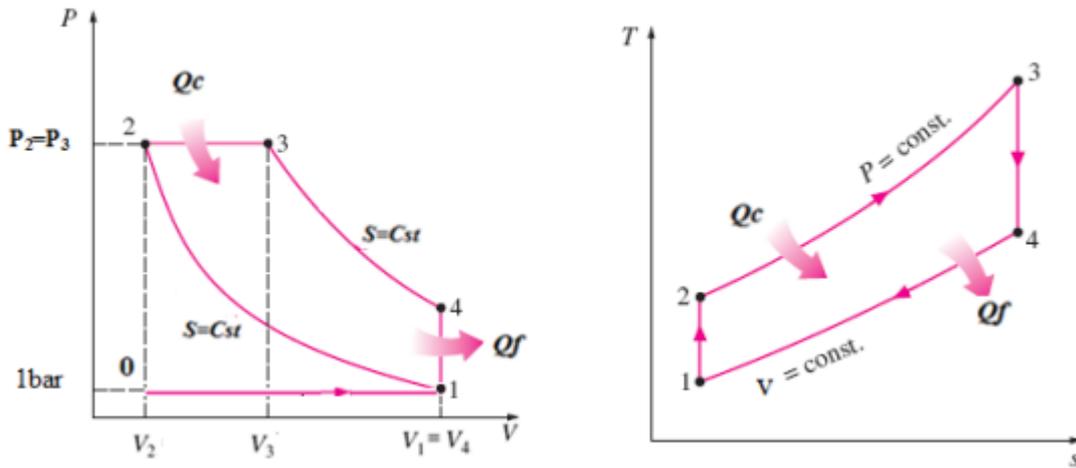


Figure VI.9 : Représentation du cycle Diesel sur le diagramme (P,V) et (T,S)

VI.5.1 Différentes étapes du cycle

0-1	Admission d'air seul
1-2	Compression adiabatique ($Q_{12} = 0$) $W_{12} = \Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) > 0$ $T_2 = (a^{\gamma-1})T_1$ (équation caractéristique d'une transformation adiabatique)
2-3	Apport de chaleur (combustion) à pression constante : injection de gasoil $Q_c = \Delta H_{23} = C_p(T_3 - T_2) = C_p T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)$ $W_{23} = \Delta U_{23} - Q_c = (C_V - C_p)(T_3 - T_2) < 0$ $T_3/T_2 = V_2/V_3 = b$ (équation caractéristique d'une transformation isobare)
3-4	Détente adiabatique ($Q_{34} = 0$) $W_{34} = \Delta U_{34} = C_V(T_4 - T_3) < 0$ $T_3 = (b/a)^{1-\gamma} T_4$ (équation caractéristique d'une transformation adiabatique)
4-1	Refroidissement isochore ($W_{41} = 0$) $\Delta U_{41} = Q_f = C_V(T_1 - T_4) = -C_V T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right) < 0$
1-0	Echappement : évacuation des gaz brulés

a : le taux de compression = $V_1/V_2 > 1$

b : le taux d'injection = $V_3/V_2 > 1$

Les transformations qui composent le cycle Diésel correspondent aux 4 temps suivants :

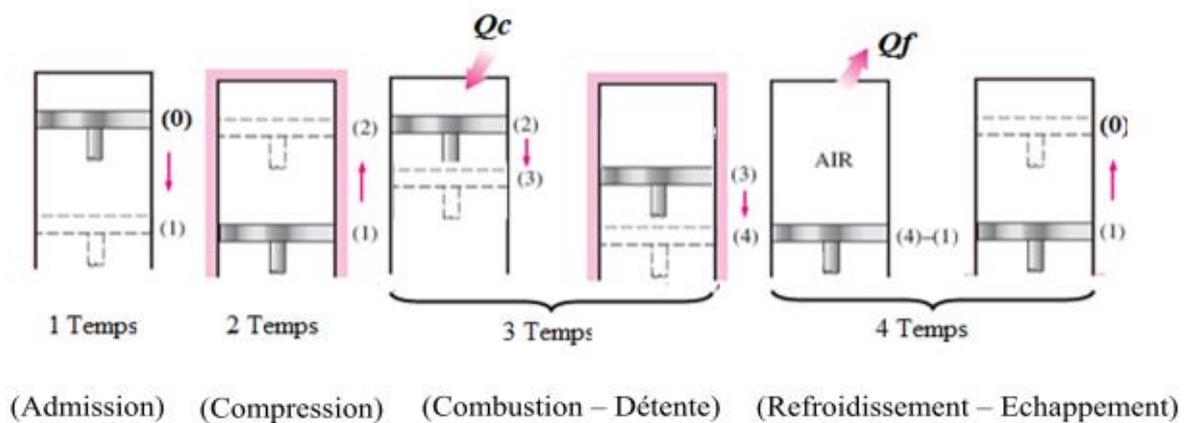


Figure VI.10 : Transformation du cycle de Diesel

VI.5.2 Bilan du cycle

Energie utile	$W_{\text{utile}} = W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} = -(Q_C + Q_f)$
Energie coûteuse	Q_C
Rendement thermique du cycle	$\eta_{\text{th}} = \left \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_C} \right = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - \frac{1}{\gamma} (a^{1-\gamma}) \frac{b^\gamma - 1}{b - 1}$

Application numérique : $P_1 = 1\text{bar}$, $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $\gamma = 1,4$ et $b = 2$

a	T_2 ($^\circ\text{C}$)	T_3	T_4	P_2 (bar)	P_3	P_4	η_{th} (%)
18	769	1811	593	57,2	57,2	2,64	63,1
19	792	1857	593	61,7	61,7	2,64	63,9
20	814	1901	593	66,3	66,3	2,64	64,7
22	856	1986	593	75,7	75,7	2,64	66

Les valeurs usuelles du taux de compression a sont entre 14 et 20. Celles du rapport du taux d'injection b entre 2 et 2.5. Le rendement thermique est usuellement compris entre 60 et 65%. L'évolution du rendement thermique du cycle Diésel en fonction de a et b est donnée par la figure VI.11.

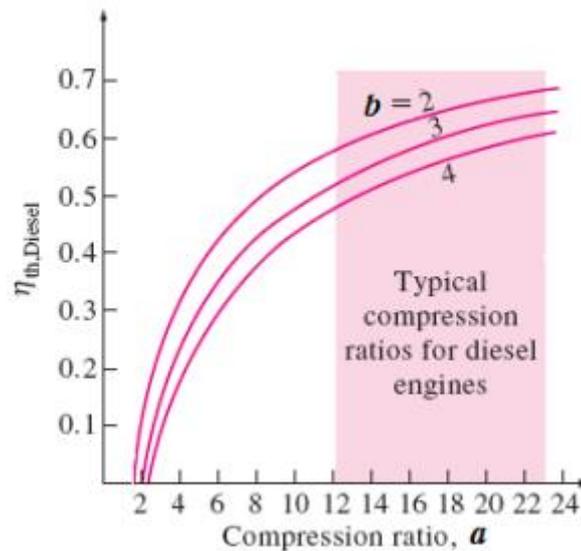


Figure VI.11 : Rendement thermique du cycle Diésel en fonction du taux de compression a et d'injection b

Remarque

Dans le cas du moteur à essence (**Figure VI.12 (a)**), qui fonctionne selon le cycle Otto, l'apport de chaleur dans le cylindre moteur se fait à l'aide d'une étincelle provoquée par une bougie d'allumage. Dans le cas du moteur Diésel (**Figure VI.12 (b)**), l'apport de chaleur se fait par l'injection de gasoil à travers un injecteur.

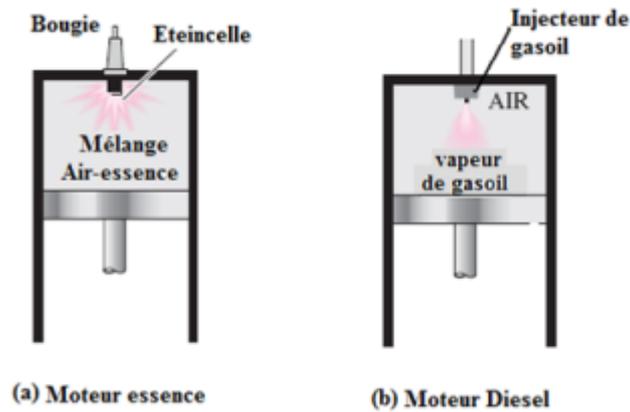


Figure VI.12 : Schéma d'un moteur cylindrique

Vitesse de réaction

La thermodynamique sert à prédire le sens spontané d'un changement chimique et l'avancement de la réaction à l'équilibre, mais elle ne dit rien de la vitesse avec laquelle la réaction tend vers l'équilibre. Certaines réactions spontanées-comme la décomposition du benzène en carbone et hydrogène-semblent ne pas avancer du tout, alors que d'autres réactions-comme les réactions de transfert du proton-atteignent très rapidement l'équilibre. Ce thème examine les vitesses des réactions, y compris les détails sur la façon d'avancer, ce qui détermine leur vitesse et comment on peut la contrôler. Ces aspects des réactions chimiques constituent le domaine de la cinétique chimique.

Le concept de vitesse de réaction et la façon de l'exprimer en fonction des concentrations des réactifs (et parfois des produits) impliqués dans la réaction. L'existence de ces expressions, appelées « loi de vitesse », permettent de classer les réactions selon leur comportement cinétique. Une loi de vitesse s'exprime en fonction d'une « constante de vitesse » et de sa variation avec la température.

VII.1 Pourquoi étudier la cinétique des réactions ?

VII.2 Qu'est-ce qu'une vitesse de réaction ?

VII.3 Différents types de vitesses

VII.4 Molécularité

VII.5 Facteur affectant la vitesse d'une transformation

VII.6 Influence de la température

VII.7 Méthodes expérimentales

VII.1 Pourquoi étudier la cinétique des réactions

L'étude de la cinétique des réactions est utile dans deux grands domaines. Le premier est la recherche d'informations fondamentales sur les interactions et les variations d'énergie qui ont lieu à l'échelle moléculaire, pendant une réaction élémentaire. L'avancement d'une réaction peut être tracé en construisant un profil d'énergie comme présenté sur la Figure VII.1. Au point d'énergie maximale sur la courbe, correspond une structure de transition, formée de deux réactifs et former les produits finaux. C'est l'état de transition d'une réaction. Des informations précises sur la structure des états de transition contribuent à comprendre comment les réactifs sont transformés en produits.

L'autre domaine où la cinétique réactionnelle intervient concerne l'étude des réactions complexes, et les réactions élémentaires qui les constituent. L'étude expérimentale d'une réaction en solution peut permettre de déterminer l'équation de vitesse, qui montre comment la vitesse d'une réaction dépend des concentrations des réactifs, et trouver la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

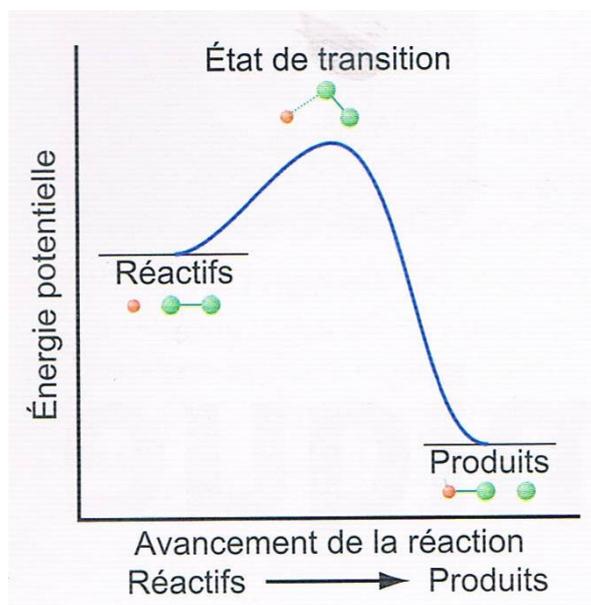


Figure VII.1 : Profil général de réaction

VII.2 Qu'est-ce qu'une vitesse de réaction ?

La vitesse d'une réaction est la vitesse à laquelle les réactifs sont transformés en produits. Vous pouvez la mesurer en suivant soit la consommation d'un réactif, soit la formation d'un produit (**Figure VII.2-VII.3**).

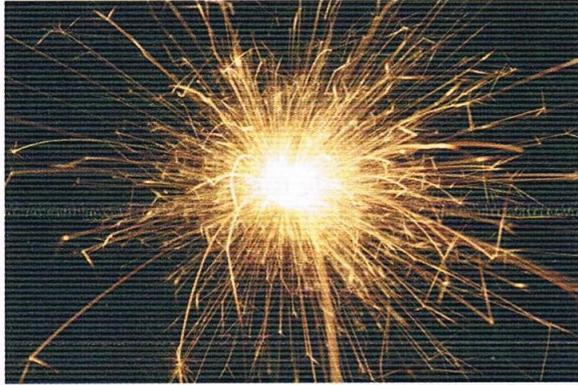


Figure VII.2 : Combustion d'une poudre de fer-réaction ayant une cinétique rapide



Figure VII.3 : Corrosion du fer-réaction ayant une lente cinétique

Considérons d'abord une réaction simple dans laquelle un seul réactif est converti en un seul produit, par exemple dans une réaction d'isomérisation.



La figure VII.4 montre le tracé de la concentration d'un réactif en fonction du temps. Il montre la variation de la vitesse d'une réaction au cours de son déroulement et est appelé **profil cinétique**. La pente de la courbe est maximale au début, à $t=0$, et devient progressivement de

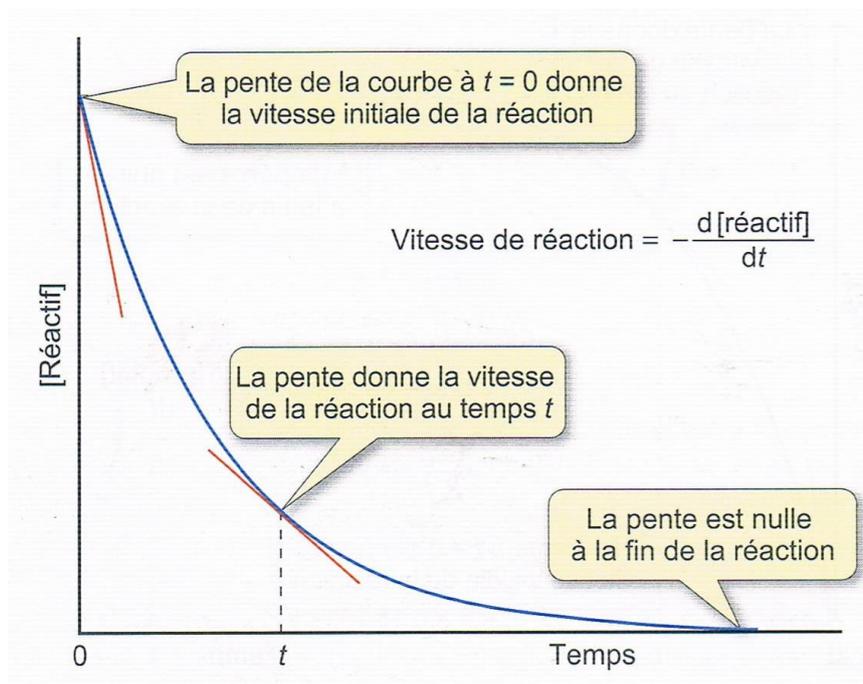


Figure VII.4 : Concentration du réactif en fonction du temps

moins en moins pentue au cours du temps. A la fin de la réaction, le tracé devient horizontal car la concentration du réactif ne change plus. La courbe du tracé donne une indication sur la vitesse de la réaction. La vitesse de réaction à un instant particulier peut être calculée en traçant la tangente à la courbe à cet instant, et en mesurant la pente de cette tangente. La vitesse au début d'une réaction, quand $t = 0$, est appelée **vitesse initiale** d'une réaction.

Vous pouvez exprimer la pente en un point particulier comme la dérivée en ce point, $\frac{d[\text{réactif}]}{dt}$. La valeur de cette pente est négative sur la figure VII.4 car le réactif est consommé, de telle sorte que la vitesse de la réaction $= -\frac{d[\text{réactif}]}{dt}$. Le signe moins est ajouté car les vitesses de réaction sont toujours positives. Maintenant, regardez le tracé de la concentration du produit en fonction du temps, sur la figure VII.5. Cette fois, la pente de la courbe est positive car le produit est formé au cours de la réaction. A tout instant t , la vitesse de formation de ce produit est la même que la vitesse de disparition du réactif, de telle sorte que

$$\text{vitesse de réaction} = \frac{d[\text{produit}]}{dt} = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$

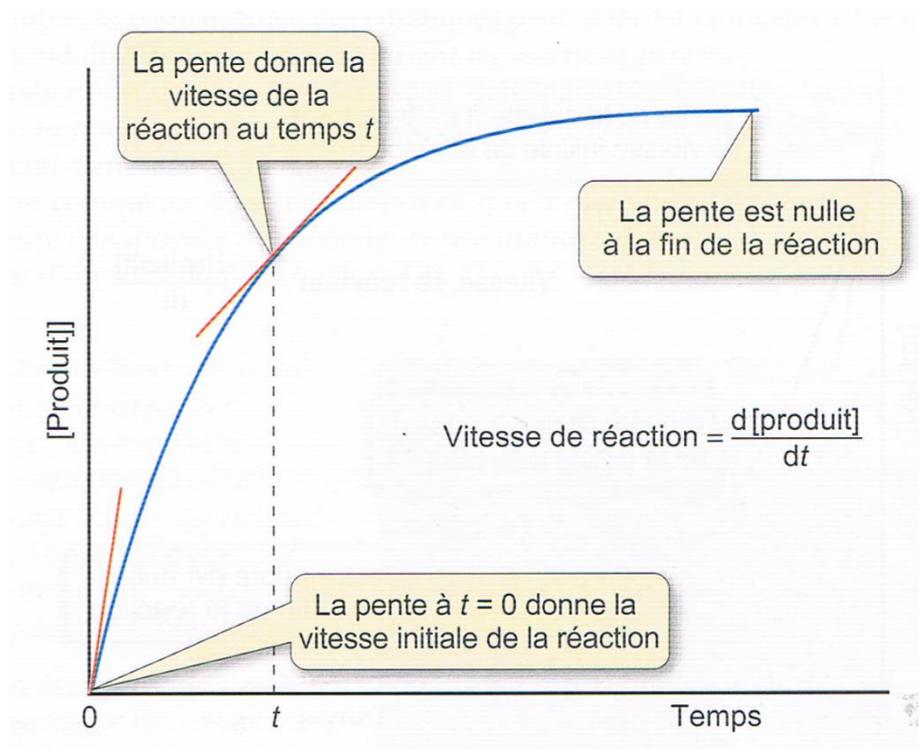


Figure VII.5 : Concentration de produit en fonction du temps

La figure VII.6 illustre le déroulement d'une réaction simple durant laquelle des molécules A sont transformées en molécules B :

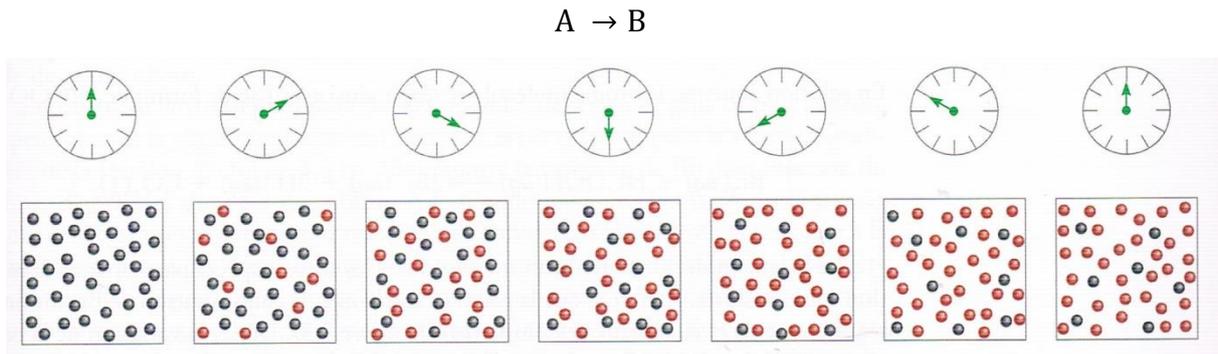


Figure VII.6 : Déroulement d'une réaction

Le déroulement de la réaction $A \rightarrow B$ est observé toutes les 10 s, sur une période de 60 s. Au départ, seules les molécules A (points noirs) sont présentes. Avec le temps, il y a formation de molécules B (points colorés).

La diminution du nombre de molécules A et l'augmentation du nombre de molécules B par unité de temps sont illustrées par la figure VII.7.

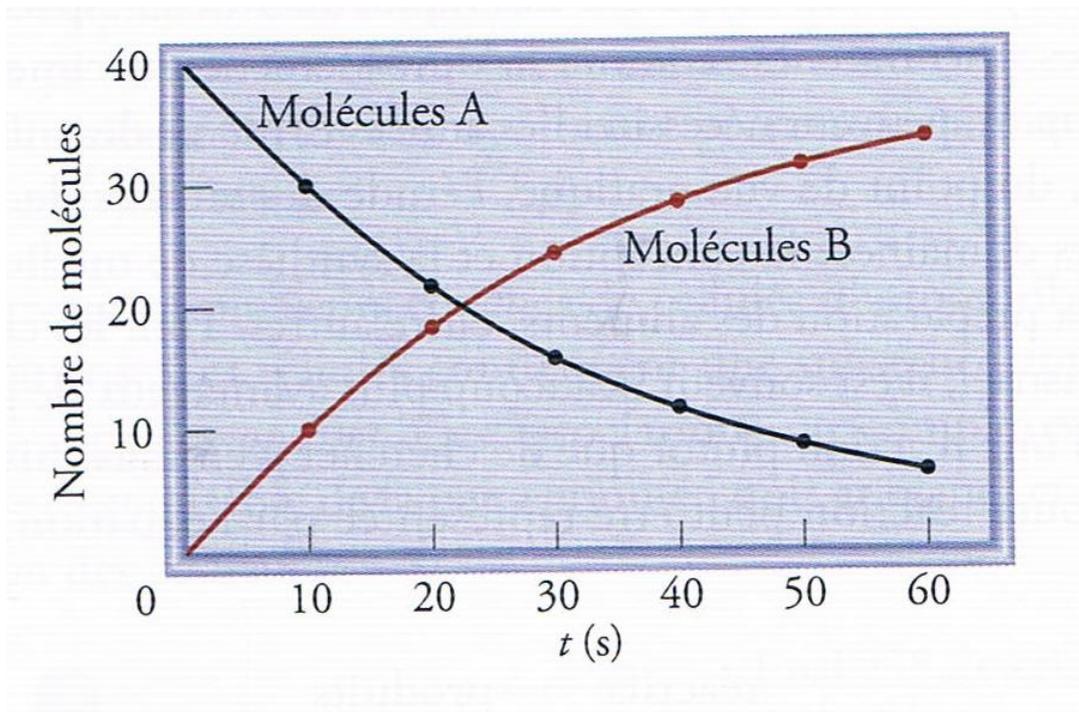
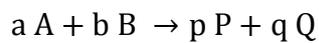


Figure VII.7 : Vitesse de réaction

En général



$$\text{vitesse de réaction} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt}$$

Ceci correspond aux expressions de vitesses, à l'exception des termes $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \dots$, qui ont été ajoutés pour tenir compte de la stœchiométrie de la réaction.

Exemples

1 La décomposition du peroxyde d'hydrogène (**Figure VII.8**), un antiseptique d'usage domestique, qui donne :



$$\text{Vitesse de réaction} = -\text{vitesse de disparition de } \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt}$$

$$\text{Vitesse de réaction} = \text{vitesse de formation de } \text{O}_2(\text{g}) = \frac{d[\text{O}_2(\text{g})]}{dt}$$

$$\text{Vitesse de réaction} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2(\text{g})]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}{dt}$$

Ou

$$\text{Vitesse de réaction} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2(\text{g})]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}{dt}$$

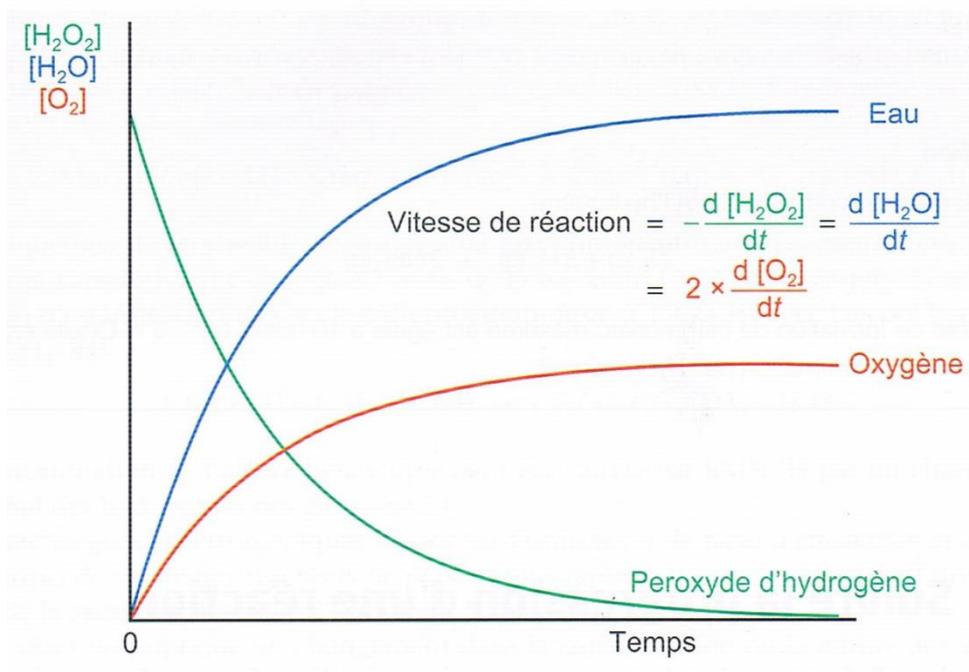
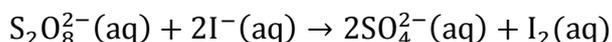


Figure VII.8 : Décomposition du peroxyde d'hydrogène

2 Pour la réaction suivante, la vitesse initiale de formation de $\text{I}_2(\text{aq})$ est égale à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3\text{s}^{-1}$.



Quelle est :

a- La vitesse initiale de formation de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$?

b- La vitesse initiale de disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$?

1 mol de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ réagit pour former 2 mol de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ et 1 mol de $\text{I}_2(\text{aq})$.

a- La vitesse initiale de formation de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = 2 \times$
vitesse initiale de formation de $\text{I}_2(\text{aq})$

$$= 2 \times 2,5 \cdot 10^{-3}$$

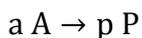
vitesse initiale de formation de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3\text{s}$

b - La vitesse initiale de disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) =$
vitesse initiale de formation de $\text{I}_2(\text{aq})$

$$= \times 2,5 \cdot 10^{-3}$$

vitesse initiale de disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3\text{s}$
--

VII.3 Différents types de vitesses



VII.3.1 Vitesse moyenne de réaction

Vitesse moyenne de réaction = -vitesse moyenne de disparition de [A]

$$\text{Vitesse moyenne de réaction} = - \frac{[\text{A}]_{t_2} - [\text{A}]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

VII.3.2 Vitesse de réaction instantanée

Puisque la vitesse diminue constamment durant la réaction, il faut utiliser un intervalle de temps très court dans le calcul de la vitesse pour obtenir une valeur précise à un moment particulier. La vitesse d'une réaction à un instant donné, déterminée à l'aide de la tangente à une courbe de la concentration en fonction du temps, au point correspondant à cet instant (**Figure VII.9**).

$$\text{Vitesse instantanée} = -\text{vitesse instantanée de disparition de [A]} = - \frac{d[\text{A}]}{\Delta t}$$

(où Δt est très court, c'est-à-dire $\Delta t \rightarrow 0$)

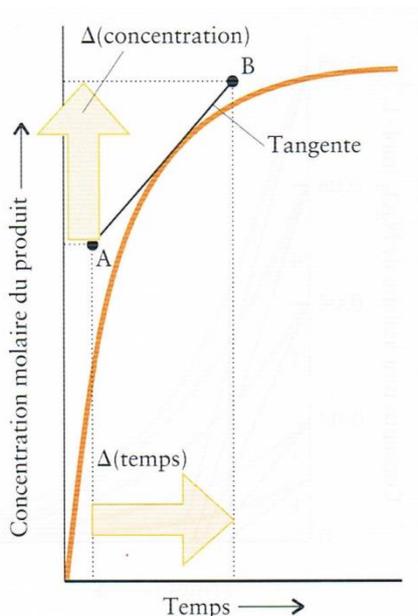


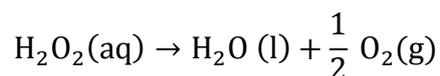
Figure VII.9 : Calcul de la vitesse instantanée

VII.3.3 Vitesse de réaction initiale

La vitesse instantanée d'une réaction immédiatement après que les réactifs ont été mis en présence l'un de l'autre ; cette vitesse initiale s'exprime généralement à l'aide du taux de variation, en fonction du temps, de la concentration de l'un des réactifs ou de l'un des produits.

Exemple

Les données cinétiques sont reportées sur la figure VII.10 :



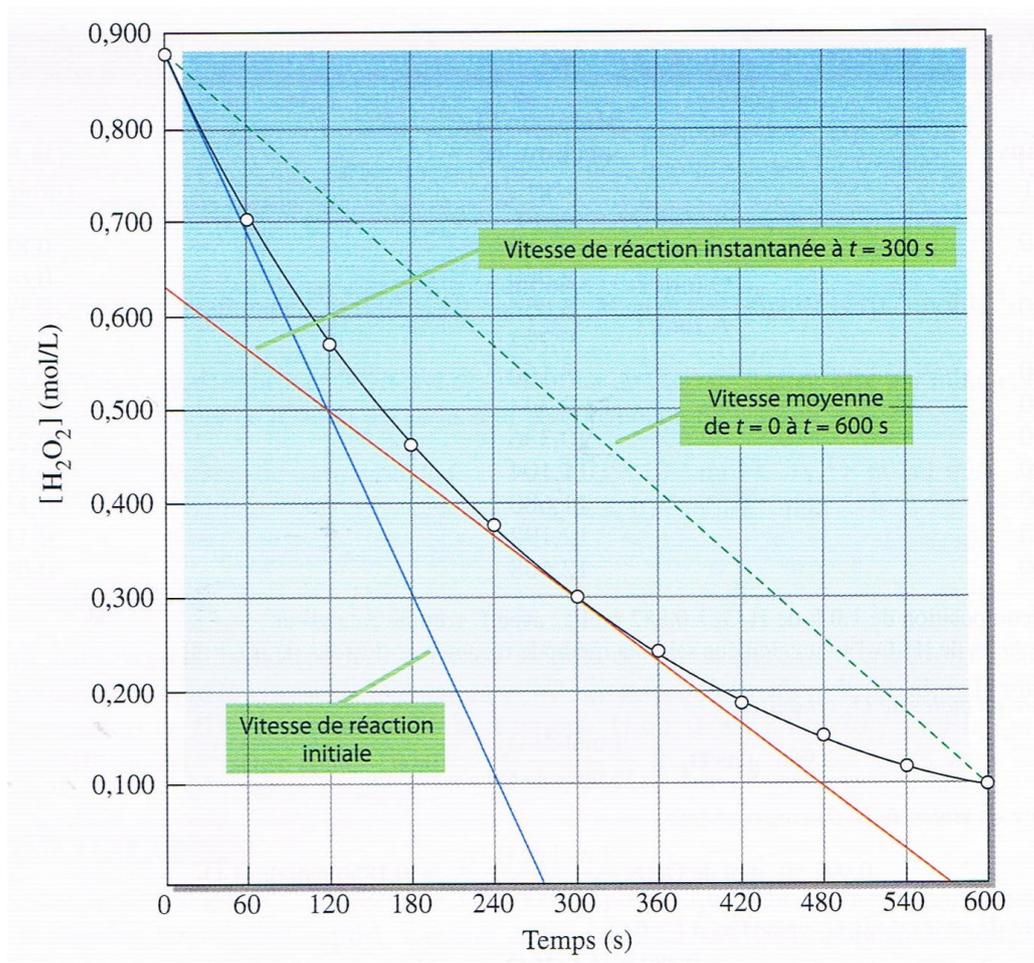
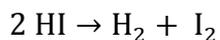


Figure VII.10 : Données cinétiques de la réaction

VII.4 Molécularité

Elle correspond au nombre d'entités qui participent effectivement à la réaction cinétique. Elle est indiquée par l'équation stœchiométrique.

Exemple



Dans cette exemple de synthèse de HI , ces entités sont H_2 et I_2 . La molécularité est donc égale à 2, c'est aussi la valeur de l'ordre global dans ce cas.

VII.5 Facteurs affectant la vitesse d'une transformation

Ce sont essentiellement :

- Les concentrations des différents réactifs
- La température. L'effet est très important, la vitesse est souvent multipliée par 2 ou 3 pour une augmentation de température de 10°C .

- L'intensité de la radiation lumineuse si la réaction est photosensible.
- La taille des particules de solide, celle-ci conditionnant la surface active proposée aux autres réactifs
- La polarité des solvants, pour les réactions en solution mettant en jeu des ions.
- La présence d'un catalyseur ou inhibiteur, des corps n'intervenant pas dans le bilan de la réaction. Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction mais que l'on récupère inchangé à la fin de la réaction. Les inhibiteurs diminuent la vitesse.

VII.6 Influence de la température

VII.6.1 Constante de vitesse

Dans l'expression de vitesse :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

k est indépendant des concentrations et du temps

k dépend de la réaction étudiée et de la température

L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction.

VII.6.2 Loi d'Arrhenius

Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température. La dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température se trouve dans l'expression de k selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

E_a : Energie d'activation de la réaction en kJmol^{-1}

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J/mol K}$)

A : Constante, le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius est proportionnel à la fréquence des chocs entre les molécules d'où le nom de facteur de fréquence qu'on lui donne également.

T : Température (K)

L'énergie d'activation (E_a), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. Autrement dit, c'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

Exemple

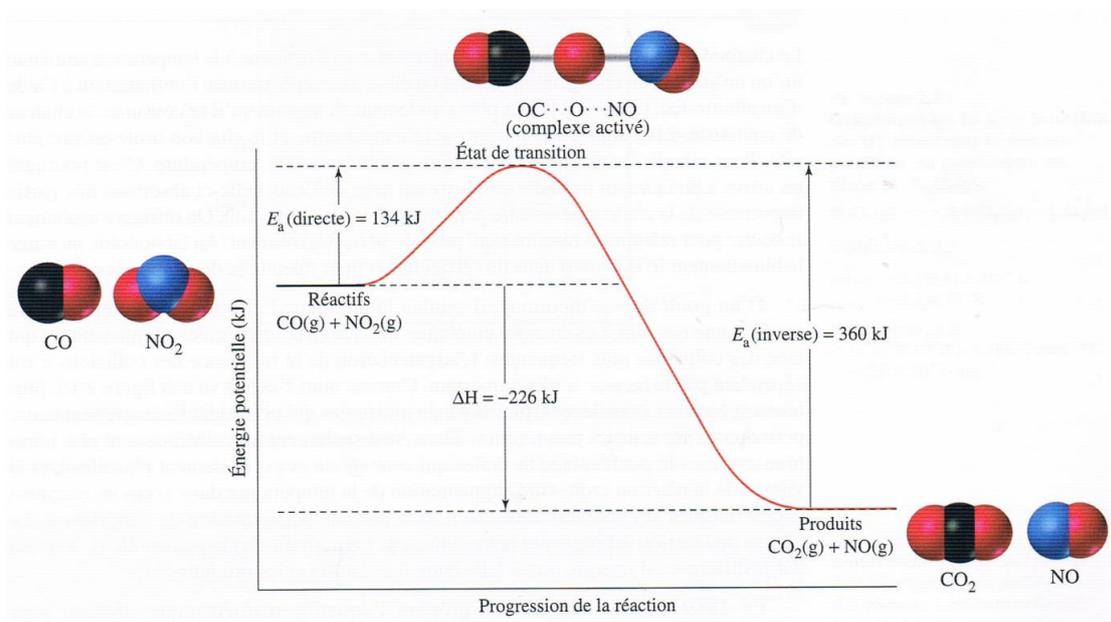
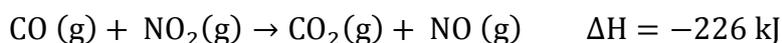


Figure VII.11 : Profil réactionnel

La figure VII.11 illustre une autre façon de concevoir la réaction. Cette représentation, appelée profil réactionnel, montre l'énergie potentielle en fonction d'un paramètre appelé progression de la réaction. Il faut voir la progression d'une réaction comme représentant son degré d'avancement. En d'autres termes, la réaction commence à gauche avec les réactifs, passe par un état de transition et se termine à droite avec les produits.

La figure représente un profil réactionnel à des températures supérieures à 600 K, de la réaction suivante.



La différence d'énergie potentielle entre les produits et les réactifs est ΔH pour cette réaction exothermique. Une barrière d'énergie sépare les produits des réactifs, et les molécules de réactifs doivent être pourvues d'une énergie suffisante pour surmonter cette barrière et donner naissance à une réaction. Dans le théorie de l'état de transition, l'énergie d'activation (E_a) est la différence entre l'énergie potentielle au sommet de la barrière (à l'état de transition) et l'énergie potentielle des réactifs. La valeur de E_a signifie que les collisions de 1 mol de molécules CO et de 1 mol de molécules NO₂ doivent posséder une énergie de 134 kJ pour former 1 mol du complexe activé. Le complexe activé se dissocie alors en molécules de produits.

La figure décrit également la réaction inverse, dans laquelle CO_2 et NO réagissent pour former CO et NO_2 . L'énergie d'activation de la réaction inverse, E_a (inverse) = 360 kJ, est plus grande que celle de la réaction directe.

En introduisant le logarithme népérien à cette expression, on obtient une autre expression de la loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

On trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient une droite de pente $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ (**Figure VII.12**).

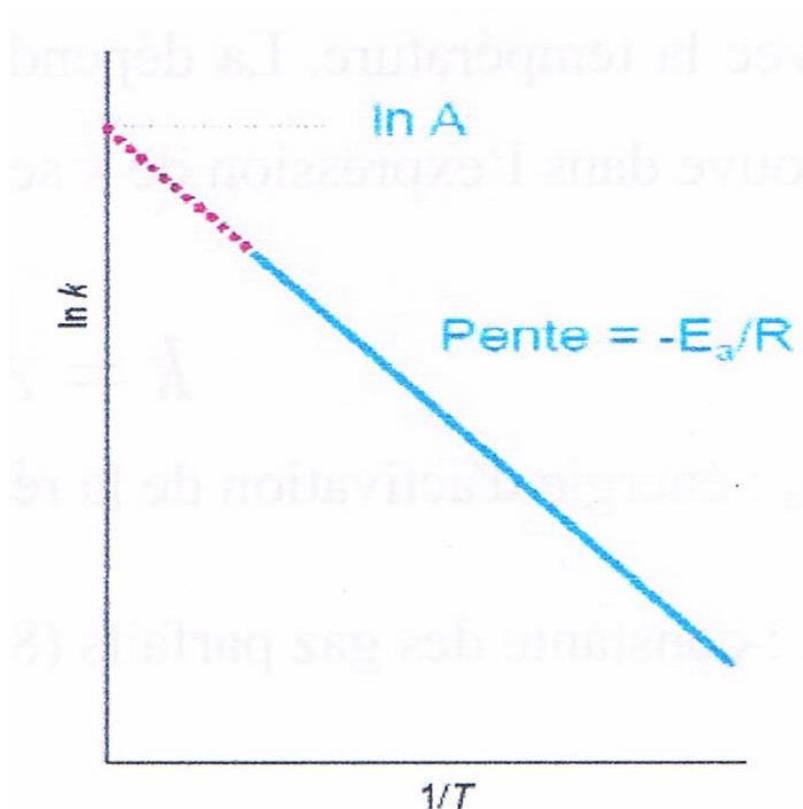


Figure VII.12 : Graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$

Exemple

La décomposition de N_2O_5 en NO_2 et O_2 est une réaction d'ordre 1. Elle est suivie à différentes températures et les constantes de vitesse mesurées sont portées dans le tableau suivant :

T (°C)	25	35	45	55	65
k (s)	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Déterminer les valeurs de E_a et A

1/T (K ⁻¹)	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	310^{-3}
Ln k	-10,30	-8,91	-7,61	-6,51	-5,33

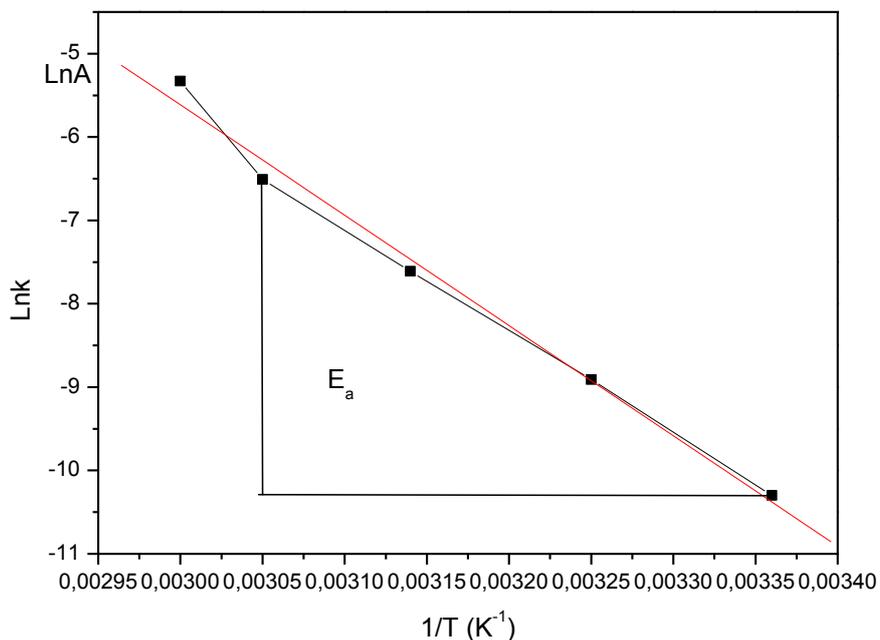


Figure VII.13 : Ln k en fonction (1/T)

$$\text{Ln } A = 34,08851 \Rightarrow A = 6,375 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 1,099 \cdot 10^5 \text{ J/s}$$

VII.7 Méthodes expérimentales

La détermination des vitesses de réaction s'effectue en mesurant l'évolution de la concentration d'une ou de plusieurs espèces chimiques en fonction du temps. Les procédés analytiques permettant la mesure des concentrations sont divisés en deux grandes catégories : les procédés physiques et les procédés chimiques.

Une caractéristique essentielle et commune aux méthodes employées est qu'elles doivent être rapides comparée à la vitesse de la réaction suivie. D'autre part, comme nous le

verrons plus loin la vitesse d'une réaction chimique dépendant fréquemment de la température, il est essentiel d'effectuer les mesures cinétiques à une température fixe ; cette contrainte sur la température est d'autant plus importante pour la précision de la mesure que la grandeur physique suivie dépend elle-même de la température (par exemple en conductimétrie) et que la réaction chimique elle-même produit des effets thermiques sur le milieu.

VII.7.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique

VII.7.1.1 Méthodes physiques

Les méthodes physiques d'analyse correspondent à l'observation d'une propriété physique du mélange réactionnel qui varie au cours de la réaction. Théoriquement toute propriété observable du système étudié qui dépend de sa composition peut être utilisée pour déterminer la vitesse d'une réaction. En pratique les variables physiques les plus employées sont :

1. les mesures de pression (manométrie) ;
2. les mesures de volume (dilatométrie) ;
3. les mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie) ;
4. les mesures optiques (spectrophotométrie, réfractométrie).

VII.7.1.2 Méthodes chimiques

L'analyse chimique correspond à une détermination directe de la concentration de l'espèce au moyen d'une technique volumétrique ou gravimétrique. L'intérêt des méthodes chimiques est qu'elles permettent d'atteindre une valeur absolue de la concentration. Les méthodes chimiques de détermination de la concentration sont par exemple :

1. les dosages acido-basiques ;
2. les dosages d'oxydo-réduction ;
3. les dosages par complexation ;
4. les dosages par précipitation.

Réaction d'ordre simple

Les mesures expérimentales de vitesse ont permis d'énoncer la loi de vitesse, laquelle s'exprime à l'aide d'une constante de vitesse et des concentrations des réactifs. Cette dépendance des concentrations sur la vitesse permet d'établir l'ordre de la réaction. Une réaction est d'ordre zéro si sa vitesse est indépendante de la concentration, d'ordre un si sa vitesse dépend de la concentration d'un réactif élevé à la puissance un, et d'ordre deux si la somme des exposants des concentrations apparaissant dans la relation de vitesse donne deux.

VIII.1 Loi de vitesse

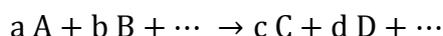
VIII.2 Ordre de la réaction

VIII.3 Dégénérescence d'ordre

VIII.4 Détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple

VIII.1 Loi de vitesse

La loi de vitesse (ou équation de vitesse) d'une réaction chimique exprime la vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs.



Les points de suspension indiquent qu'il peut y avoir réactifs et d'autres produits non indiqués. Nous pouvons exprimer la vitesse de réaction générale en fonction de la vitesse de disparition des réactifs.

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{t} = \dots$$

La loi de vitesse de cette réaction est :

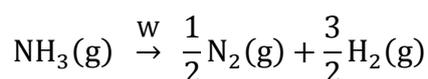
$$\text{vitesse} = k[A]^m[B]^n$$

Dans la loi de vitesse, $[A]$, $[B]$, ... sont les concentrations molaires volumiques des réactifs à un moment donné. Les exposants m , n , ... sont généralement de petits nombre entiers positifs (0, 1, 2), mais ils peuvent aussi prendre des valeurs négatives et quelquefois, fractionnaires.

VIII.2 Ordre de la réaction

VIII.2.1 Réaction d'ordre zéro

Que les vitesses de certaines réactions soient indépendantes des concentrations des réactifs peut sembler étrange. Cependant, des facteurs autres que les concentrations de réactifs agissent parfois sur la vitesse à laquelle ces derniers entrent en réaction. Par exemple, dans une réaction qui nécessite l'absorption de lumière, l'intensité de cette dernière détermine la vitesse de la réaction. Dans une réaction à catalyse de surface (**Figure VIII.1**), la surface disponible détermine la vitesse de réaction. Même si la concentration du réactif diffère en a et en b , la vitesse de réaction est la même, parce la surface du catalyseur est saturée. La réaction par laquelle l'ammoniac, NH_3 (g), se décompose sur une surface de tungstène (W) est d'ordre zéro.



Parmi les réactions d'ordre zéro connues, un grand nombre se déroulent sur des surfaces métalliques. C'est le cas, par exemple, de la décomposition de l'oxyde nitreux (N_2O) en azote et en oxygène en présence de platine :

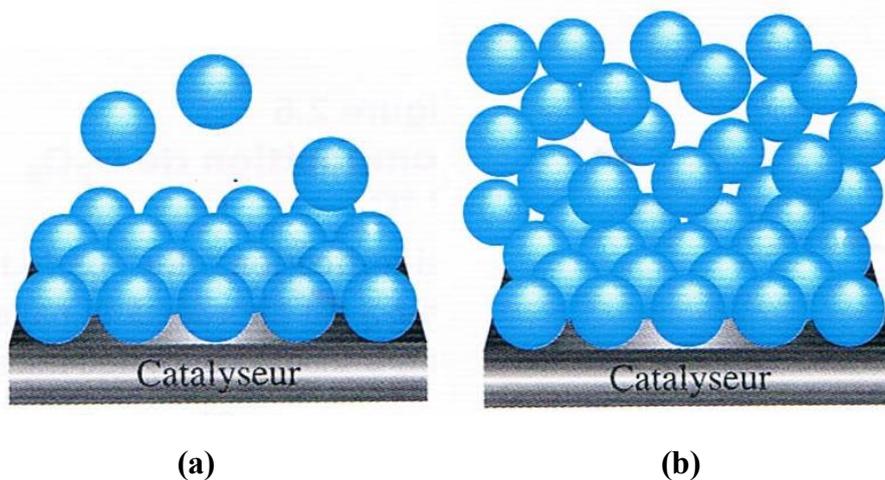
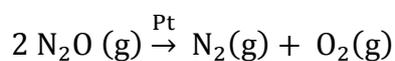


Figure VIII.1 : Catalyse de surface



Les réactions d'ordre zéro sont rares ; il s'agit souvent de réactions hétérogènes dont la vitesse est limitée par la surface de contact entre phase.

La décomposition de la phosphine (PH_3) en phosphore et dihydrogène à haute température sur fil de tungstène est un exemple de réaction d'ordre zéro.



Pour une réaction d'ordre zéro



La loi de vitesse est de type :

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \Rightarrow -d[\text{A}] = k dt \Rightarrow \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} d[\text{A}] = -k \int_0^t dt \Rightarrow [\text{A}]_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} = -k t \Rightarrow [\text{A}]_t - [\text{A}]_0 = -k t$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{A}]_t = -k t + [\text{A}]_0} \quad (1)$$

Une réaction d'ordre zéro est donc une réaction dont la vitesse est constante, c'est -à-dire indépendante de la concentration initiale du réactif. Elle décroît linéairement jusqu'à atteindre une valeur nulle (**Figure VIII.2**).

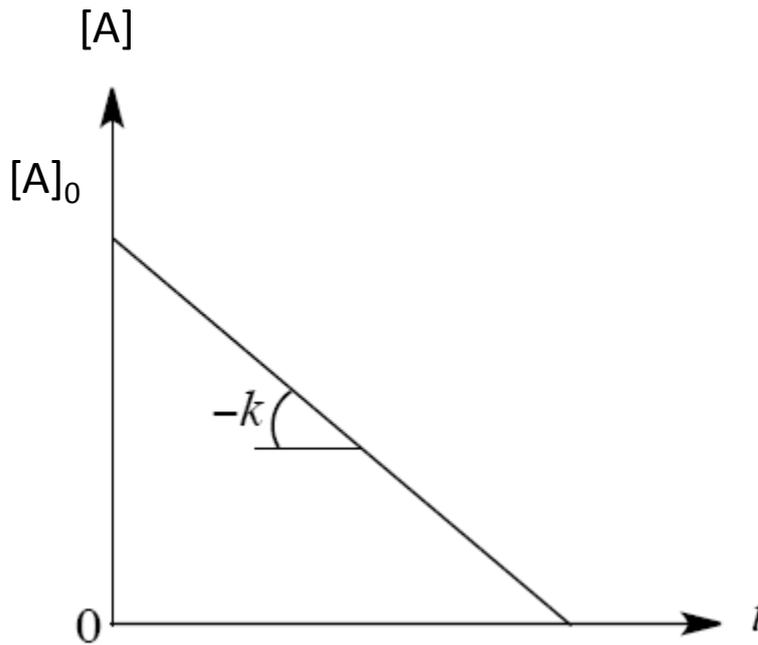
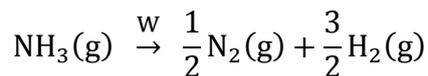


Figure VIII.2 : Tracé $[A] = f(t)$

En remplaçant $[A]_t$ par $\frac{[A]_0}{2}$ dans l'équation (1), on obtient la formule qui permet de déterminer la demi-vie d'une réaction d'ordre zéro :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (2)$$

Exemple



Dans la figure VIII.3, la concentration de $\text{NH}_3(\text{g})$ est représentée en fonction du temps pour donner deux concentrations initiales différentes : $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (droite bleue) et $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (droite rouge). Les deux expériences ont été réalisées à 1100°C . On peut observer que :

La concentration en fonction du temps pour les deux expériences est une droite de pente négative. Les deux droites bleue et rouge sont parallèles. Elles ont la même pente : $-3,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

$$v = k = -(-3,4)10^{-6} \Rightarrow k = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L s}$$

Le temps de demi-vie dans les deux expériences n'est pas le même parce qu'elle est directement proportionnelle à la concentration initiale. Dans la figure VIII.3, on remarque le

temps de demi-vie qui est de 147 s quand $[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et la valeur double (elle atteint en effet 294 s) quand $[\text{NH}_3]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

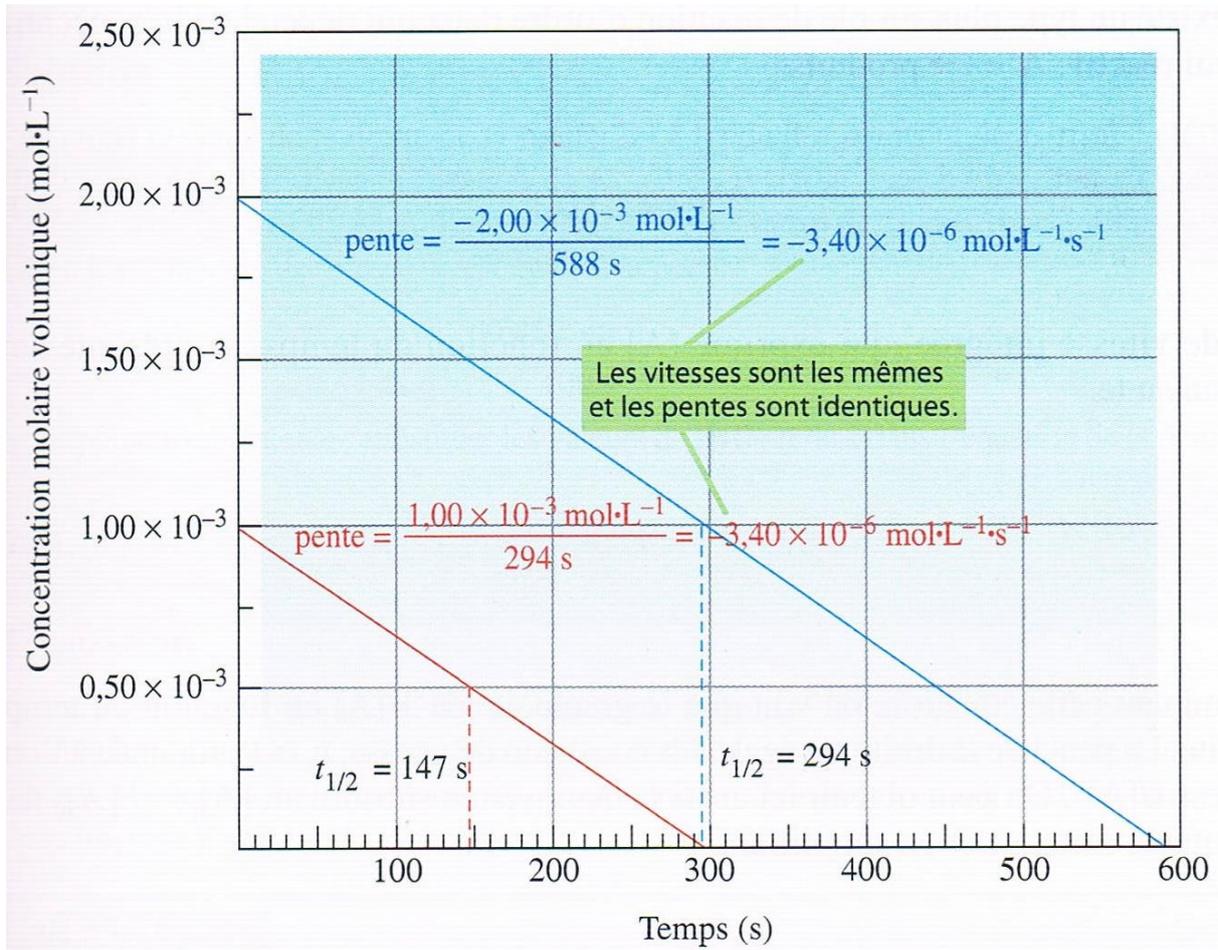
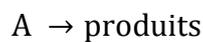


Figure VIII.3 : Décomposition de l'ammoniac sur une surface de tungstène

VIII.2.2 Réaction d'ordre un

Une réaction d'ordre un est une réaction dont la vitesse dépend de la concentration du réactif élevée à la puissance 1. Dans une réaction d'ordre un du type :



La loi de vitesse est de type :

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

D'après la loi de vitesse, on sait que :

$$v = k[A] \Rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \Rightarrow k = -\frac{\Delta[A]}{[A]} \times \frac{1}{\Delta t}$$

Chapitre VIII : Réaction d'ordre simple

Puisque les unités de $\Delta[A]$ et de $[A]$ sont mol/L et que celle de Δt est s, les unités de k sont :

$$\frac{\text{mol/L}}{(\text{mol/L}) \text{ s}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$$

(on ne tient pas compte du signe négatif quand on détermine les unités.)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \Rightarrow - \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \Rightarrow \text{Ln}[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k t \Big|_0^t \Rightarrow \text{Ln}[A]_t - \text{Ln}[A]_0 = -k t$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Ln}[A]_t = -k t + \text{Ln}[A]_0} \quad (3)$$

L'équation (3) a la forme de l'équation $y = m x + b$, où m est la pente de la droite qui représente l'équation :

$$\text{Ln}[A]_t = (-k) (t) + \text{Ln}[A]_0$$

$\updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow$
 $y = m x + b$

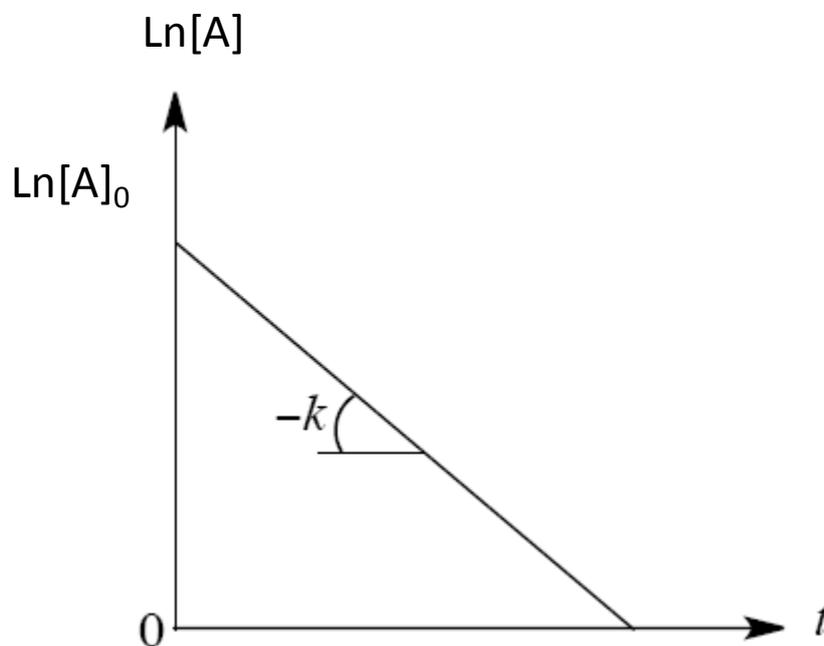


Figure VIII.4 : Tracé $\text{Ln}[A] = f(t)$

Temps de demi-vie

La demi-vie d'une réaction ($t_{1/2}$) est le temps requis pour que la concentration initiale d'un réactif diminue à moitié. L'expression de $t_{1/2}$ pour une réaction d'ordre un s'obtient de la manière suivante. Selon l'équation 3 :

$$t = \frac{1}{k} \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad (a)$$

Selon la définition $t = t_{1/2}$ et $[A]_t$ par $\frac{[A]_0}{2}$ l'équation (a) devient :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

Ou

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \text{Ln} 2 \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{0,693}{k}} \quad (4)$$

L'équation 4 indique que la demi-vie d'une réaction est indépendante de la concentration initiale du réactif. Ainsi, il faut le même temps à la concentration du réactif pour passer de 1 mol/L à 0,5 mol /L qu'il lui faut pour passer de 0,1 à 0,05 mol/L (**Figure VIII.5**).

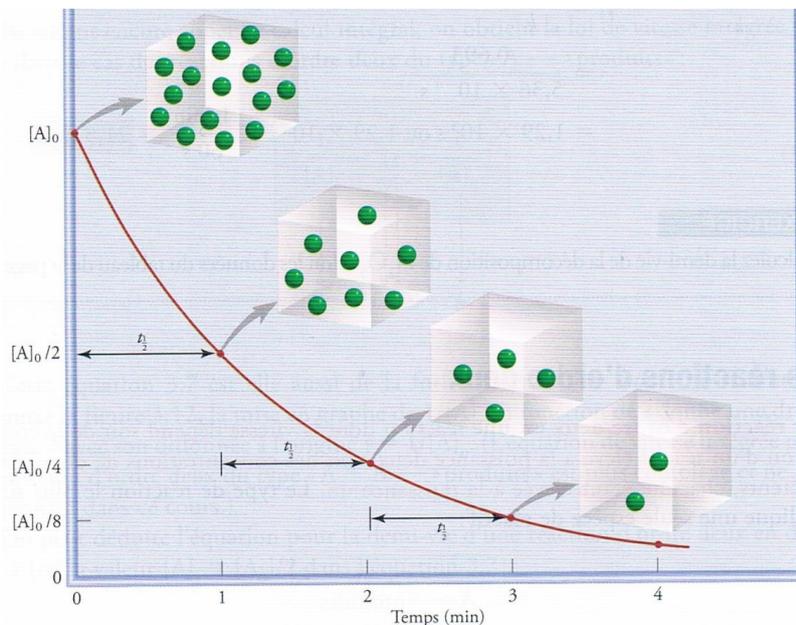


Figure VIII.5 : $[A] = f(t)$

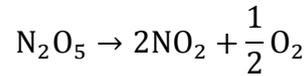
Remarque

Chapitre VIII : Réaction d'ordre simple

La loi de désintégration nucléaire suit une cinétique de premier ordre : $v = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$

Exemple

La réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse, est suivie en mesurant la concentration de pentaoxyde de diazote en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :



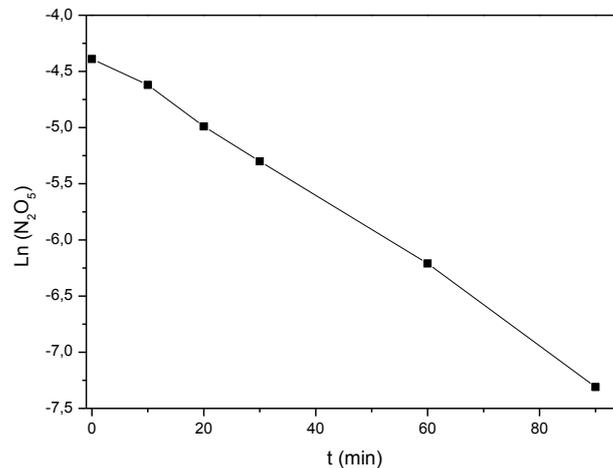
Temps (min)	0	10	20	30	60	90
$10^2[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Vérifier que la réaction est bien du premier ordre par rapport au pentaoxyde d'azote et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Correction

Le tracé de $\text{Ln} [\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$ est une droite, la réaction est d'ordre un

Temps (min)	0	10	20	30	60	90
$\text{Ln} [\text{N}_2\text{O}_5]$	-4,39	-4,62	-4,99	-5,30	-6,21	-7,13



Constante de vitesse

$$\text{tg } \alpha = \frac{-7,5 - (-4,39)}{90 - 0} \Rightarrow \boxed{k = -3,46 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}$$

VIII.2.3 Réaction d'ordre deux

Chapitre VIII : Réaction d'ordre simple

Une réaction d'ordre deux est une réaction dont la vitesse dépend soit de la concentration d'un réactif élevée à la puissance deux, soit des concentrations de deux réactifs différents, chacune étant élevée à la puissance un.

Cas n°1 : ordre deux avec un seul réactif intervenant dans la loi de vitesse.



La loi de vitesse est du type :

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

D'après la loi de vitesse, on sait que :

$$v = k[A]^2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad (5)$$

L'équation (5) a la forme de l'équation $y = mx + b$, où m est la pente de la droite qui représente l'équation :

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$
$$y = mx + b$$

Selon la définition $t = t_{1/2}$ et $[A]_t$ par $\frac{[A]_0}{2}$ l'équation (5) devient : $\frac{1}{[A]_{0/2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}}$$

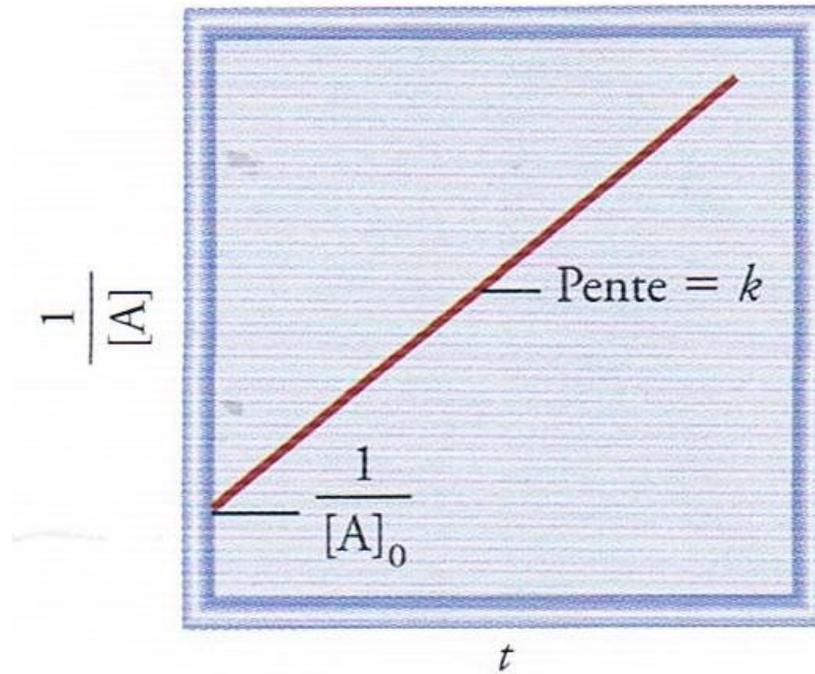


Figure VIII.6 : $1/[A] = f(t)$

Cas n°2 : Ordre deux avec deux réactifs



Considérons en premier lieu le cas général avec $[A]_0 \neq [B]_0$, en utilisant x , l'avancement volumique, on a :

Initialement	$[A]_0$	$[B]_0$
A tout instant	$[A]_0 - x$	$[B]_0 - x$

Ce qui conduit à l'équation : $\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x)([B]_0 - x)$. Le rapport se décompose en éléments simples :

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right]$$

L'équation différentielle issue de l'équation d'une réaction d'ordre deux est :

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \left[\frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right] = k dt$$

L'intégration de cette équation différentielle entre $(t = 0, x = 0)$ et (t, x) donne :

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \text{Ln} \left[\frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)} \right] = k t$$

En traçant $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \text{Ln} \left[\frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)} \right]$ en fonction de t, l'obtention d'une droite est compatible avec une réaction d'ordre un par rapport à A et d'ordre un par rapport à B. le coefficient directeur de cette droite est égal à la constante de vitesse.

Les bornes de l'intégral sont :

$$\text{A } t = 0 \Rightarrow x = 0$$

$$\text{A } t = t \Rightarrow x' = x$$

On peut écrire également :

$$\text{Ln} \left[\frac{[A]}{[B]} \right] = ([A]_0 - [B]_0) k t + \text{Ln} \left[\frac{[A]_0}{[B]_0} \right]$$

En remplaçant le premier membre de l'équation par G on aura $G = k(t)$:

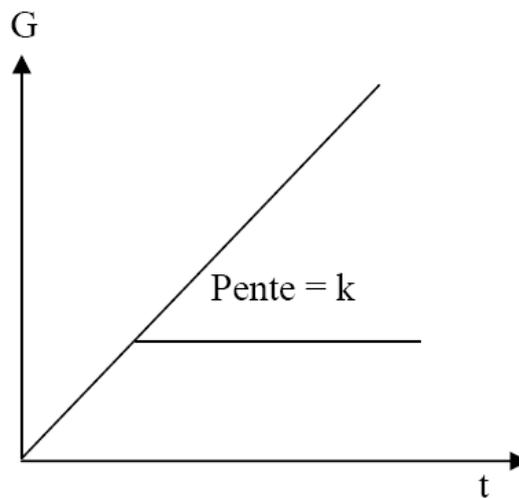


Figure VIII.7 : $G = k(t)$

Remarque

✓ Si $[A]_0 = [B]_0$ (les concentrations initiales sont égales)

$A = [A]_0 - x$ et $B = [B]_0 - x$ / x est le même $\Rightarrow [A] = [B]$ et par conséquent le deuxième cas tend vers le premier cas.

Chapitre VIII : Réaction d'ordre simple

- ✓ Dans le deuxième cas il est difficile de calculer le $t_{1/2}$, ce dernier ne peut être défini que par rapport à un seul réactif qui se trouve en faible quantité par rapport à l'autre.

$[A] \gg [B]$, la réaction cesse quand B est entièrement consommé. B représente le réactif limitant.

$$A = [A]_0 = \text{ste}$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A][B] = k'[B]$$

Exemple

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :

Temps (s)	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
[NOBr]mol/L	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112

suit la loi de vitesse $v = k [\text{NOBr}]^2$

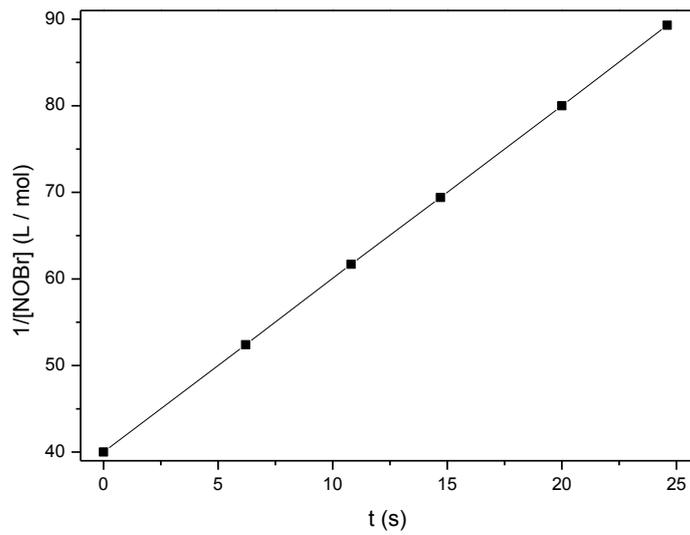
Vérifier que la réaction est bien du deuxième ordre par rapport au bromure de nitrosyle et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Correction

Pour vérifier que la disparition d'une espèce chimique au cours du temps suit une loi de vitesse du deuxième ordre, on porte $1/[\text{NOBr}]$ en fonction du temps et on examine l'aspect du graphe. Dans le cas présent, les valeurs du tableau conduisent à :

Temps (s)	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
$1/[\text{NOBr}]$ L / mol	40,0	52,4	61,7	69,4	80,0	89,3

Le tracé $1/[\text{NOBr}] = f(t)$ donne bien une droite

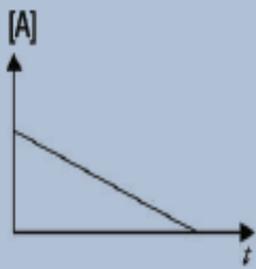
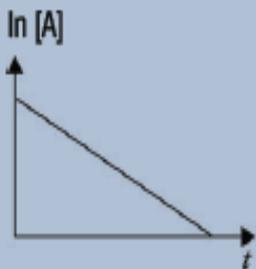
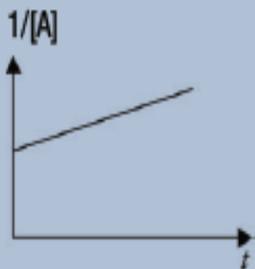


Constante de vitesse

$$\text{tg } \alpha = \frac{89,3 - (40)}{24,6 - 0} \Rightarrow \boxed{k = 2,0 \text{ L/mol s}}$$

Le tableau VIII.1 résume les cinétiques d'ordres zéro, un et deux pour une réaction du type « A → produits », tout en faisant le lien avec le calcul différentiel et le calcul intégral.

Tableau VIII.1 : Résumé des cinétiques des réactions d'ordres zéro, un et deux pour une réaction du type $A \rightarrow$ produits

	Ordre		
	0	1	2
Loi de vitesse différentielle	$\frac{-d[A]}{dt} = k$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$
Séparation des variables	$-d[A] = kdt$	$\frac{-d[A]}{[A]} = kdt$	$\frac{-d[A]}{[A]^2} = kdt$
Intégration	$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -d[A] = k \int_{t_0}^t dt$ $-[A]_t + [A]_0 = kt$	$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{-d[A]}{[A]} = k \int_{t_0}^t dt$ $-\ln [A]_t + \ln [A]_0 = kt$	$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{-d[A]}{[A]^2} = k \int_{t_0}^t dt$ $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
Loi de vitesse intégrée sous la forme linéaire $y = mx + b$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
Sous forme de graphe	$[A] \propto t$	$\ln [A] \propto t$	$\frac{1}{[A]} \propto t$
Droite obtenue			
Constante de vitesse k	pente = $-k$	pente = $-k$	pente = k
Concentration initiale	ordonnée à l'origine = $[A]_0$	ordonnée à l'origine = $\ln [A]_0$	ordonnée à l'origine = $1/[A]_0$
Temps de demi-vie, $t_{\frac{1}{2}}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{0,693}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
Unités de k	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

VIII.2.4 Réaction d'ordre n

A → Produits

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$$

Après intégration on obtient :

$$\frac{1}{1-n} ([A]_0^{1-n} - [A]^{1-n}) = k t$$

On peut également calculer le $t_{1/2}$:

$$\frac{1}{1-n} \left([A]_0^{1-n} - \left(\frac{[A]_0}{2} \right)^{1-n} \right) = k t_{1/2}$$

$$\frac{1}{1-n} [A]_0^{1-n} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{1-n} \right) = k t_{1/2}$$

$$[A]_0^{1-n} (1-n)^{-1} (2^{1-n} - 1)(2^{n-1}) = k t_{1/2}$$

$$[A]_0^{1-n} \text{ste} = k t_{1/2}$$

VIII.3 Dégénérescence d'ordre

Soit : A + B → Produits

$$V = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$n = \alpha + \beta$$

n est l'ordre global et réel

Si [B] = [B]₀ = ste

$$V = k [A]^\alpha [B]_0^\beta$$

$$\text{Donc } k' = k [B]_0^\beta$$

$$V = k' [A]^\alpha$$

α devient l'ordre global et non plus α + β alors n' = α est considéré comme ordre apparent.

On dit que l'ordre global n est dégénéré. Alors comment arriver à cette dégénérescence ?

VIII.3.1 Un milieu Tampon

Exemple



$$V = k [\text{H}_2\text{O}_2]^1 [\text{Br}^-]^1 [\text{H}^+]^1 \text{ donc } n = 3$$

Si le pH est maintenu constant c'est-à-dire $[\text{H}^+] = \text{ste}$ on a :

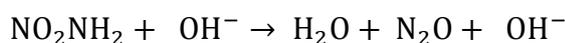
$V = k' [\text{H}_2\text{O}_2]^1 [\text{Br}^-]^1$ d'où $n' = 2$ ainsi la réaction qui est d'ordre 3 se comporte comme une réaction d'ordre 2.

En conclusion l'effet tampon conduit à une dégénérescence de l'ordre.

VIII.3.2 Utilisation d'un catalyseur

Un des réactifs est régénéré au cours de la réaction chimique et sa concentration ne varie pas : c'est le cas d'un catalyseur.

Exemple



$$V = k [\text{NO}_2\text{NH}_2]^1 [\text{OH}^-]^1$$

Puisque $[\text{OH}^-]$ est constante, on a : $V = k' [\text{NO}_2\text{NH}_2]^1$

La réaction est en réalité d'ordre 2 mais la cinétique obéit aux lois des réactions d'ordre 1.

VIII.3.3 Utilisation d'un réactif en excès par rapport à l'autre

Soit : $A + B \rightarrow \text{Produits}$

$$V = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$n = \alpha + \beta$; n c'est l'ordre global et réel

$$[B]_0 \gg [A]_0$$

$$[A] = [A]_0 - a x; [A]_0 > a x$$

$$[B] = [B]_0 - b x; [B]_0 > b x$$

En revanche : $a x \cong b x$

$$[B]_0 \gg [A]_0 > a x \cong b x \rightarrow [B]_0 \gg b x \rightarrow [B] \cong [B]_0$$

$$V = k [A]^\alpha [B]^\beta \rightarrow V = k' [A]^\alpha$$

Par conséquent la réaction obéit à une réaction d'ordre faible quantité est dit réactif limitant.

VIII.3.4 Un réactif est reformé au cours de la réaction

Si un réactif est reformé au cours de la réaction, il est donc à la fois réactif et produit. En général on ne le fait pas figurer dans l'équation bilan.

VIII.4 Détermination de l'ordre global et des ordres partiels pour une réaction simple

L'ordre d'une réaction étant une grandeur essentiellement expérimentale, sa détermination est basée sur l'étude de résultats :

- Concentrations de réactifs ou de produits au cours du temps ;
- Evolution du temps de demi-réaction ;
- Mesures de vitesses initiales

VIII.4.1 Etude du temps de demi-réactions

Cette méthode ne peut être appliquée qu'aux réactions ne comportant qu'un seul réactif ou réactif accompagné de réactifs en excès (le réactif est alors limitant).

Dans le cas général d'une réaction d'ordre n pour un réactif limitant de concentration initiale a_0 ($n \neq 0$), le temps de demi-réaction est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka_0^{n-1}}, \text{ soit } t_{1/2} = \frac{C}{a_0^{n-1}} \text{ avec } C = \text{ste}$$

A retenir

n	$t_{1/2}$ est :
0	Proportionnel à a_0
1	Indépendant de a_0
2	Inversement proportionnel à a_0

VIII.4.2 Méthode différentielle

Elle est fondée sur le fait que la vitesse d'une réaction d'ordre α_1 par rapport au réactif R_1 est proportionnelle à $[R_1]^{\alpha_1}$.

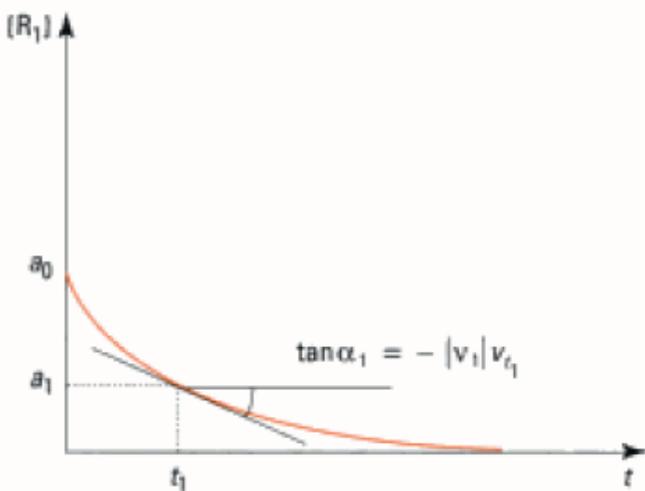


Figure VIII.8 : $[R_1] = f(t)$

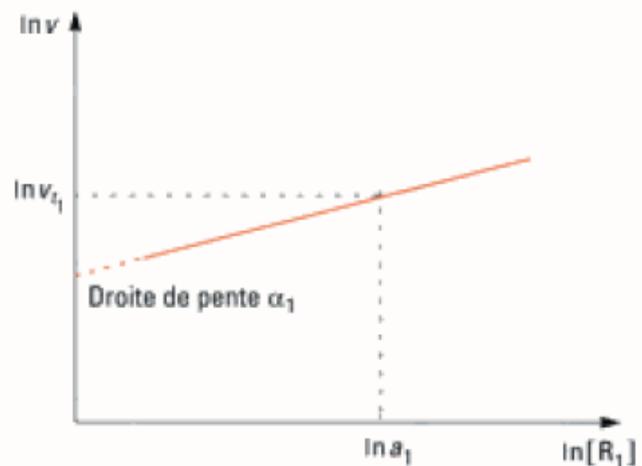


Figure VIII.9 : $\ln[v] = \ln[R_1]$

Principe de la méthode différentielle

La connaissance de la variation de $[R_1]$ en fonction du temps (**Figure VIII.8**) permet de mesurer la vitesse de disparition v du réactif $[R_1]$.

Or $V = k [R_1]^{\alpha_1}$

Soit $\text{Ln} v = \alpha_1 \text{Ln}[R_1] + C$

La droite $\text{ln } v$ en fonction $\text{Ln}[R_1]$ (**Figure VIII.9**) a une pente égale à α_1 .

La méthode différentielle permet de trouver l'ordre d'une réaction lorsque celui-ci est inconnu.

VIII.4.3 Méthode intégrale

Cette méthode est utilisable pour une réaction chimique réalisée en réacteur fermé :
Avec un seul réactif dont les concentrations varie de manière significative

Avec deux réactifs dont la concentration initiales sont en relation simple (par exemple : proportionnelles aux nombres stœchiométriques).

Principe de la méthode intégrale

On postule un ordre (en général simple) pour la vitesse de réaction, puis on intègre la loi de vitesse et on porte la fonction R_1 obtenue en fonction du temps :

Ordre postulé	On porte en fonction du temps
0	$[R_1]$
1	$\text{Ln}[R_1]$
2	$1/[R_1]$

L'alignement des points obtenus confirme l'hypothèse faite au sujet de l'ordre.

La méthode intégrale permet de vérifier un ordre.

Références bibliographiques

- [1] Burrows, Holman, Parsons, Pilling, Price
Chimie³ Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique
Edition de boeck
- [2] Mcquarrie, Rock
Chimie générale
Edition de boeck supérieur
- [3] Atkins, Jones, Laverman
Principe de chimie
Edition de boeck supérieur
- [4] J.W. Hill, H.R.Petrucci, T.W.McCreary, S.S.Perry
Chimie générale
Edition ERPI
- [5] E.Flamand, J.L. Allard
Chimie générale
Edition Modulo en ligne
- [6] Kotz, Treichel
Chimie générale
Edition de boeck
- [7] R.Chang, L.Papillon
Chimie fondamentale
Edition Chenlière/McGraw-Hill
- [8] Rouibah-Messaoudene Karima
Cours de thermodynamique (Chimie II)
Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, 2017
- [9] Chabane Mustapha
Notions fondamentales en thermodynamique
Centre Universitaire Salhi Ahmed de Naama, 2016
- [10] Beriache M'hamed
Thermodynamique appliquée
Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2013
- [11] Oudrane Abdellatif
Notions de base en thermodynamique
Université Ahmed Draia Adrar, 2019
- [12] Y.Lauffenburger

- Introduction à la thermodynamique chimique.
Edition Office des Publications Universitaires, 1983
- [13]** Z.Sekkal
Introduction à la thermodynamique chimique.
Edition Office des Publications Universitaires, 1983
- [14]** P.L. Fabre
Thermodynamique et cinétique chimique.
Edition Ellipeses, 1998
- [15]** J.L. Queyrel et J.Mesplede
Précis de Physique, cours et exercices résolus.
Edition Bréal, 1990
- [16]** Z. Khouba
Cour de thermodynamique 3 ème année LMD

Annexes

A.1 Gaz parfait

A.2 Unités de pression

A.3 Transformation thermodynamique (isotherme, isochore, isobare et adiabatique) pour un système ouvert

A.4 Calcul différentiel

A.5 Calcul intégral

A.1 Gaz parfait

Gaz parfait : $PV = nRT$

P : pression exercée par le gaz (atmosphère (atm), Pascale (Pa), bar (bar) ...).

V : volume occupé (L, m³, ...).

n : nombre de mole (mol).

R : constante universelle

T : température à laquelle se trouve le gaz (°C, Kelvin (K)), $T (K) = T (°C) + 273$

$$PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT}$$

a)- L atm mol⁻¹ K⁻¹

$$R = \frac{PV}{nT} \Rightarrow R = \frac{1 \times 22,4}{1 \times (0 + 273)} \Rightarrow \boxed{R = 0,082 \text{ L atm}(\text{mol K})^{-1}}$$

b)- J mol⁻¹ K⁻¹.

$$R = \frac{\overbrace{1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}^{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \overbrace{22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}^{1 \text{ L} \rightarrow 10^{-3} \text{ m}^3}}{1 \times (0 + 273)} \Rightarrow \boxed{R = 8,32 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}}$$

c)- cal mol⁻¹ K⁻¹

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ cal} \rightarrow 4,18 \text{ J} \\ R \leftarrow 8,32 \text{ J}(\text{mol K})^{-1} \end{array} \right\} \boxed{R = 2 \text{ cal}(\text{mol K})^{-1}}$$

A.2 Unités de pression

$$1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow 1 \text{ Pa} = \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} \Rightarrow \boxed{1 \text{ Pa} = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ atm}}$$

$$1 \text{ Pa} \rightarrow 10^{-5} \text{ bar} \Rightarrow 1 \text{ bar} = \frac{1}{10^{-5}} \Rightarrow \boxed{1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Pa} \rightarrow 10^{-5} \text{ bar} \\ 1 \text{ Pa} \rightarrow 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \end{array} \right\} \Rightarrow 10^{-5} \text{ bar} \rightarrow 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \Rightarrow 1 \text{ bar} = \frac{9,87 \cdot 10^{-6}}{10^{-5}} \Rightarrow \boxed{1 \text{ bar} = 0,987 \text{ atm}}$$

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}}$$

$$1 \text{ atm} \rightarrow 760 \text{ mmHg} \Rightarrow 1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \Rightarrow \boxed{1 \text{ mmHg} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ atm}}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ atm} \rightarrow 760 \text{ mmHg} \\ 1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \text{ bar} \end{array} \right\} 760 \text{ mmHg} \rightarrow 1,013 \text{ bar} \Rightarrow 1 \text{ mmHg} = \frac{1,013}{760} \Rightarrow \boxed{1 \text{ mmHg} = 1,333 \cdot 10^{-3} \text{ bar}}$$

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ bar} = 750,19 \text{ mmHg}}$$

$$1 \text{ mmHg} \rightarrow 133,332 \text{ Pa} \Rightarrow 1 \text{ Pa} = \frac{1}{133,332} \Rightarrow \boxed{1 \text{ Pa} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}}$$

A.3 Transformation thermodynamique (isotherme, isochore, isobare et adiabatique) pour un système ouvert

1 Transformation isotherme

Travail technique

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V \times dP = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{n \times R \times T}{P} \right) dP \Rightarrow W_t = n \times R \times T \int_{(1)}^{(2)} \frac{dP}{P}$$

$$W_t = n \times R \times T \times [\ln(P)]_{P_1}^{P_2} \Rightarrow W_t = n \times R \times T \times [\ln P_2 - \ln P_1]$$

$$W_t = n \times R \times T \times \ln \frac{P_2}{P_1}$$

A **T = ste** PV = ste $\Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$

$$W_t = -n \times R \times T \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

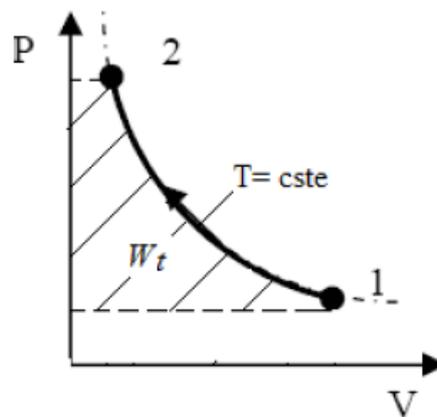


Figure A.1 : Travail technique d'une compression isotherme dans un système ouvert

Quantité de chaleur :

A partir du 1^{er} principe de la thermodynamique pour un système fermé :

$$Q = -W_t + \Delta H_T$$

2 Transformation isobare

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V \times dP = 0$$

Quantité de chaleur :

$$Q = \Delta H_T$$

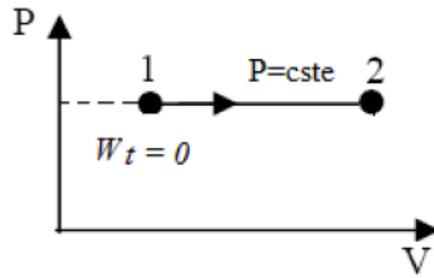


Figure A.2 : Travail technique d'un échauffement isobare dans un système ouvert

3 Transformation isochore

$$W_t = \int_{(1)}^{(2)} V \times dP = V\Delta P$$

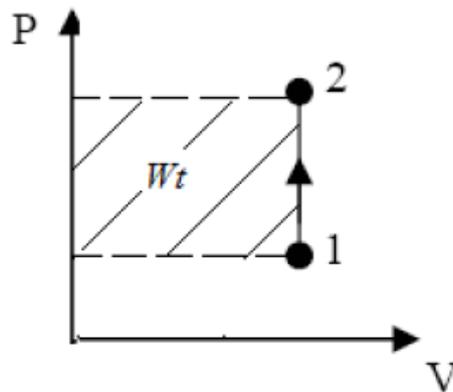


Figure A.3 : Travail technique d'un échauffement isochore dans un système ouvert

Quantité de chaleur :

$$Q = -W_t + \Delta H_T$$

4 Transformation adiabatique

$$PV^\gamma = \text{ste} \Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = \text{ste} \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow VdP = -\gamma PdV \Rightarrow \delta W_t = \gamma \delta W$$

$$\Rightarrow W_t = \gamma W$$

Donc

$$W_t = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 V_1 \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right]$$

$$W_t = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 V_1 \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right]$$

$$W_t = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 V_1 \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$$

Le travail technique peut être calculé à partir du 1^{er} principe de la thermodynamique, tel que :

$$W_t = \Delta H$$

A.4 Calcul différentiel

Les dérivées de plusieurs fonctions sont rassemblées dans le tableau A.1. Les dérivées des autres fonctions sont plus complexes à dériver.

Tableau A.1 : Dérivées

$y = f(x)$	$\frac{d}{dx} f(x)$	Exemple
Constante	0	$\frac{d}{dx}(4) = 0$
x^n	$n x^{n-1}$	$\frac{d}{dx}(x^{-3}) = -3 x^{-4}$
ax^n	$an x^{n-1}$	$\frac{d}{dx}(3x^2) = 3 \times 2x = 6x$
e^{ax}	ae^{ax}	$\frac{d}{dx}(e^{2x}) = 2 e^{2x}$
$e^{f(x)}$	$f'(x)e^{f(x)}$	$\frac{d}{dx}(e^{5x^2+3}) = 10 x e^{5x^2+3}$
$\text{Ln}(f(x))$	$\frac{f'(x)}{f(x)}$	$\frac{d}{dx}(\text{Ln}x) = \frac{1}{x}$
$f(x) \pm g(x)$	$f'(x) \pm g'(x)$	$\frac{d}{dx}(2\text{Ln}(x) + x + 2) = \frac{2}{x} + 1 = \frac{2+x}{x}$
$f(x) \times g(x)$	$[f'(x) \times g(x)] + [g'(x) \times f(x)]$	$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(e^{x^2+1} + x^2 + 1) &= (e^{x^2+1})'(x^2 + 1) + (e^{x^2+1})(x^2 + 1) \\ &= 2x(e^{x^2+1})(x^2 + 1) + 2x(e^{x^2+1}) = 2x(e^{x^2+1})((x^2 + 1) + 1) \\ &= (2x^3 + 4x)(e^{x^2+1}) \end{aligned}$
$\frac{f(x)}{g(x)}$	$\frac{[f'(x) \times g(x)] - [g'(x) \times f(x)]}{(g(x))^2}$	$\begin{aligned} \frac{d}{dx}\left(\frac{\text{Ln}x}{2x+1}\right) &= \frac{(\text{Ln}x)' \times (2x+1) - (2x+1)'(\text{Ln}x)}{(2x+1)^2} \\ &= \frac{\frac{1}{x} \times (2x+1) - 2\text{Ln}x}{(2x+1)^2} = \frac{2 + \frac{1}{x} - 2\text{Ln}x}{(2x+1)^2} \end{aligned}$

A.5 Calcul intégral

L'intégration peut être pensée comme l'inverse de la dérivation. Une intégrale est représentée par le symbole \int . L'intégration est utilisée pour déterminer la valeur d'une variable (par exemple une distance parcourue) lorsque vous connaissez sa vitesse de variation (par exemple sa vitesse).

Si la dérivée de y par rapport x est $\frac{dy}{dx}$, alors l'intégrale de $\frac{dy}{dx}$ par rapport à x est y . Cela peut être transcrit par l'expression

$$\int \frac{dy}{dx} dx = y$$

Les expressions données dans le tableau A.2 sont des formules générales. Si vous connaissez la valeur de la constante, c , l'intégrale est dite définie.

Tableau A.2 : Primitives

$y = f(x)$	$\int f(x) dx$	Exemple
Constante	$ax + c$	$\int 4 dx = 4x + c$
$x^n (n \neq -1)$	$\frac{x^{n+1}}{n+1} + c$	$\int x^2 dx = \frac{x^3}{3} + c$
$a x^n$	$a \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$	$\int 4 x^2 dx = 4 \frac{x^3}{3} + c$
e^x	$e^x + c$	
e^{ax}	$\frac{e^{ax}}{a} + c$	$\int e^{2x} dx = \frac{e^{2x}}{2} + c$
a^x	$\frac{a^x}{\text{Lna}} + c$	
$\frac{f'(x)}{f(x)}$	$\text{Ln}(f(x)) + c$	$\int \frac{x}{x^2 - 4} dx = \int \frac{1}{2} \left(\frac{2x}{x^2 - 4} \right) dx = \frac{1}{2} \text{Ln}(x^2 - 4) + c$
$\frac{f'(x)}{(f(x))^n}$	$-\frac{1}{(n-1)(f(x))^{n-1}} + c$	$\int \frac{1}{(x-1)^n} dx = -\frac{1}{(n-1)(x-1)^{n-1}} + c$
$\frac{f'(x)}{\sqrt{f(x)}}$	$2\sqrt{f(x)} + c$	$\int \frac{3x}{\sqrt{x^2 - 1}} dx = \int \frac{3}{2} \left(\frac{2x}{\sqrt{x^2 - 1}} \right) dx = \frac{3}{2} (2\sqrt{x^2 - 1}) = 3\sqrt{x^2 - 1} + c$
$f'(x)(f(x))^n$	$\frac{1}{n+1} (f(x))^{n+1} + c$	$\int (x^2(x^3 - 1)^5) dx = \int \frac{1}{3} ((3x^2(x^3 - 1)^5)) dx = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{5+1} \right) (x^3 - 1)^6 = \frac{1}{18} (x^3 - 1)^6 + c$
$f'(x)e^{f(x)}$	$e^{f(x)} + c$	$\int \frac{-1}{x^2} e^{\frac{1}{x}} dx = e^{\frac{1}{x}} + c$