

**République Algérienne Démocratique et Populaire, Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Mohammed Boudiaf d'Oran**

FACULTE DE CHIMIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. COURS ET APPLICATIONS.
Destinés aux étudiants de L3 Chimie Physique, Sciences de la Matière et
Chimie Industrielle

REALISE PAR : KHOUBA ZOULIKHA
MAITRE DE CONFERENCES B

PREFACE

L'enseignement de la thermodynamique chimique dans le supérieur et en particulier dans les spécialités de chimie physique, génie des matériaux, génie chimique, génie de l'environnement, etc...doit être fondé sur des bases théoriques solides. Pour cette raison, on fait précéder le cours de thermodynamique chimique par l'enseignement des différents programmes fondamentaux tels que la structure de la matière, la chimie minérale et la chimie analytique ainsi que certaines notions de chimie organique.

L'étudiant dans ses premiers rangs universitaires, apprend tout d'abord le comportement individuel de la particule, dans son état libre, sous forme d'atome, de molécule et d'ion. Ainsi, il se familiarise avec les atomes et leurs différents types de liaisons pour arriver aux structures des molécules et d'ions moléculaires.

Dans une phase plus avancée des études, le comportement de groupe de la matière, sous ses différents états, peut enfin être enseigné. Il s'agit donc de la thermodynamique chimique, qui, bien qu'elle soit une science qui repose sur les grandeurs macroscopiques mesurables, telles que la pression, la température, la masse, le volume, etc...elle reste la science qui a été fondée tout d'abord sur des bases physiques et théoriques développées pendant plus d'un siècle.

Par ailleurs, la compréhension des principes de la thermodynamique chimique, de ses lois et de ses applications a toujours nécessité l'enseignement en parallèle d'autres matières telles que la cinétique chimique, la chimie des surfaces, l'électrochimie et la corrosion.

Le but escompté à travers ce polycopié consiste principalement à l'enseignement des bases théoriques de la thermodynamique chimique, reliées à l'énergétique, et qui sont présentées aux étudiants par un style simplifié et logique leur permettant une compréhension efficace et fructueuse.

Dr. Khouba Zoulikha, MCB

INTRODUCTION

L'objet de la thermodynamique en général consiste en l'étude d'un système et son évolution énergétique. Cette discipline est d'autant plus intéressante que les propriétés grossières de la matière, telles que la température, la pression, le volume et la concentration sont mesurables avec les appareils les plus simples et les plus accessibles. Ces propriétés de la matière dans son ensemble sont appelées les propriétés macroscopiques.

La thermodynamique chimique est divisée en trois parties principales :

a- La thermochimie : c'est la théorie des effets énergétiques des réactions chimiques. Le premier principe de la thermodynamique représente la base théorique de cette partie.

b- Les fonctions thermodynamiques : qui déterminent le sens de l'évolution spontanée d'une réaction et son état d'équilibre. C'est le second principe qui est la base théorique de cette partie.

c- La troisième partie quant à elle, étudie les méthodes de calcul des constantes d'équilibre des réactions et des concentrations des produits à l'état d'équilibre. Les second et troisième principes sont la base théorique de cette partie.

La thermodynamique chimique susceptible par voie théorique de résoudre les problèmes suivants :

a- La détermination des conditions dans lesquelles une réaction chimique sera possible sans aucune influence extérieure.

b- La détermination de la stabilité d'un corps aux conditions données.

c- La détermination des conditions dans lesquelles on peut éliminer les réactions collatérales (inutiles).

d- La détermination de la température et de la pression pour que la réaction se réalise aux conditions optimales.

Il reste par la suite de déterminer par voie expérimentale les conditions favorables pour que la vitesse de la réaction soit suffisante.

INTRODUCTION

Dans ce polycopié, nous avons décrit d'une façon simple et commode les principes de la thermodynamique chimique et ses conséquences, en démarrant tout d'abord par les rappels fondamentaux sur la thermodynamique, puis les méthodes d'utilisation des données thermodynamiques (la thermochimie), les équations de base pour calculer les capacités calorifiques des systèmes homogènes, ainsi que les énoncés historiques du second principe de la thermodynamique.

Nous avons fait par la suite une introduction aux équilibres des phases et aux équilibres chimiques pour mieux comprendre les différentes notions acquises de la thermodynamique chimique. Plusieurs exercices d'application ont été abordés à titre d'exemples, pour renforcer la compréhension des différents concepts et équations mathématiques utilisés, et afin de mieux interpréter les différents phénomènes aussi bien physiques que chimiques.

I-1. Définitions de base

Système : C'est le corps ou l'ensemble des corps susceptibles de se transformer soit par un phénomène physique soit par une réaction chimique. Tout ce qui entoure le système s'appelle milieu extérieur. Tous les systèmes sont divisés en deux types :

- a- Systèmes isolés : n'échangent pas de l'énergie avec le milieu extérieur.
 - b- Systèmes non isolés : peuvent échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Ces systèmes peuvent être ouverts ou fermés.

Chaque système est caractérisé par les propriétés exactement déterminées qui se divisent en deux groupes, propriétés intensives et extensives :

Propriétés intensives : qui ne dépendent pas de la masse du système telles que la pression, la température et la concentration : si on fait la réunion de plusieurs systèmes identiques en équilibre, caractérisés par les paramètres X (P, T, Conc...), on obtient un système en équilibre, caractérisé par ces mêmes paramètres.

Propriétés extensives : qui dépendent de la masse du système telles que la masse, le volume, l'énergie, etc : si on fait la réunion de plusieurs systèmes identiques en équilibre, caractérisés par les paramètres X (m, E, V, ...), on obtient un système en équilibre, caractérisé par les paramètres variables ($m = \Sigma m_i$; $V = \Sigma V_i$; $E = \Sigma E_i$...).

Chaque système est caractérisé par son état : l'état d'un système est décrit par les valeurs qui prennent l'ensemble des variables : fonction d'état.

Fonction d'état : est une fonction dont la variation ne dépend que de l'état initial et l'état final du système quand il évolue (figure I-1).

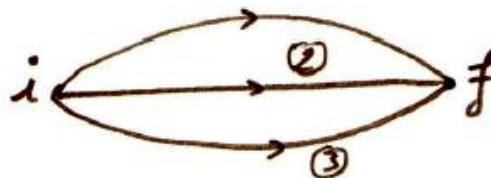


Figure I-1 : Différents chemins d'évolution d'un système.

Quelque soit le chemin suivi (1, 2 ou 3), pour aller de l'état initial i vers l'état final f , ΔV reste constante, donc le volume est une fonction d'état, $\Delta V = V_f - V_i$.

Equation d'état : les fonctions d'état ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par les équations d'état, par exemple :

$PV = RT$: pour une mole d'un gaz parfait (GP).

$(P + a/V^2)(V - b) = RT$: pour une mole d'un gaz réel (GR).

Différentielle totale exacte d'une fonction : de point de vue mathématique, la variation infiniment petite de la fonction d'état est égale à la différentielle totale exacte de cette fonction qui est déterminée par la somme des dérivées partielles des variables correspondantes :

Si $V = f(P, T)$, alors $dV = (\partial V/\partial T)_P dT + (\partial V/\partial P)_T dP$

Une fonction d'état est une différentielle totale exacte.

L'énergie E : est une caractéristique quantitative et qualitative d'interaction et de mouvement de la matière.

L'énergie interne U : est la somme de l'énergie de mouvement et d'interaction de toutes les particules qui composent le système. Elle est constituée donc par l'énergie cinétique des particules et l'énergie potentielle due à l'interaction des particules entre elles et avec les forces extérieures.

Le Travail W et la chaleur Q : tout échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur s'effectue soit sous forme de travail (W), soit sous forme de chaleur (Q), soit sous les deux formes à la fois.

Remarque : le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état car elles dépendent du chemin suivi et par conséquent W et Q séparément ne sont pas différentielles totales exactes.

On a adopté par convention que l'énergie reçue par le système est comptée positivement et celle cédée par le système négativement. Une telle convention est dite

« égoïste ». La figure I-2 montre le sens conventionnel de l'énergie reçue ou cédée par un système donné.

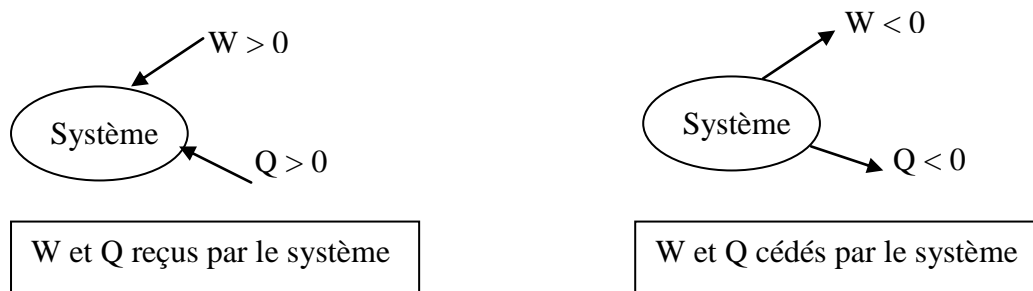


Figure I-2 : Sens conventionnels de l'énergie échangée avec un système.

I-2. Premier principe de la thermodynamique

I-2-1. Définitions

1- Lorsqu'un système subit une série de transformations qui le ramènent à son état initial (cycle de transformations), il y a équivalence entre les formes d'énergie cédées ou reçues par le système et les formes d'énergie cédées ou reçues par le milieu extérieur.

2- Lorsqu'un système subit une suite de transformations qui le ramènent à son état initial, la somme des énergies échangées est nulle.

Soit Q la chaleur reçue par un système ($Q > 0$), ce système effectue vers le milieu extérieur le travail W ($W < 0$). L'équivalence s'écrit : $Q = -W$, donc $Q + W = 0$.

Soit un système qui évolue de l'état initial A vers l'état final B à travers les chemins 1 ou 2 et retourne de l'état final B vers son état initial A par le chemin de retour r , selon la figure ci-dessous (figure I-3).

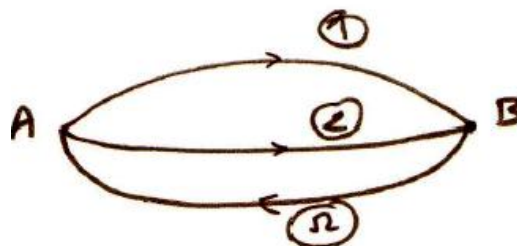


Figure I-3 : Chemins d'évolution d'un système entre les états A et B. 1 et 2 : chemins d'allée et r : chemin de retour.

En appelant W_1 , Q_1 , W_r et Q_r les travaux et les chaleurs échangées, nous pouvons constater que :

$$W_1 + Q_1 + W_r + Q_r = 0 \quad (1)$$

De même :

$$W_2 + Q_2 + W_r + Q_r = 0 \quad (2)$$

Nous concluons que :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 \quad (3)$$

Et en général :

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

Cette somme ($W + Q = \text{Cst}$) exprime la variation d'une grandeur appelée énergie interne :

$$W + Q = \Delta U \quad (4)$$

$$\text{Où } \Delta U = U_B - U_A$$

U : est une fonction thermodynamique caractéristique du système, sa variation ne dépend que de l'état initial et final du système.

On conclue donc que W et Q séparément ne sont pas des fonctions d'état, mais leur somme est une fonction d'état ($W + Q = \Delta U$).

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (U : \text{différentielle totale exacte}).$$

I-2-2. Enoncés du premier principe

1- L'énergie interne d'un système isolé est constante, sa variation est donc nulle (car le système isolé n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur).

2- L'énergie ne peut être créée ou détruite spontanément (principe de conservation de l'énergie).

I-2-3. Applications du premier principe aux processus de détente des gaz

On suppose dans ce qui suit qu'il s'agit des gaz parfaits.

On sait que : $dU = \delta W + \delta Q$ avec $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$

Donc dU peut être écrite sous la forme :

$$dU = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q$$

Pour les transformations réversibles, $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$

$$\text{Donc : } dU = \delta Q - PdV$$

Nous supposons que les détentes suivantes sont des transformations réversibles (à tout moment $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$).

I-2-3-1. Détente isotherme ($T = \text{constante}$)

a) Expression du travail isotherme :

Soit un gaz parfait qui subit une détente isotherme réversible (figure I-4) :

$\delta W = - P_{\text{ext}}.dV$. Sachant que $PV = nRT$, donc :

$$\delta W = - nRT.dV/V \rightarrow W = -nRT.LnV_2/V_1$$

Et d'après la loi de Boyle-Mariotte :

$$P_1V_1 = P_2V_2, \text{ donc } W = -nRTLn P_1/P_2$$

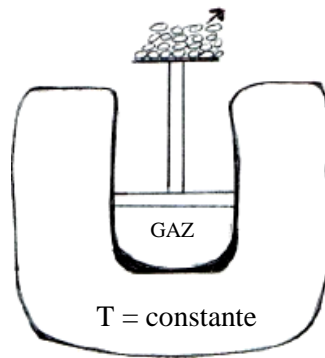


Figure I-4 : Gaz parfait en détente isotherme réversible.

b) Expérience de Joule :

Soit la détente dans le vide d'un gaz parfait selon l'expérience de Joule (figure I-5).

Quant on ouvre le robinet, on n'observe jamais la variation de la température.

Conclusion 1 : on n'a aucun dégagement de chaleur, donc $Q = 0$.

Le travail est également nul puisque $P_{\text{ext}} = 0$ (détente dans le vide).

Conclusion 2 : dans cette expérience de Joule nous n'avons donc aucune variation d'énergie interne : $\Delta U = 0$ ($W + Q = 0$).

En principe, l'énergie interne U est fonction des variables V et T : $U = f(V, T)$. Mais la démonstration de Joule permet de conclure que l'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction seulement de la température (pas une fonction de volume).

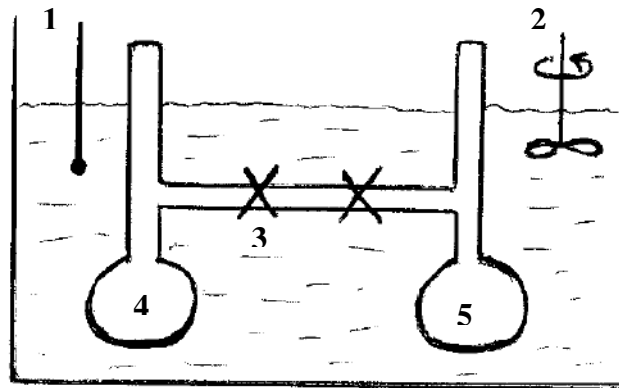


Figure I-5 : Expérience de Joule pour la détente dans le vide d'un gaz parfait.
 1 : thermomètre, 2 : agitateur, 3 : robinets, 4 : gaz parfait, 5 (le vide: $P = 0$).

Revenons à la détente réversible isotherme :

Pour produire le travail de détente à température constante, le gaz absorbe la quantité de chaleur équivalente du thermostat (figure I-4), donc :

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

Le travail de détente est présenté par l'air en dessous de la courbe isotherme (figure I-6).

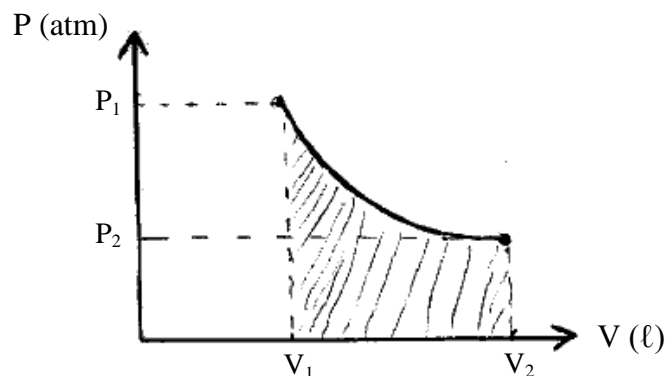


Figure I-6 : Travail de détente isotherme réversible.

I-2-3-2. Détente isochore ($V = \text{constante}$)

Le travail isochore est nul : $\delta W = -PdV = 0$ ($V = \text{Cst}$)

Donc : $\delta Q_v = dU$

La capacité calorifique à volume constant C_v est exprimée comme suit :

$$C_v = (\delta Q_v/dT) = (\partial U/\partial T)_v \quad [\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}] \text{ ou } [\text{Joule.mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$$

$$dU = C_v \cdot dT \implies \Delta U = \int C_v dT$$

Pour les calculs approximatifs : $C_v \neq f(T)$

Donc : $\Delta U = C_v \Delta T$ (pour une mole de gaz parfait).

I-2-3-3. Détente isobare (P = constante)

Soit $\delta W = - PdV$

$\int \delta W = -\int PdV$ donc $W = -P\Delta V$, car $P = \text{Cst}$

Sachant que : $dU = \delta Q + \delta W$,

Donc : $\delta Q = dU - \delta W = dU + PdV = d(U + PV)$

La grandeur $(U + PV)$ est appelée enthalpie H (énergie interne de détente). Il convient donc d'écrire : $\delta Q_p = dH$

La capacité calorifique à pression constante est exprimée comme suit (cette notion sera étudiée en détail au chapitre II) :

$$C_p = (\delta Q_p/dT) = (\partial H/\partial T)_p \quad [\text{cal.mol}^{-1}\text{°K}^{-1}] \text{ ou } [\text{Joule.mol}^{-1}\text{°K}^{-1}]$$

$$dH = C_p dT, \text{ donc } \Delta H = \int C_p dT$$

Pour les calculs approximatifs : $C_p \neq f(T)$

Donc : $\Delta H = C_p \Delta T$ (pour une mole de gaz parfait).

➤ Relation entre C_p et C_v :

On vient de montrer que : $H = U + PV$ (a)

Dérivons les deux termes de l'équation (a) par rapport à la température T, en maintenant la pression P constante :

$$(\partial H/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_p + P(\partial V/\partial T)_p \quad (b)$$

D'après l'expérience de Joule, l'énergie interne U ne dépend pas du volume (U ne dépend que de T). Donc on peut écrire l'égalité suivante :

$$(\partial U/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_v = C_v \quad (c)$$

Sachant que $(\partial H/\partial T)_p = C_p$, l'équation (b) devient :

$$C_p - C_v = P(\partial V/\partial T)_p \quad (d)$$

Avec $(\partial V/\partial T)_p = nR/P$, l'équation (d) peut s'écrire :

$$C_p - C_v = nR \text{ (pour } n \text{ moles de gaz parfait)}$$

$$C_p - C_v = R \text{ (pour une mole de gaz parfait)}$$

R = constante universelle des gaz parfaits.

$$R = 8,314 \text{ Joule/mole°K}$$

$$= 1,987 \text{ cal/mole°K}$$

$$= 0,082 \text{ l.atm/mole°K}$$

I-2-3-4. Détente adiabatique

Un système adiabatique n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur :

$Q = 0$. La variation de l'énergie interne est égale donc au travail W mis en jeu :

$$dU = \delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

$$W = C_v \Delta T$$

a) Cas de processus irréversible :

Le travail de détente s'effectue contre la pression extérieure :

➤ $P_{\text{ext}} = 0$ (*détente dans le vide*) :

$$W = 0, Q = 0, \text{ donc } \Delta U = 0$$

C'est le cas exceptionnel : la détente adiabatique est en même temps la détente isotherme.

D'après l'expérience de Joule : $W = 0, Q = 0$ et $\Delta U = 0$ donc $\Delta T = 0$.

➤ $P_{\text{ext}} = \text{constante}$:

$$W = -P_{\text{ext}} \Delta V = C_v \Delta T$$

$$\Delta T = -P_{\text{ext}} \Delta V / C_v$$

$$\text{Si } \Delta V > 0 \Rightarrow \Delta T < 0 \text{ (} T_2 < T_1 \text{)}$$

$$\text{Si } \Delta V < 0 \Rightarrow \Delta T > 0 \text{ (} T_2 > T_1 \text{)}$$

b) Cas de processus réversible :

A tout moment nous avons $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$.

$$dU = \delta W = -PdV \quad \text{(a)}$$

$$\text{et } dU = C_v dT \quad \text{(b)}$$

De (a) et (b) on peut écrire :

$$C_v dT + PdV = 0 \quad \text{(c)}$$

Après transformation de l'équation (c) on obtient :

$$\text{Log}(T^{C_v} \cdot V^R) = \text{Cst} \quad \text{(d)}$$

Après séparation des variables et transformation mathématique, l'équation (d) devient :

$$V \cdot T^{C_v/R} = \text{Cst} \quad \text{(e)}$$

Le remplacement de l'une des variables V ou T par son expression (PV = RT) dans l'équation (e) et avec séparation des variables, nous obtenons l'équation de Laplace (f) :

$$P.V^\gamma = \text{Cst} \quad (\text{f})$$

$$\text{Avec } \gamma = C_p/C_v$$

c) Travail adiabatique (W_{ad}) :

$$W_{\text{ad}} = (P_2V_2 - P_1V_1)/(\gamma - 1)$$

D'après la théorie classique des gaz, nous avons les différentes valeurs de R :

- $C_v = 3R/2$ (pour tous les gaz monoatomiques : gaz rares).
- $C_v = 5R/2$ (pour tous les gaz diatomiques : N_2, O_2, \dots).
- $C_v = 3R$ (pour tous les gaz polyatomiques linéaires : CO_2, \dots).

I-2-4. Applications du premier principe aux réactions chimiques (thermochimie)

A quoi correspond la chaleur d'une réaction chimique ?

On sait que : $dU = \delta Q + \delta W$, donc $\delta Q = dU - \delta W$

Dans le cas général : $\delta W = \delta W_{\text{détente}} + \delta W'_{\text{utile}}$

$\delta W'_{\text{utile}}$ = le travail réalisé contre les forces électriques, magnétiques ou autres :

$$\delta W = -PdV + \delta W'_{\text{utile}}$$

$$\delta Q = dU + PdV - \delta W'$$

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

➤ Cas de réaction chimique réalisée sous V, T constantes :

$\delta Q + \delta W' = dU$, et si le travail utile est nul ($\delta W' = 0$) on obtient :

$$\delta Q = dU, \quad \text{soit } Q_v = \Delta U$$

➤ Cas de réaction chimique réalisée sous P, T constantes :

$\delta Q + \delta W' = dU + d(PV)$, et si $\delta W' = 0$:

$$\delta Q = dH, \quad \text{soit } Q_p = \Delta H$$

La plupart des réactions chimiques ne sont pas accompagnées par le travail utile, c'est pourquoi on peut formuler la loi de thermochimie (loi de Hess) de la façon suivante :

- Si une réaction chimique se produit en absence de travail utile à T et V constantes (ou à T et P constantes), la quantité d'énergie dégagée ou absorbée sous forme de chaleur est égale à la variation de l'énergie interne (ou de l'enthalpie) du système.

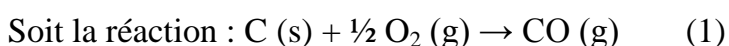
L'intérêt de la loi de Hess consiste principalement en le calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique inaccessible expérimentalement.

- Si la réaction chimique se fait avec l'absorption de l'énergie, l'énergie du système augmente, la réaction est endothermique (ΔU et ΔH positives).
- Si la réaction chimique se fait avec le dégagement d'énergie, l'énergie du système diminue, la réaction est exothermique (ΔU et ΔH négatives).

- La chaleur d'une réaction chimique qui se produit soit à V et T constantes, soit à P et T constantes est indépendante des stades intermédiaires.

Autrement dit : la chaleur d'une réaction chimique est égale à la somme algébrique des chaleurs de toutes les transformations intermédiaires.

Exemple I-1:



Calculer l'enthalpie de la réaction (1) connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



D'après la loi de Hess, on peut opérer avec les équations thermochimiques de la même façon qu'avec les équations algébriques :

(1) = (2) - (3), donc : $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$

$\Delta H_1 = -26,416 \text{ Kcal/mol}$

➤ Relation entre ΔH_R et ΔU_R :

Soit $H = U + PV$, donc $\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta(PV)$

* Pour les réactions en phases condensées (entre les solides et/ou liquides), on peut négliger la variation du volume et par conséquent le terme $P\Delta V$ tend vers zéro :

$$\Delta H_R \approx \Delta U_R$$

* Pour les réactions dans lesquelles participent les gaz, il y a une différence notable entre ΔU_R et ΔH_R :

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta nRT$$

Δn : variation du nombre des molécules gazeuses.

L'écriture complète de l'enthalpie de réaction est comme suit :

$\Delta H_R^P(T)$: variation de l'enthalpie à la pression P et à la température T .

Le degré qui apparaît dans l'expression $\Delta H_R^\circ(T)$, indique que $P = 1\text{atm}$: c'est l'état de référence. Si la température est égale à 298°K , l'état de référence est appelé état standard.

On dit $\Delta H_R^\circ(T)$: enthalpie de référence d'une réaction à la température T .

La thermochimie permet également de calculer l'énergie du réseau cristallin d'un composé en utilisant un cycle thermochimique connu sous le nom de Born-Haber. La figure ci-dessous (figure I-7) représente ce cycle pour le NaCl, et qui se traduit par la succession de processus permettant la formation de NaCl cristal.

En examinant le cycle thermochimique de Born-Haber pour le NaCl, on peut en déduire les différentes étapes dans l'ordre :

a- Passage du sodium Na, de l'état cristallin à l'état d'un gaz monoatomique : ΔH de sublimation de Na = 25,74 kcal/mole.

b- Dissociation des molécules de Cl_2 en atomes libres : ΔH de formation de Cl atomique = $\frac{1}{2} \Delta H$ de dissociation de $\text{Cl}_2 = 57,986/2 = 28,993$ kcal/mole.

c- Ionisation des atomes de Na : $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}^+$; $\Delta H_{\text{Ion}}(\text{Na}_{(g)}) = 118,71$ kcal/mole.

d- Transformation des atomes de Cl en ions Cl^- :

$\text{Cl}_{(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}^-$. Il s'agit de ΔH de formation de $\text{Cl}_{(g)}^- = -84,83$ kcal/mole.

e- Combinaison des ions Na^+ et Cl^- qui fournit les cristaux de NaCl :

$(\Delta H_{\text{réseau}})$ de $\text{NaCl} = -189 \text{ kcal/mole}$.

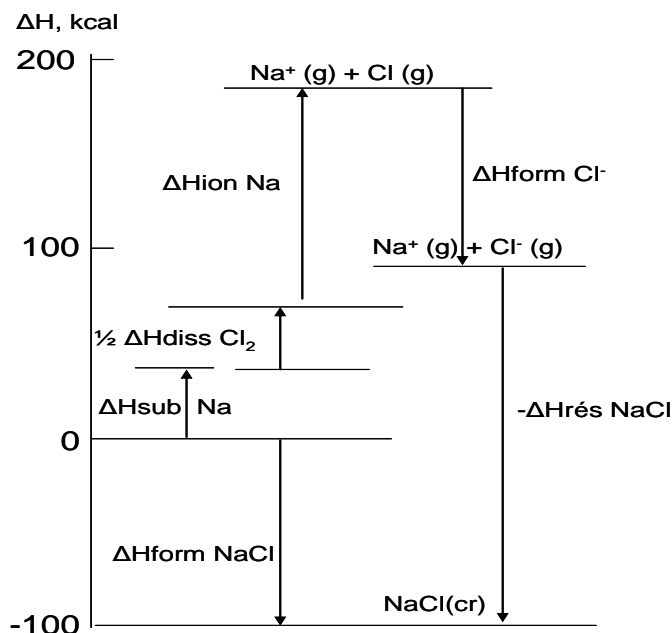


Figure I-7 : Cycle thermochimique de Born-Haber pour le NaCl

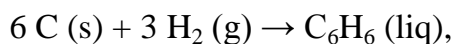
I-2-5. Méthodes de calcul des enthalpies de réaction

I-2-5-1. Enthalpie de formation d'un corps simple ou composé

C'est l'enthalpie de la réaction de synthèse de ce corps à partir des corps simples dans les états les plus stables, aux conditions données.

Si $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298^\circ \text{K}$, il s'agit de l'enthalpie standard de formation.

Exemple I-2 :



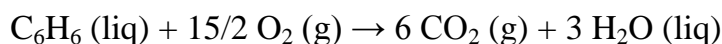
$$\Delta H^\circ_{\text{R}} (298^\circ \text{K}) = \Delta H_{\text{f}} (298^\circ, \text{C}_6\text{H}_6, \text{liq})$$

N.B: On a adopté par convention que l'enthalpie de formation des corps simples est nul (exemple : $\Delta H_{\text{f}} (\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{C}_{\text{gr}}) = 0$).

I-2-5-2. Enthalpie de combustion d'un corps simple ou composé

C'est l'enthalpie de la réaction d'oxydation de ce corps jusqu'à la formation des oxydes supérieurs des éléments constitutants.

Exemple I-3 :



$$\Delta H^\circ_{\text{R}} (298^\circ\text{K}) = \Delta H_{\text{c}} (298^\circ, \text{C}_6\text{H}_6, \text{liq})$$

Les réactions pour lesquelles on indique l'état physique des corps réagissant et la valeur de l'enthalpie, s'appellent réactions thermochimiques, auxquelles correspondent des équations thermochimiques.

I-2-5-3. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation des corps réagissant

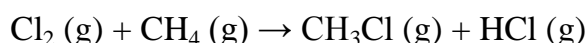
C'est la somme des enthalpies des produits moins la somme des enthalpies des réactifs :

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} (T) = \sum_j v_j \Delta H_{\text{f}} (T, j) - \sum_i v_i \Delta H_{\text{f}} (T, i)$$

v : coefficient stœchiométrique ; i : réactif ; j : produit

Exemple I-4 :

Calculer l'enthalpie standard à 298°K de la réaction suivante (les données sont dans le tableau ci-dessous) :



Corps	Cl ₂ (g)	CH ₄ (g)	CH ₃ Cl (g)	HCl (g)
$-\Delta H_{\text{f}}(298^\circ\text{K})$ kcal/mol	0	17,9	19,6	22,1

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} (298^\circ) = -23,8 \text{ kcal (réaction exothermique)}$$

I-2-5-4. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies de combustion des corps réagissant

C'est la somme des enthalpies des réactifs moins la somme des enthalpies des produits :

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} (T) = \sum_i v_i \Delta H_{\text{c}} (T, i) - \sum_j v_j \Delta H_{\text{c}} (T, j)$$

I-2-5-5. Enthalpie de formation d'un corps en solution

L'enthalpie de formation d'un corps A en solution est égale à l'enthalpie de formation de ce corps à l'état libre plus l'enthalpie de dissolution de ce corps dans un solvant donné :

$$\Delta H_f(T, A, \text{sol}) = \Delta H_f(T, A) + \Delta H_{\text{diss}}$$

I-2-5-6. Enthalpie de formation d'un électrolyte

L'enthalpie de formation d'un électrolyte est égale à la somme des enthalpies de formation des ions correspondants :

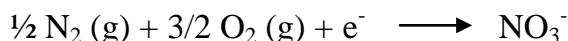


$$\Delta H_f(T, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{sol}) = 2 \Delta H_f(T, \text{K}^+) + \Delta H_f(T, \text{SO}_4^{2-})$$

I-2-5-7. Enthalpie de formation d'un ion

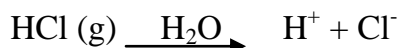
C'est l'enthalpie de la réaction de synthèse de cet ion à partir des corps simples pris à l'état le plus stable dans les conditions données.

Exemple I-6 : Soit la réaction suivante



$\Delta H_f(T, \text{NO}_3^-) = \Delta H_R^\circ(T)$, ΔH_f des corps simples (N_2 et O_2) est nul par convention.

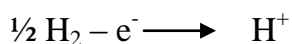
Exemple I-7 : $\Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{Cl}^-)$?



$$\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K}) = \Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{HCl}, \text{g})$$

Expérimentalement, on détermine $\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K})$ qui représente l'enthalpie de dissolution de HCl et qui est égale à -75,14 kJ.

Soit $\Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{HCl}) = -92,31 \text{ kJ}$ et $\Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{H}^+) = 0$ (on a adopté par convention que l'enthalpie de formation de l'ion H^+ est nul quelque soit la température) :



$$\text{Donc : } \Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{Cl}^-) = -167,45 \text{ kJ}$$

Exemple I-8 :

A quoi est égale $\Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{K}^+)$?



$\Delta H^\circ_{\text{R}}(298^\circ\text{K}) = 17,18 \text{ kJ}$ (par voie expérimentale)

D'après le guide thermodynamique : $\Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{KCl}_s) = -435,87 \text{ kJ}$

Donc : $\Delta H_f(298^\circ\text{K}, \text{K}^+) = -251,2 \text{ kJ}$

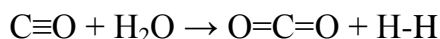
I-2-5-8. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies des liaisons chimiques

De point de vue énergétique, chaque réaction chimique s'accompagne :

- Par la dépense de l'énergie pour la rupture des liaisons dans les corps qui entrent dans une réaction.
- Par le dégagement de l'énergie de formation de nouvelles liaisons dans les produits formés.

Règle : l'enthalpie d'une réaction en phase gazeuse est égale à la somme des enthalpies des liaisons détruites moins la somme des enthalpies des liaisons formées.

Exemple I-9 : Soit la réaction suivante en phase gazeuse :



Les liaisons détruites : 2 (H-O) et 1 C \equiv O

Les liaisons formées : 2 (C=O) et 1(H-H)

$$\Delta H^\circ_{\text{R}}(298^\circ\text{K}) = \Delta H^\circ_{\ell}(\text{C}\equiv\text{O}) + 2\Delta H^\circ_{\ell}(\text{H}-\text{O}) - 2\Delta H^\circ_{\ell}(\text{C}=\text{O}) - \Delta H^\circ_{\ell}(\text{H}-\text{H})$$

Définition : l'enthalpie moyenne d'une liaison chimique est la quantité d'énergie que nous devons fournir, à une température T, pour que la liaison donnée soit brisée.

I-2-5-9. Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de formation d'un atome

a) Pour les molécules gazeuses diatomiques : l'enthalpie d'atomisation est l'enthalpie de la réaction de dissociation d'une molécule avec la formation des atomes libres à l'état gazeux :

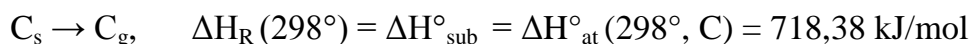
Exemple I-10 : soit la réaction suivante



$$\Delta H_{\text{at}}(298^\circ\text{K}) = \Delta H^\circ_{\text{R}}/2 = 218 \text{ kJ}$$

b) Pour les corps simples solides : l'enthalpie d'atomisation est égale à son enthalpie de sublimation (passage de l'état solide à l'état gazeux) :

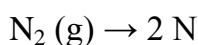
Exemple I-11 :



c) Enthalpie de liaison pour les espèces diatomiques :

Il s'obtient directement à partir des enthalpies d'atomisation.

Exemple I-12:

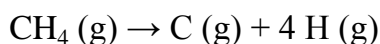


$$\Delta H^\circ_{\text{at}}(298^\circ, N) = \Delta H^\circ_f(298^\circ, N_{\text{at}}) = 472,64 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_\ell(298^\circ, N \equiv N) &= 2 \Delta H^\circ_{\text{at}}(298^\circ, N) - \Delta H^\circ_f(298^\circ, N_2, g) \\ &= 2 \times 472,64 \text{ kJ} \end{aligned}$$

De la même façon, on peut déterminer les enthalpies de liaison dans les molécules polyatomiques contenant un seul type de liaison tel que le méthane CH_4 .

Exemple I-13 :



$$\Delta H^\circ_R(298^\circ K) = \Delta H^\circ_{\text{at}}(298^\circ, C, g) + 4 \Delta H^\circ_{\text{at}}(298^\circ, H, g) - \Delta H^\circ_f(298^\circ, CH_4, g)$$

$$\Delta H^\circ_R(298^\circ K) = 1165 \text{ kJ}$$

Cette réaction s'accompagne de la rupture de quatre liaisons C-H, donc:

$$\Delta H^\circ_\ell(298^\circ, C-H) = 1165/4 = 416,25 \text{ kJ}$$

I-2-6. Influence de la température sur l'enthalpie de la réaction

Soit une réaction hypothétique de type :



$$\Delta H_r = n_3 H(C) - n_1 H(A) - n_2 H(B)$$

Si l'on divise les deux termes de l'équation par dT , ou l'on multiplie par $(\partial/\partial T)_p$, on obtient l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \partial(\Delta H_r/dT)_p &= n_3 \partial(H(C)/dT)_p - n_1 \partial(H(A)/dT)_p - n_2 \partial(H(B)/dT)_p \\ &= n_3 C_p(D) - n_1 C_p(A) - n_2 C_p(B) = \Delta(nC_p) \end{aligned}$$

Donc $\partial(\Delta H_r/dT)_p = \Delta(nC_p) = \sum^j n_j C_{p_j} - \sum^i n_i C_{p_i}$: formule de Kirchhoff

- 1- Si $\Delta(nC_p) > 0 \rightarrow \Delta H_r$ augmente avec l'augmentation de la température.
- 2- Si $\Delta(nC_p) < 0 \rightarrow \Delta H_r$ diminue avec l'augmentation de la température.
- 3- Si $\Delta(nC_p) = 0 \rightarrow \Delta H_r$ ne dépend pas de la température.

La formule de Kirchhoff peut s'écrire comme suit :

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta(nC_p) dT : \text{intégrale définie}$$

D'une façon générale, l'enthalpie d'une réaction à une température T est exprimée comme suit :

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_I + \Delta a T + 1/2 \Delta b T^2 + 1/3 \Delta c T^3 + \dots$$

ΔH_I = variation d'enthalpie de la réaction à l'état initial.

$\Delta a, \Delta b, \Delta c, \dots$ représentent les variations des constantes a, b, c, ... des expressions des C_p des produits et des réactifs. Le C_p d'une espèce i est exprimée comme suit :

$$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$$

Pour les calculs, on utilise toujours trois modes d'approximation :

- 1 - $\Delta(nC_p) = 0$
- 2 - $\Delta(nC_p) = \text{constante}$
- 3- $\Delta(nC_p) = f(T)$

I-3. Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons tout d'abord illustré quelques vocables clefs de la thermodynamique, constituant la terminologie de base dans tout ce qui suit. Le principe de l'équivalence des différentes formes d'énergie, qui représente le cœur de ce chapitre, a été étudié et démontré aussi bien pour les transformations physiques que pour les réactions chimiques. D'après ce principe, toutes les transformations sont possibles en thermodynamique, puisqu'il s'agit du principe d'équivalence. Le besoin d'expliquer certains phénomènes naturels, appelés aussi les transformations spontanées, a nécessité la naissance d'un second principe, permettant d'expliquer la différence entre les transformations naturelles et antinaturelles et qui fera l'objet du troisième chapitre.

II-1. Définition

On définit la capacité calorifique moyenne d'un système homogène par la relation suivante :

$$\bar{C} = q/\Delta T = q/(T_2 - T_1) \quad (a)$$

q : quantité d'énergie sous forme de chaleur reçue ou cédée par le système, qui mène à la variation de sa température de T_1 à T_2 .

En même temps on suppose que le chauffage (ou le refroidissement) ne provoque ni une transformation de phase, ni un changement de la composition du système entre T_1 et T_2 :

Soit la capacité calorifique : $C = dq/dT$ (b)

De (a) et (b) : $C = [1/(T_2 - T_1)] \int_{T_1}^{T_2} C dT$ (c)

En appliquant (b) aux transformations qui se déroulent soit à $V = Cst$, soit à $P = Cst$, on obtient :

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v \text{ et } C_p = (\partial H/\partial T)_p \quad (d)$$

Les formules de C_v et C_p nous permettent de calculer la variation de l'énergie interne ou bien l'enthalpie du système :

$$\Delta H = [H(T_2) - H(T_1)] = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Si on élargit l'intervalle de température de 0 à $T^\circ K$, et en tenant compte du changement de phases, on obtient :

$$\Delta H = [H(T) - H(0)] = \int_0^{T_{fus}} C_p(s) dT + \Delta H_{fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} C_p(\ell) dT + \Delta H_{vap} + \int_{T_{eb}}^T C_p(g) dT$$

Nous avons cinq termes dans cette équation :

- Les termes impairs (premier, troisième et cinquième) indiquent l'augmentation de l'enthalpie au cours du chauffage d'une phase considérée (s : solide, ℓ : liquide, g : gazeuse).
- Les termes pairs (deuxième et quatrième) indiquent l'augmentation de l'enthalpie au cours de la variation des états physiques du système (changement de phase) (figure II-1).

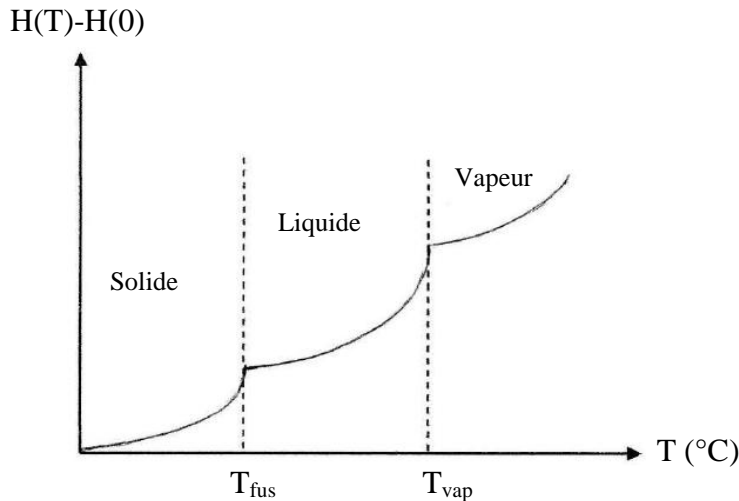


Figure II-1 : Variation de l'enthalpie des corps cristallins solides en fonction de la température.

II-2. Variation de la capacité calorifique d'un système en fonction de la température

II-2-1. Les corps cristallins solides

Plusieurs théories ont été développées au début du 20^{ème} siècle pour l'étude de la variation des capacités calorifiques des corps cristallins solides en fonction de la température. Nous allons à ce propos évoquer deux équations principales, à savoir, l'équation d'Einstein et celle de Debye :

II-2-1-1. Equation d'Einstein (1907)

Conformément à la théorie quantique, l'énergie de l'oscillation est exprimée par :

$$\varepsilon = h.v/(e^{h.v/K.T} - 1)$$

h : constante de Planck

v : fréquence

K : constante de Boltzman

T : T° absolue

En appliquant cette formule aux atomes des corps cristallins solides, Einstein a proposé que :

- Tous les atomes ont la même fréquence v .

➤ Leurs oscillations sont indépendantes.

Dans le corps solide, chaque atome a trois degrés de liberté, donc l'énergie totale de l'atome sera :

$$U = 3.\varepsilon, \text{ et pour une mole d'un corps :}$$

$$U = 3.N.\varepsilon, \text{ avec } N = \text{nombre d'Avogadro}$$

$$U = 3.N.h.v/(e^{h.v/K.T} - 1)$$

La capacité calorifique C_v peut être donc exprimée comme suit :

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v = 3.N.K.(h.v). e^{h.v/K.T} (h.v/K.T)^2 / (e^{h.v/K.T} - 1)^2$$

Sachant que $N.K = R$:

$$[C_v = 3.R.(h.v/K.T)^2 . e^{h.v/K.T} / (e^{h.v/K.T} - 1)^2] : C_v = f(T)$$

D'après la formule de London :

$$v = 2,8.10^{12} \sqrt{T_{\text{fus}} / M.V^{2/3}}$$

T_{fus} : température de fusion

M : masse moléculaire

V : vitesse moléculaire

On pose $h/K = \beta$:

$$[C_v = 3.R.(\beta.v/T)^2 . e^{\beta.v/T} / (e^{\beta.v/T} - 1)^2]$$

* Pour les températures élevées :

$$e^{\beta.v/T} \approx (1 + \beta.v/T), \text{ donc } C_v = 3R (1 + \beta.v/T)$$

Si $T \rightarrow \infty$, $\lim C_v = 3R$:

Ce résultat coïncide avec les résultats expérimentaux.

Remarque : la capacité calorifique atomique de presque tous les corps solides est égale à 6,3 cal/atom.gr.°K aux températures ordinaires.

* Aux basses températures :

$$e^{\beta.v/T} \gg 1, \text{ donc } C_v = 3R (\beta.v/T)^2 . e^{-\beta.v/T}$$

Quand la T° diminue, le terme $e^{-\beta.v/T}$ décroît plus vite que le terme $(\beta.v/T)^2$ ne croît, donc la limite de C_v est égale à zéro quand T° diminue (figure II-2).

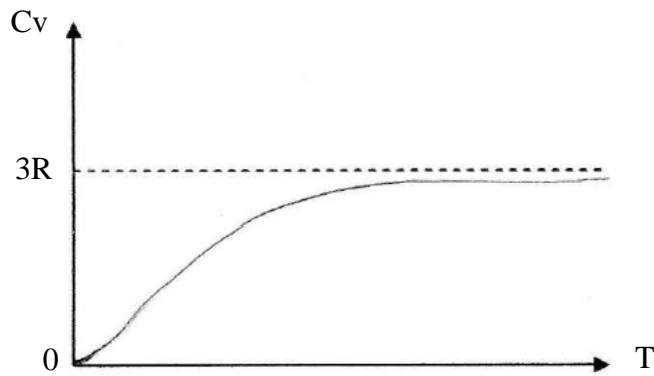


Figure II-2 : Variation de la capacité calorifique des corps cristallins solides en fonction de la température.

La nature chimique des cristaux dans la formule d'Einstein est caractérisée par la température θ_E , température caractéristique d'Einstein :

$$\theta_E = \beta \cdot \nu = h \cdot \nu / K \quad [^{\circ}\text{K}]$$

Quelques valeurs de θ_E :

$$\theta_E(\text{Pb}) = 87^{\circ}\text{K}$$

$$\theta_E(\text{C}_{\text{diam}}) = 1860^{\circ}\text{K}$$

Plus le corps est doux, plus la valeur de θ_E est petite.

En analysant la formule d'Einstein, on peut constater que C_v est une fonction univalente de T/θ_E pour tous les corps solides (figure II-3) :

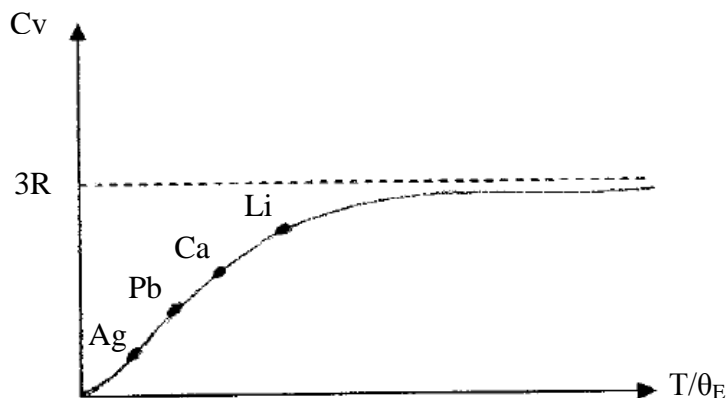


Figure II-3 : Variation de la capacité calorifique des corps cristallins solides en fonction de T/θ_E .

Pour \neq valeurs de θ_E , c'est-à-dire différents corps solides, on calcule T/θ_E pour une même température absolue T .

La comparaison de la formule d'Einstein avec les résultats expérimentaux montre que :

- La formule d'Einstein donne de bons résultats pour les températures élevées.
- Pour les températures moyennes et surtout pour les températures très basses, les résultats expérimentaux sont inférieurs aux données théoriques et cela est dû aux propositions d'Einstein (figure II-4) :

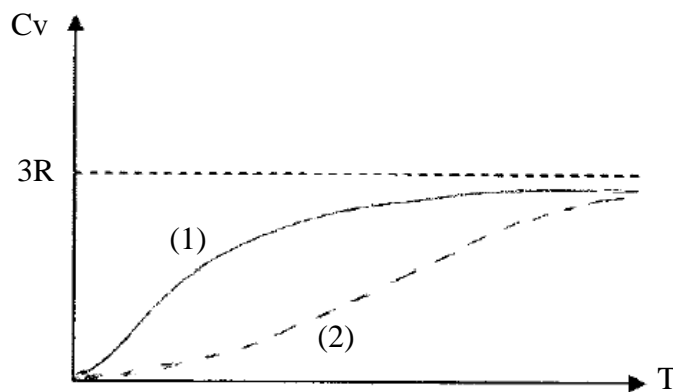


Figure II-4 : Variation de la capacité calorifique des corps cristallins solides en fonction de la température. (1) courbe théorique, (2) courbe expérimentale.

II-2-1-2. Equation de Debye (1912)

Debye a fait les propositions suivantes :

- 1- Le corps cristallin solide est considéré comme le milieu continu.
- 2- L'interaction des particules (atomes, ions) conduit au spectre de fréquence à partir de la valeur minimale (zéro) jusqu'à la valeur limite ν_{\max} caractéristique pour chaque corps.

Il a été trouvé qu'aux températures élevées, la formule de Debye donne les mêmes résultats que celle d'Einstein : $\lim C_v = 3R$ quand $T^\circ \rightarrow \infty$

Mais pour les basses températures :

$C_v = 464,5.(T/\theta_D)^3$, où θ_D est la température caractéristique de Debye :

$$\theta_D = h.\nu_{\max}/K$$

On peut écrire la capacité calorifique C_v sous forme de $C_v = A.T^3$

La limite de $C_v = 0$ quand $T \rightarrow 0$

Il a été vérifié expérimentalement que :

- La formule de Debye sous forme $C_v = A.T^3$ donne de bons résultats aux basses températures qui coïncident avec les données expérimentales.
- La formule d'Einstein et celle de Debye sont valables pour les cristaux tridimensionnels. Pour les cristaux en chaîne et pour les cristaux plats, Tarassov a proposé les formules suivantes :

Pour les cristaux en chaîne : $C_v = 19,64(T/\theta_1) = b.T$

Pour les cristaux plats : $C_v = 43,272(T/\theta_2)^2 = c.T^2$

Exemple II-1 :

La capacité calorifique C_v de As_2O_3 à est égale à $5,839 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$, à $T_1 = 60,2^\circ\text{K}$ et $13,8 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$ à $T_2 = 143^\circ\text{K}$.

Déterminer à partir de ces données la structure du composé As_2O_3 .

D'une façon générale : $C_v = A.T^n$ ($n = 1, 2$ ou 3)

$$\text{Log } C_{v1} = \log a + n.\log T_1 \quad (1)$$

$$\text{Log } C_{v2} = \log a + n.\log T_2 \quad (2)$$

De (1) et (2) on trouve : $a = 19,65$ et $n = 0,994 \approx 1$

Donc il s'agit de la formule : $C_v = a.T$ et par conséquent As_2O_3 est un corps cristallin en chaîne.

Pour les corps solides, la capacité calorifique à pression constante C_p peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$C_p = C_v + 0,0214.C_v^2 (T/T_{\text{fus}})$$

Si $T < 50^\circ\text{K}$, $C_p \approx C_v$: c'est-à-dire, aux basses températures, on peut négliger pour les corps solides, la différence entre C_v et C_p .

II-2-2. Les corps gazeux

D'après les données expérimentales, C_v des gaz monoatomiques ne dépend pratiquement pas de la température. La théorie classique explique ce fait et on n'a pas besoin de la théorie quantique.

Pour les gaz polyatomiques, C_v dépend de la température. La théorie classique n'est plus valable dans ce cas et il faut donc appliquer la théorie quantique.

L'expression de C_v pour les gaz polyatomiques est donnée par l'expression suivante :

$$C_v = C_v (\text{translation}) + C_v (\text{rotation}) + C_v (\text{vibration}) + C_v (\text{électrique}).$$

C_v (translation) : déterminée par un mouvement de translation des molécules :

$$C_{v,\text{transl.}} = 3R/2$$

C_v (rotation) : déterminée par une rotation de la molécule (nombre de degrés de liberté est égale à 2 pour les molécules biatomiques et à 3 pour les molécules polyatomiques) :

$$C_{v,\text{rot.}} = nR/2 \quad (n = 2 \text{ ou } 3)$$

C_v (vibration) : déterminée par une vibration des atomes dans une molécule (nombre de degrés de liberté = $[3m - (3 + n)]$: m = nombre d'atomes dans une molécule.

D'après Einstein nous avons :

$$C_v (\text{vibration}) = R \sum^{(3m - (n+3))} [(\beta \cdot v/T)^2 \cdot e^{\beta \cdot v/T} / (e^{\beta \cdot v/T} - 1)^2]$$

C_v (électrique) : déterminée par une excitation électronique, mais on peut exclure ce terme car l'excitation électronique exige toujours de très hautes températures ($> 2000^\circ\text{K}$).

$$\text{Donc : } C_v = 3R/2 + nR/2 + R \sum^{(3m - (n+3))} [(\beta \cdot v/T)^2 \cdot e^{\beta \cdot v/T} / (e^{\beta \cdot v/T} - 1)^2]$$

II-2-3. Les liquides

Pour les liquides, les données expérimentales sont toujours exprimées par des formules empiriques, car il n'existe pas de théorie pour la capacité calorifique C_v des liquides :

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$$

a_i , b_i et c_i sont des coefficients caractéristiques pour chaque corps.

Les formules sont très commodes et on les utilise également pour les cristaux et pour les gaz, dans le domaine de température compris entre 100 et 1000°K, à condition que dans cet intervalle de température il n'y a pas de transformation de phase.

II-3. Conclusion

Nous nous sommes focalisés principalement dans ce chapitre aux équations permettant le calcul précis de la capacité calorifique des systèmes homogènes, aussi bien pour les corps solides, liquides que gazeux. L'intérêt accordé à cette notion importante en thermodynamique consiste en la connaissance du comportement thermique de ces systèmes et l'établissement des équations mathématiques qui le gèrent. Pour la première fois, on rencontre la relation entre un résultat thermodynamique (équation empirique de la capacité calorifique d'un corps solide) et sa structure chimique (exemple II-1). Ceci nous permet de conclure que la thermodynamique chimique, considérée souvent comme étant une science s'intéressant seulement aux systèmes macroscopiques, a été tout d'abord basée sur les principes physiques et quantiques.

III-1. Introduction

Si l'on met en contact deux corps A et B de températures respectives T_A et T_B , sachant que T_A est supérieur à T_B , on va observer le passage spontané de la chaleur du corps chaud (A) vers le corps froid (B), jusqu'à obtention d'une même température T pour les deux corps. Il s'agit donc de l'établissement d'un équilibre thermique (figure III-1). Le contraire n'est jamais observé spontanément.

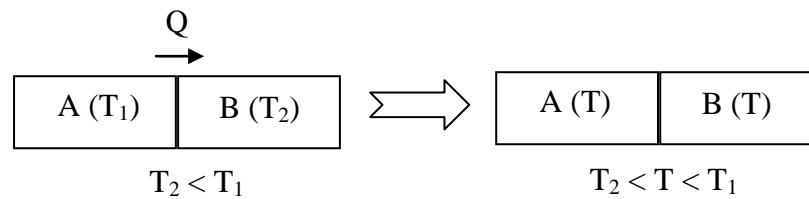


Figure III-1 : Equilibre thermique entre les corps A et B.

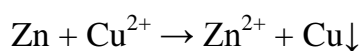
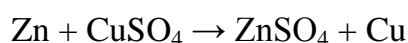
Le premier principe de la thermodynamique ne détermine que l'équivalence entre les différentes formes d'énergie et en particulier entre U , W et Q .

D'après le premier principe, tous les processus sont probables et possibles s'il y a équivalence entre les formes d'énergie disparues et apparues. On peut en conclure donc que le premier principe ne dit rien sur le sens dans lequel les transformations s'effectuent en réalité.

L'expérience permet de diviser toutes les transformations admises par le premier principe en deux catégories :

a) Les transformations spontanées : qui se déroulent sans aucune influence extérieure. Exemple : le passage de la chaleur d'un corps chaud vers un corps froid, le mélange des gaz,...

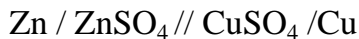
b) Les transformations non spontanées : qui ne se déroulent pas sans influence de l'extérieur. Exemple d'une pile :



L'énergie de cette réaction peut être transformée en travail électrique.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

Schéma de la pile :



Nous avons aussi le schéma réduit de la pile :



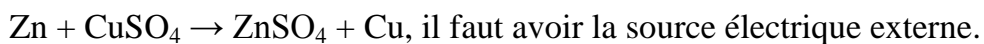
La différence du potentiel E° est exprimée comme suit :

$$E^\circ = \varphi^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,10 \text{ Volts (par exemple).}$$

Pour $E^\circ = 1,10 \text{ Volts (par exemple) :}$

$$W = nFE^\circ = 2 \times 96486 \times 1,1 = 212269,2 \text{ Joules, (F : constante de Faraday).}$$

Pour produire les transformations non spontanées, il faut dépenser le travail extérieur W . Par exemple, pour effectuer la réaction ci-dessous :



Toutes les transformations spontanées mènent le système à l'état d'équilibre dans le quel toute évolution s'arrête.

III-2. Notion de l'équilibre

En thermodynamique, on distingue les trois types d'équilibre : l'équilibre stable, l'équilibre instable et l'équilibre indifférent.

a) Dans le cas de l'équilibre stable, une influence infinitésimale mène le système à la variation infinitésimale (figure III-2, schéma a).

b) Dans le cas d'un équilibre instable, une action infinitésimale provoque la variation finie de l'état du système, c'est-à-dire on provoque la transformation irréversible (figure III-2, schéma b).

c) Dans le cas d'un équilibre indifférent, une action extérieure ne change pratiquement pas l'état d'un système. Exemples :

- La position de la boule sur la surface horizontale reste indifférente (figure III-2, schéma c).

- La pression de vapeur à température constante ne dépend pas de la quantité du liquide : liquide \rightleftharpoons vapeur (équilibre indifférent)

La variation de l'énergie interne ne peut être utilisée comme le critère des transformations spontanées, c'est pourquoi nous avons besoin d'introduire une

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

nouvelle fonction d'état du système dont sa variation permet d'indiquer le sens des transformations spontanées (ou naturelles).

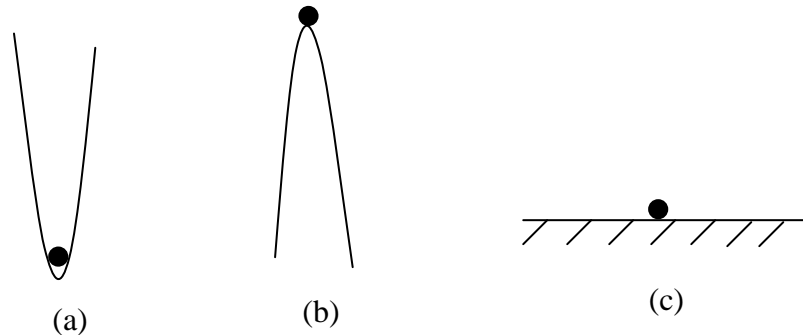


Figure III-2 : Exemples d'équilibre stable (a), instable (b) et indifférent (c).

III-3. Enoncés historiques du second principe de la thermodynamique

III-3-1. Premier énoncé (énoncé de Carnot, 1824)

Dans une transformation cyclique, on peut convertir la chaleur en travail si une partie de la chaleur passe d'une source chaude vers une source froide (figure III-3).

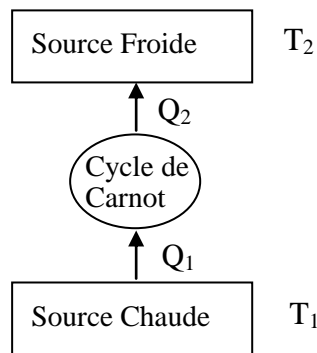


Figure III-3 : Représentation schématique de la machine thermique de Carnot.

Le cycle de Carnot utilise une mole de gaz parfait et consiste en quatre étapes réversibles : cycle ditherme (figure III-4).

- 1- Détente isotherme d'un volume initiale V_1 à un volume final V_2 : dans cette transformation, le gaz absorbe de la chaleur de la source chaude. À la température T_1 , il absorbe Q_1 .
- 2- Détente adiabatique du volume V_2 au volume V_3 . Au cours de cette transformation, la température du gaz s'abaisse jusqu'à T_2 ($T_2 < T_1$).

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

- 3- Compression isotherme du volume V_3 jusqu'au volume V_4 . Au cours de cette transformation, le gaz donne à la source froide une quantité de chaleur Q_2 .
- 4- Compression adiabatique du volume V_4 au volume V_1 . Au cours de cette transformation, la température du gaz augmente jusqu'à T_1 .

Le travail mécanique produit par ce système est : $W = Q_1 - Q_2$

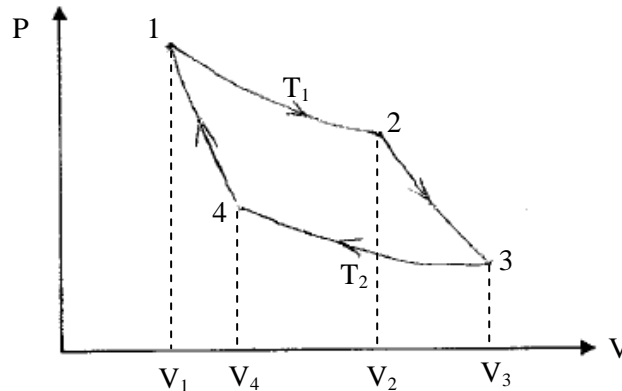


Figure III-4 : Diagramme PV représentant le cycle thermique de Carnot.

Il existe une limite lors de la transformation de la chaleur en travail et qui est déterminée par le rendement de la machine :

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = W/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 = 1 - T_2/T_1$$

Lim $\eta = 1$, quand T_2 tend vers 0 (on ne peut jamais obtenir ce rendement).

Exemple III-1 :

Une machine thermique de type Carnot prend dans chaque tour 500 Joules de la source chaude à 400°K et cède 362,5 Joules à la source froide.

- a) Quelle est la température de la source froide ?
- b) Calculer le travail fourni par la machine.
- c) Calculer le rendement de cette machine.
- d) Proposez une solution pour augmenter le rendement. Que concluez-vous ?

Solution :

a) Pour un cycle : $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$

$$\Delta S_1 \text{ (de la source chaude)} + \Delta S_2 \text{ (de la source froide)} = 0 \leftrightarrow Q_C/T_C + Q_F/T_F = 0$$

Q_C = chaleur prise de la source chaude = 500 Joules.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

Q_F = chaleur cédée à la source froide = -362,5 Joules.

$T_C = 400^\circ\text{K}$ et $T_F = ?$

$$T_F = -Q_F \times T_C / Q_C$$

A. N. : $T_F = 290^\circ\text{K}$.

b) Calcul du travail fourni par la machine :

$$\text{Pour un cycle : } \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \leftrightarrow W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \leftrightarrow W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_C + Q_F = 500 + (-362,5) = 137,5 \text{ Joules.}$$

Donc $W_{\text{cycle}} = -137,5$ Joules.

c) Rendement de la machine :

$$\eta = 1 - T_F/T_C = 27,5\% (\eta < 1)$$

III-3-2. Deuxième énoncé (énoncé de Clausius, 1850)

L'énoncé de Clausius peut être formulé de deux façons :

- Dans une transformation cyclique, il est impossible de transformer de la chaleur d'une source froide à une source chaude sans convertir en même temps une certaine quantité de travail en chaleur (figure III-5).
- La chaleur ne peut passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud.

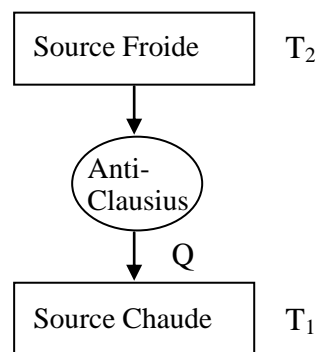


Figure III-5 : Représentation schématique de la machine thermique de Clausius.

III-3-3. Troisième énoncé (énoncé de Kelvin, 1851)

L'énoncé de Kelvin peut être formulé de trois façons :

- Il est impossible dans une transformation cyclique de prendre de la chaleur d'une source et de la convertir en travail sans transformer simultanément la chaleur d'une source chaude à une source froide.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

- b) Avec une seule source de chaleur on ne peut réaliser une machine thermique motrice.
- c) Il est impossible d'obtenir du travail au cours d'un cycle monotherme.

III-3-4. Quatrième énoncé (probabilité thermodynamique)

Un système isolé peut évoluer spontanément de telle façon qu'il passe d'un état initial avec la probabilité thermodynamique minimale vers un état final avec la probabilité thermodynamique maximale.

III-3-4-1. Notion de probabilité thermodynamique

Soit un système composé de N particules, avec $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$:

Pour N_1 nous avons l'énergie ϵ_1 .

Pour N_2 nous avons l'énergie $\epsilon_2 = \epsilon_1 + a$.

Pour N_3 nous avons l'énergie $\epsilon_3 = \epsilon_1 + 2a$.

.....

- Un même macro-état du système (macro-état : état défini par les paramètres thermodynamiques P, T expérimentales) peut exister pour la différente répartition de l'énergie entre les particules qui composent ce système, à condition que l'énergie totale du système soit constante.
- Un même macro-état du système peut être réalisé par un grand nombre de micro-états.
- Le nombre de micro-états qui réalisent le macro-état considéré s'appelle probabilité thermodynamique.

$$P = N! / \pi_i N_i!$$

Deux cas sont à considérer :

- a) Soit toutes les particules ayant la même énergie, dans ce cas :

$$P_{\min} = N! / N! = 1$$

- b) Soit chaque particule ayant une énergie différente, dans ce cas :

$$P_{\max} = N! / 1! 1! \dots = N!$$

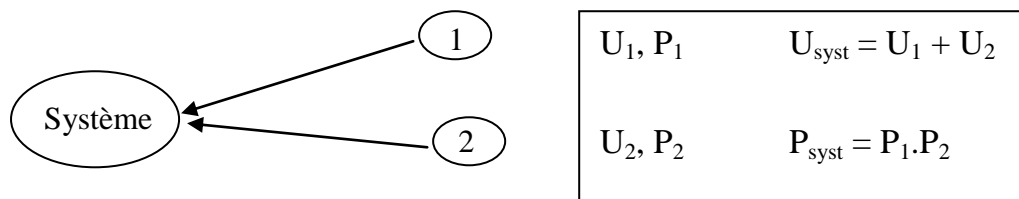
CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

Conclusion : Un système isolé peut évoluer spontanément d'un état moins probable vers un état plus probable.

Si $P_1 > P_2$, le passage du système d'un état 1 vers un état 2 est pratiquement impossible.

Exemple : la probabilité partielle d'une mole d'un système est égale à P , avec $P = N_A!$ (N_A : nombre d'Avogadro).

Il est à noter que la probabilité thermodynamique P n'est pas commode pour être utilisée comme le critère des transformations spontanées car la fonction P est multiplicative, tandis que les fonctions thermodynamiques U , H , ... sont des fonctions additives. Soit un système composé de deux parties notées 1 et 2. Leurs énergies internes et leurs probabilités thermodynamiques sont notées U_1 , P_1 et U_2 , P_2 respectivement. L'énergie du système étant la somme des deux énergies, quant à la probabilité du système elle représente le produit des deux probabilités :



C'est pourquoi Boltzmann a proposé d'utiliser le logarithme de la probabilité thermodynamique :

$$\ln P = \ln (P_1 \cdot P_2) = \ln P_1 + \ln P_2$$

Il a été également proposé que :

$$K \ln P = S$$

S : nouvelle grandeur thermodynamique, appelée entropie du système.

K : coefficient de proportionnalité, appelée constante de Boltzmann.

L'entropie S est une fonction de la probabilité thermodynamique.

III-3-5. Cinquième énoncé

« L'entropie du système isolé tend vers le maximum ».

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

La variation de l'entropie d'un système est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T \quad \text{ou bien : } dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \quad (\text{Joule}/^\circ\text{K})$$

Q_{rev} = quantité de chaleur communiquée au système au cours d'une transformation réversible à une température T.

D'après le premier principe de la thermodynamique, on sait que le travail réversible représente le travail maximum, donc $Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irr}}$. Il convient donc d'écrire les inégalités suivantes :

$$\Delta S > Q_{\text{irr}}/T \quad \text{ou bien : } dS > \delta Q_{\text{irr}}/T$$

Et en général :

$dS \geq \delta Q/T$: inégalité de Clausius (expression mathématique du second principe de la thermodynamique).

L'entropie S est une fonction d'état, donc sa variation ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta S_{\text{rev}} = \Delta S_{\text{irr}}$$

- Toutes les transformations irréversibles (naturelles) se déroulent spontanément (sans aucune influence extérieure) pour augmenter l'entropie du système isolé ($\Delta S > 0$).
- Quant une transformation irréversible mène le système isolé à son état d'équilibre, l'entropie du système atteint le maximum, donc sa variation est nulle ($\Delta S = 0$).
- Pour les transformations antinaturelles (qui peuvent se dérouler non spontanément ou qui ne se déroulent pas du tout), la variation de l'entropie est négative ($\Delta S < 0$).

III-3-6. Sixième énoncé

Toutes les transformations spontanées qui se déroulent dans un système isolé augmentent son entropie.

- L'entropie est une fonction thermodynamique qui interprète le désordre d'un système.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

- Dans une transformation irréversible, l'entropie de l'univers augmente. Dans une transformation irréversible l'entropie de l'univers demeure constante. En aucun cas, l'entropie de l'univers ne décroît.

III-4. Méthodes de calcul d'entropie

III-4-1. Variation d'entropie au cours du chauffage

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q_{\text{rev}}/T = S(T_2) - S(T_1)$$

La variation de l'entropie d'un système au cours du chauffage peut se calculer soit à volume constant, soit à pression constante :

- a) Chauffage à volume constant :

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU = C_v dT \quad (\text{pour une mole})$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT/T = \int_{T_1}^{T_2} C_v d \ln T$$

- c) Chauffage à pression constante :

$$\delta Q_{\text{rev}} = dH = C_p dT \quad (\text{pour une mole})$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

III-4-2. Variation d'entropie au cours de la transformation de phase

La transformation de phase s'effectue à T et P constantes :

$$\Delta S = \Delta H/T \quad \text{avec} \quad \Delta H = (\Delta H_{\text{fus}}, \Delta H_{\text{vap}}, \Delta H_{\text{sub}})$$

$$\text{et} \quad T = (T_{\text{fus}}, T_{\text{vap}}, T_{\text{sub}})$$

Le système isolé comporte toujours deux parties :

- Une partie travaillante (système travaillant)
- Une source de chaleur

$$\Delta S_{\text{syst.isolé}} = (\Delta S_{\text{syst.tr}} + \Delta S_{\text{s..chal.}}) > 0$$

Exemple III-2 :

- a) Calculer ΔS de vaporisation d'une mole de méthane, sachant que $\Delta H_{\text{vap}} = 9,27 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}$ et $T_{\text{eb}} = -161,7^\circ\text{C}$.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

b) Calculer la variation d'entropie du système isolé.

Solution :

$$a) \Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{eb}} = 83,1 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$\Delta S_{\text{vap}} > 0$ (entropie du gaz (S_v) est toujours supérieure à l'entropie du liquide (S_l))

b) Système isolé : (L \rightleftharpoons V) + Source de chaleur

La source de chaleur donne au système travaillant une chaleur de 9,27 kJ, donc

$$\Delta H_{\text{S.chal}} = -9,27 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S_{\text{S.chal}} = -9,27 \cdot 10^3 / 111,5 = -83,1 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta S_{\text{syst.isolé}} = 83,1 - 83,1 = 0 \text{ (nous avons une transformation réversible)}$$

Conclusion : $\Delta S = 0$ d'un système isolé au cours d'une transformation réversible.

III-4-3. Variation d'entropie d'un système isolé en détente isotherme réversible

Soit une détente isotherme de n moles d'un gaz parfait à titre d'exemple. La variation d'entropie du système isolé au cours de la détente réversible est égale à la somme de la variation d'entropie du système travaillant (gaz parfait en détente) plus celle de la source de chaleur (le thermostat par exemple).

Détente isotherme réversible : $\Delta U = 0$ et $W_{\text{rev}} = -Q_{\text{rev}}$

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

$$\Delta S_{\text{syst.tr}} = Q_{\text{rev}}/T = nRT \ln V_2/V_1 / T \text{ (} Q_{\text{rev}} \text{ : ce que reçoit le système)}$$

$$\Delta S_{\text{s.chal}} = -nRT \ln V_2/V_1 / T \text{ (-} Q_{\text{rev}} \text{ : ce que cède la source de chaleur)}$$

$$\Delta S_{\text{syst.isolé}} = \Delta S_{\text{syst.tr}} + \Delta S_{\text{s.chal}} = 0 \Rightarrow \text{Transformation réversible}$$

III-4-4. Entropie absolue d'un corps pur à une température T

$$S(T) = S(0^\circ\text{K}) + \int_0^{T_{\text{fu}}} C_{p_s} dT/T + \Delta S_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} C_{p_l} dT/T + \Delta S_{\text{vap}} + \int_{T_{\text{eb}}}^T C_{p_v} dT/T$$

Remarque : d'après le postulat de Planck (1911), l'entropie absolue des corps solides sous forme de cristaux parfaits est nulle à zéro absolue (0°K) : $S(0^\circ\text{K}) = 0$.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

III-4-5. Variation d'entropie d'une réaction qui se déroule à deux températures différentes

Connaissant la variation d'entropie d'une réaction à une température T_1 , on peut prévoir sa variation d'entropie à une température T_2 selon la même relation de Kirchhoff :

$$\Delta S_R(T_2) = \Delta S_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta(nC_p) dT/T$$

$$\Delta(nC_p) = \sum_j n_j C_{p_j} - \sum_i n_i C_{p_i}$$

C_{p_i} : capacité calorifique des réactifs

C_{p_j} : capacité calorifique des produits

III-4-6. Variation d'entropie d'une réaction en fonction des entropies absolues des corps réagissant

Soit une réaction hypothétique de type : $n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D$

n_A, n_B, n_C et n_D sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

$$\Delta S^\circ_R(T) = \sum_j n_j S^\circ_j(T) - \sum_i n_i S^\circ_i(T)$$

$S^\circ_j(T)$: entropie absolue du produit j à une température T

$S^\circ_i(T)$: entropie absolue du réactif i à une température T

Soit pour la réaction hypothétique ci-dessus:

$$\Delta S^\circ_R(T) = [n_C S^\circ_C(T) + n_D S^\circ_D(T)] - [n_A S^\circ_A(T) + n_B S^\circ_B(T)]$$

On connaît d'après le premier principe de la thermodynamique que :

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

$$\delta W = -PdV \text{ donc } dU = \delta Q - PdV$$

D'après le second principe on pose $\delta Q = TdS$

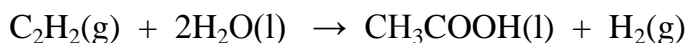
$$\text{Donc } dU = TdS - PdV :$$

L'équation ci-dessus représente l'équation principale de la thermodynamique, connue sous le nom de « Master equation ». C'est l'équation qui réunit les premier et second principes de la thermodynamique.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

Exemple III-3 :

Soit la réaction suivante se déroulant à 500°K et sous 1atm :



1) Déterminer sa variation d'entropie à 500°K. Les données thermodynamiques de la réaction sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

2) Sachant que $\Delta H_r^\circ(298^\circ\text{K}) = -142 \text{ kJ}$, cette réaction se déroule-t-elle spontanément à 500°K dans le sens de formation des produits ? Justifiez votre réponse.

Composé	S° (298°K), J/mol°K	Cp = a + bT (J/mole°K)	
		a	b x 10 ⁺³
C ₂ H ₂ (g)	200,8	5,607	20,499
H ₂ O(l)	69,96	17,996	2,70
CH ₃ COOH(l)	159,8	13,10	55
H ₂ (g)	130,6	6,95	-0,20

Solution :

1) Calcul de la variation d'entropie de la réaction à 500°K :

$$\Delta S_r^\circ(500^\circ\text{K}) = \Delta S_r^\circ(298^\circ\text{K}) + \int_{T_2}^{T_1} \Delta n C_p dT/T \quad (\text{loi de Kirchhoff})$$

$$\Delta S_r^\circ(298^\circ\text{K}) = \Delta S^\circ(\text{H}_2(\text{g}), 298^\circ\text{K}) + \Delta S^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}), 298^\circ\text{K}) - 2 \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298^\circ\text{K}) - \Delta S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}), 298^\circ\text{K}).$$

$$\text{A. N. : } \Delta S_r^\circ(298^\circ\text{K}) = -50,3 \text{ J/}^\circ\text{K}.$$

$$\Delta n C_p = C_p(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})) + C_p(\text{H}_2(\text{g})) - 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - C_p(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})).$$

En remplaçant Cp de chaque composé par son expression a + bT, et en tenant compte des constantes a et b, on obtient l'expression de ΔnCp de la réaction :

$$\Delta n C_p = -21,55 + 29.10^{-3} T$$

$$\Delta S_r^\circ(500^\circ\text{K}) = -50,3 + \int_{298}^{500} (-21,55 + 29.10^{-3} T) dT/T$$

$$\text{A. N. : } \Delta S_r^\circ(500^\circ\text{K}) = -55,3 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

Cette réaction s'accompagne d'une diminution de l'entropie à $T = 500^\circ\text{K}$ et 1atm.

2) Pour savoir si cette réaction se déroule spontanément ou non à 500°K et 1atm, dans le sens de la formation des produits, on doit calculer son ΔG°_r à 500°K :

$$\Delta G^\circ_r (500^\circ\text{K}) = \Delta H^\circ_r (500^\circ\text{K}) - 500 \cdot \Delta S^\circ_r (500^\circ\text{K})$$

Connaissons $\Delta S^\circ_r (500^\circ\text{K})$, calculons $\Delta H^\circ_r (500^\circ\text{K})$:

$$\Delta H^\circ_r (500^\circ\text{K}) = \Delta H^\circ_r (298^\circ\text{K}) + \int_{298}^{500} (-21,55 + 29 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\text{A. N. : } \Delta H^\circ_r (500^\circ\text{K}) = -143990 \text{ Joules.}$$

$$\Delta G^\circ_r (500^\circ\text{K}) = -116340 \text{ Joules.}$$

$\Delta G^\circ_r (500^\circ\text{K}) < 0 \rightarrow$ la réaction se déroule spontanément à 500°K et 1atm dans le sens de la formation des produits.

III-5. Les fonctions thermodynamiques de Helmholtz et de Gibbs

Soit l'inégalité de Clausius pour un système travaillant :

$$dS - \delta Q/T \geq 0$$

Considérons les transformations à V et T constants puis à P et T constantes :

III-5-1. Transformation à V et T constants

$dU = \delta Q_v$, en remplaçant cette équation dans celle de Clausius on obtient :

$dS - dU/T \geq 0$, on multiplie l'équation obtenue par $-T$ et on obtient :

$$dU - TdS \leq 0$$

dU : variation infinitésimale de l'énergie interne du système travaillant

dS : variation infinitésimale de l'entropie du système travaillant

De ce qui précède, on aboutit à :

$$dF = dU - TdS$$

$F = U - TS$: énergie libre de Helmholtz

F : nouvelle fonction thermodynamique qui exprime la variation de l'énergie libre du système ($dF \leq 0$).

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

III-5-2. Transformation à P et T constantes

$dH = \delta Q_p$, en remplaçant cette équation dans celle de Clausius on obtient :

$dS - dH/T \geq 0$, en faisant les mêmes transformations on obtient :

$$dH - TdS \leq 0$$

On pose : $dH - TdS = dG$: enthalpie libre ou énergie de Gibbs

$$G = H - TS$$

G : nouvelle fonction thermodynamique qui exprime la variation de l'enthalpie libre du système ($dG \leq 0$).

Conclusion :

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 :

- Si $\Delta F < 0$ (ou si $\Delta G < 0$) \Rightarrow le système évolue spontanément.
- Si $\Delta F = 0$ (ou si $\Delta G = 0$) \Rightarrow le système est à l'équilibre.
- Si $\Delta F > 0$ (ou si $\Delta G > 0$) \Rightarrow la transformation est impossible, ou bien le système n'évolue pas spontanément.

III-6. Les fonctions caractéristiques en thermodynamique et les équations de Maxwell

III-6-1. Première équation de Maxwell

Soit l'équation principale de la thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

$U = f(S, V)$: l'énergie interne est fonction des variables S et V.

On peut écrire cette équation sous sa forme différentielle totale exacte (DTE) :

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS - (\partial U / \partial V)_S dV \quad (2)$$

De (1) et (2) on obtient les égalités suivantes :

$$(a) (\partial U / \partial S)_V = T$$

$$(b) (\partial U / \partial V)_S = -P$$

Conclusion : U est une fonction caractéristique de S et V et ses dérivées partielles expriment les paramètres du système T et P.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

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 :

$$(a)' \quad (\partial T / \partial V)_S = (\partial^2 U / \partial S \partial V)$$

$$(b)' \quad -(\partial P / \partial S)_V = (\partial^2 U / \partial V \partial S)$$

Etant donné que l'équation (2) est une DTE, donc (a)' \Leftrightarrow (b)' :

$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$; cette équation peut s'écrire comme suit :

$$\boxed{(\partial S / \partial P)_V = -(\partial V / \partial T)_S \quad (I)}$$

Première équation de Maxwell

III-6-2. Deuxième équation de Maxwell

Soit l'équation de l'enthalpie suivante :

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

On remplace dU par son expression ($dU = TdS - PdV$) :

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1)$$

$H = f(S, P)$: H est 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 :

$$dH = (\partial H / \partial S)_P dS + (\partial H / \partial P)_S dP \quad (2)$$

De (1) et (2) on obtient les équations suivantes :

$$(a) \quad (\partial H / \partial S)_P = T$$

$$(b) \quad (\partial H / \partial P)_S = V$$

Les dérivées des termes des équations (a) et (b) par rapport à l'autre variable donnent les équations (a)' et (b)' suivantes :

$$(a)' \quad \partial^2 H / \partial S \partial P = (\partial T / \partial P)_S$$

$$(b)' \quad \partial^2 H / \partial P \partial S = (\partial V / \partial S)_P$$

De même, puisque H est une DTE, nous avons (a)' \Leftrightarrow (b)', donc :

$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$, cette équation peut également s'écrire comme suit :

$$\boxed{(\partial P / \partial T)_S = (\partial S / \partial V)_P \quad (II)}$$

Deuxième équation de Maxwell

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

III-6-3. Troisième équation de Maxwell

Soit l'énergie libre F de Helmholtz :

$$F = U - TS$$

$dF = dU - TdS - SdT$, en remplaçant dU par $TdS - PdV$, on obtient :

$$dF = -SdT - PdV \quad (1)$$

$F = f(T, V)$: fonction caractéristique des variables T et V. Ses dérivées partielles expriment les paramètres du système S et P.

$$dF = (\partial F/\partial T)_V dT + (\partial F/\partial V)_T dV \quad (2)$$

De même, on a les équations suivantes déduites de (1) et (2) :

$$(a) \quad (\partial F/\partial T)_V = -S$$

$$(b) \quad (\partial F/\partial V)_T = -P$$

En dérivant (a) par rapport à V et (b) par rapport à T on obtient les égalités suivantes :

$$(a)' \quad \partial^2 F/\partial T \partial V = -(\partial S/\partial V)_T$$

$$(b)' \quad \partial^2 F/\partial V \partial T = -(\partial P/\partial T)_V$$

De (a)' et (b)' on obtient la troisième équation de Maxwell :

$$\boxed{(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \quad (III)}$$

Troisième équation de Maxwell

III-6-4. 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 :

$$dG = VdP - SdT \quad (1)$$

$G = f(P, T)$: fonction caractéristique des variables P et T et ses dérivées partielles expriment les paramètres du système V et S.

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

III-7. Méthodes de calcul de l'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.

III-7-1. Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique

Considérons la transformation de n moles d'un gaz parfait à température constante, d'une pression initiale P_1 à une pression finale P_2 :

$$P_1, n, T (E_1 : \text{Etat initial}) \rightarrow P_2, n, T (E_2 : \text{Etat final})$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$T = \text{Cst} \Rightarrow dT = 0$$

$$dG = VdP \Rightarrow dG/dP = V \text{ ou encore } \partial G/\partial P = V$$

$$\text{D'où } \int_{E_1}^{E_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

On pose $V = nRT/P$ et on remplace dans l'intégrale ci-dessus :

$$\Delta G_T = G(E_2) - G(E_1)$$

$$= nRTL \ln(P_2/P_1)$$

$$G_{P_2, T} - G_{P_1, T} = nRTL \ln(P_2/P_1)$$

Lorsque l'état initial est un état standard, on a $P_1 = P^\circ = 1 \text{ atm}$ et on écrit

$$G_{P_1, T} = G^\circ_T :$$

Donc pour une transformation qui se réalise à une température T , d'un état standard P° vers un état donné de pression P , la variation d'enthalpie libre est égale à :

$$\Delta G_T = G_{T, P} - G^\circ_T$$

$$= nRTL \ln P$$

$$\text{Donc } G_{T, P} = G^\circ_T + nRTL \ln P$$

$G_{T, P}$: enthalpie libre de n moles d'un GP à la température T , sous la pression P .

III-7-2. Variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique

Pour une réaction de type : Réactifs \longrightarrow Produits

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

$$\Delta G^{\circ}_r = \Sigma \Delta G^{\circ}_f (\text{produits}) - \Sigma \Delta G^{\circ}_f (\text{réactifs})$$

ΔG°_f : c'est l'enthalpie libre standard de formation d'un composé. ΔG°_f étant égale à la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction de formation de ce composé à partir de ses éléments. ΔG°_f de l'élément étant pris égale à zéro dans son état standard.

- Si $\Delta G^{\circ}_r < 0 \Rightarrow$ sens du déroulement de la réaction à droite : \longrightarrow

- Si $\Delta G^{\circ}_r > 0 \Rightarrow$ sens du déroulement de la réaction à gauche: \longleftarrow

$$\text{Soit } G = H - TS$$

$$\text{Donc } \Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r$$

ΔG°_r est la variation d'enthalpie libre dans une transformation isotherme d'un système dont l'état initial et l'état final sont les états standards des réactifs et des produits.

Connaissant les valeurs standards de ΔH°_r et ΔS°_r d'une réaction s'effectuant à température T, on peut calculer la variation de son enthalpie libre ΔG°_r :

$$\Delta H^{\circ}_r = \Sigma \Delta H^{\circ}_f (\text{produits}) - \Sigma \Delta H^{\circ}_f (\text{réactifs})$$

$$\Delta S^{\circ}_r = \Sigma \Delta S^{\circ}_f (\text{produits}) - \Sigma \Delta S^{\circ}_f (\text{réactifs})$$

Dans les guides thermodynamiques, on trouve les valeurs de ΔH°_f et de S°_f des réactifs et des produits aux conditions standards (1atm et 298°K), ce qui permet de calculer ΔH°_r et ΔS°_r aux conditions standards.

La loi de Kirchhoff permet également de calculer ces mêmes valeurs à n'importe quelle température T.

Exemple III-4 :

Soit la réaction s'effectuant sous 1atm et 298°K : $C + O_2 \rightarrow CO_2$

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta G^{\circ}_{CO_2} - (\Delta G^{\circ}_C + \Delta G^{\circ}_{O_2})$$

$$= -109,3 - (0 + 0) = -109,3 \text{ kcal.}$$

III-8. Conclusion

Le présent chapitre avait pour but d'étudier les transformations spontanées et les non spontanées et de déterminer un sens à leur évolution énergétique. Il s'agit donc de déterminer la variation d'entropie du système, nouvelle grandeur thermodynamique dont le signe permet d'orienter l'énergie du système. Le symbole d'égalité admis par

CHAPITRE III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Le second principe de la thermodynamique

le premier principe, a été remplacé dans le second principe par d'autres symboles mathématiques, à savoir, la flèche à droite reflétant l'évolution spontanée, celle à gauche reflétant l'évolution non spontanée et la double flèche mettant en exergue l'état d'équilibre. En plus des fonctions d'état les plus connues en thermodynamique, à savoir, l'énergie interne et l'enthalpie, on s'est familiarisé dans ce chapitre avec d'autres fonctions d'état, à savoir, l'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs, ΔG , et l'énergie libre d'Helmholtz, ΔF . Le signe de ces dernières représente en thermodynamique un résultat révolutionnaire puisqu'il permet d'étudier aussi bien l'évolution des systèmes isolés et les non isolés.

IV-1. Coexistence des phases

Soit les transformations physiques suivantes :

Solide \rightleftharpoons liquide ; Solide \rightleftharpoons Vapeur ; Liquide \rightleftharpoons Vapeur

Dans chacune de ces transformations, il y a équilibre entre deux phases. Il s'agit des systèmes hétérogènes. Ces derniers sont dits unitaires quand ils sont composés d'une seule substance. Il est important de rappeler tout d'abord les définitions de base suivantes :

- **Un système hétérogène** est tout système qui contient au moins deux phases. Dans ce système, les phases sont limitées par des surfaces de séparation (figure IV-1).

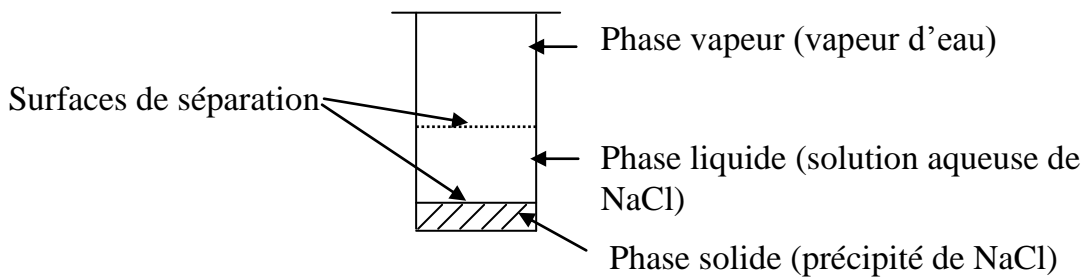


Figure IV-1 : Solution aqueuse sursaturée de NaCl. Coexistence de phases.

- **Un système homogène** est tout système qui contient une seule phase. Dans ce système il n'y a pas de surface de séparation. Exemple de mélange de deux gaz ($N_2 + O_2$) à $300^\circ K$. A cette température, pas de réaction et par conséquent le système est homogène et pas de surface de séparation.
- **Une phase** est une partie homogène dans un système hétérogène qui possède les propriétés thermodynamiques (propriétés physiques et chimiques) similaires en tout point (figure IV-2).
- **Constituant** : c'est le corps qui compose le système et qui peut exister indépendamment des autres.

Exemple : solution aqueuse de NaCl. On a deux constituants dans cette solution : H₂O et NaCl. Mais on ne peut pas dire que Na⁺ et Cl⁻ sont des constituants car ils ne peuvent pas exister d'une façon indépendante l'un de l'autre.

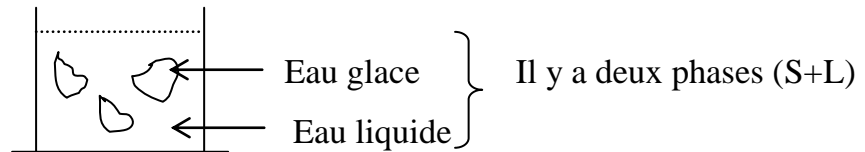


Figure IV-2 : Système bi-phasique liquide-solide. Existence des surfaces de séparations.

IV-2. Stabilité des phases

Pour déterminer la stabilité des phases, on choisit la fonction de Gibbs comme outil thermodynamique :

$$G = f(T, P) \rightarrow dG = VdP - SdT$$

Quant on raisonne pour une mole, on utilise la fonction molaire de Gibbs (\underline{G}) :

$$(\partial \underline{G} / \partial T)_P = -\underline{S} \quad (\text{entropie molaire}) \quad \text{et} \quad (\partial \underline{G} / \partial P)_T = \underline{V} \quad (\text{volume molaire})$$

$(\partial \underline{G} / \partial T)_P = -\underline{S}$: l'entropie molaire a toujours la valeur positive, donc \underline{G} diminue avec l'augmentation de la température (figure IV-3).

$(\partial \underline{G} / \partial P)_T = \underline{V}$: \underline{G} augmente toujours avec l'augmentation de la pression.

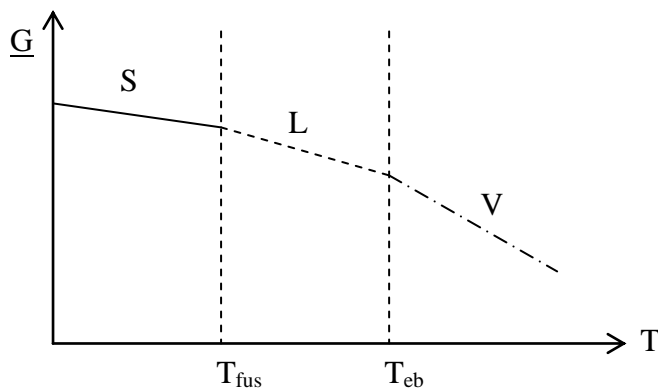


Figure IV-3 : Variation de la fonction de Gibbs molaire \underline{G} en fonction de la température.

$$\left. \begin{array}{l} \underline{G}(s) = \underline{G}(l) \text{ à } T_{\text{fus}} \\ \underline{G}(l) = \underline{G}(g) \text{ à } T_{\text{eb}} \end{array} \right\} \Delta G = 0$$

Analyse du diagramme $G = f(T)$ (figure IV-3) :

- La pente de la courbe $G = f(T)$ en phase solide (segment rouge) est inférieure à celle en phase liquide (segment bleu) car l'entropie S du solide est inférieure à celle du liquide d'un même corps.
- La pente de la courbe en phase liquide est inférieure à celle en phase vapeur (segment noir) car l'entropie S du liquide est inférieure à celle du gaz d'un même corps.
- La stabilité d'une phase est déterminée par la valeur minimale de G , à T et P constantes :
Si $T > T_{eb} \rightarrow \Delta G < 0$ à T et P constantes : la phase gazeuse est la plus stable. Le corps passe spontanément de l'état liquide à l'état gazeux.

IV-3. Equation de Clausius-Clapeyron appliquée aux équilibres de phases

Soit deux phases I et II d'un corps pur à T et P constantes. La condition d'équilibre est exprimée par :

$$\underline{G} \text{ (I)} = \underline{G} \text{ (II)} \quad (1)$$

Si on change les paramètres extérieurs d'une façon infinitésimale :

$T + dT$ et $P + dP$, l'enthalpie libre molaire \underline{G} change également d'une façon infinitésimale :

$$\underline{G} \text{ (I)} + d\underline{G} \text{ (I)} = \underline{G} \text{ (II)} + d\underline{G} \text{ (II)} \quad (2)$$

En comparant (1) et (2) on constate que:

$$d\underline{G} \text{ (I)} = d\underline{G} \text{ (II)} \quad (3)$$

Soit : $dG = -SdT + VdP$, en remplaçant dans (3) on obtient :

$$-\underline{S} \text{ (I)} dT + \underline{V} \text{ (I)} dP = -\underline{S} \text{ (II)} dT + \underline{V} \text{ (II)} dP$$

$$[\underline{S} \text{ (II)} - \underline{S} \text{ (I)}] dT = [\underline{V} \text{ (II)} - \underline{V} \text{ (I)}] dP$$

$$\Delta \underline{S} dT = \Delta \underline{V} dP \quad (4)$$

$\Delta \underline{S}$: variation de l'entropie molaire de transformation de phase

$\Delta \underline{V}$: variation du volume molaire de transformation de phase

De (4) : $dP/dT = \Delta \underline{S} / \Delta \underline{V}$

Sachant que $\Delta \underline{S} = \Delta \underline{H} / T$, donc :

$$dP/dT = \Delta \underline{H} / T \Delta \underline{V} \quad (5) \text{ (Equation de Clausius Clapeyron)}$$

Nous allons appliquer l'équation de Clausius Clapeyron aux différents équilibres de phases :

IV-3-1. Equilibre solide-liquide (fusion)

$$dP/dT = \Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}} \Delta V_{\text{fus}}$$

On a $\Delta H_{\text{fus}} > 0$ et $T_{\text{fus}} > 0$, donc :

- Si $\Delta V_{\text{fus}} > 0 \rightarrow dP/dT > 0$: pente de la courbe > 0 et donc T_{fus} augmente avec l'augmentation de P_{ext} .
- Si $\Delta V_{\text{fus}} < 0 \rightarrow dP/dT < 0$, donc T_{fus} diminue avec l'augmentation de P_{ext} .

La figure IV-4 représente le diagramme des phases d'une substance pure :

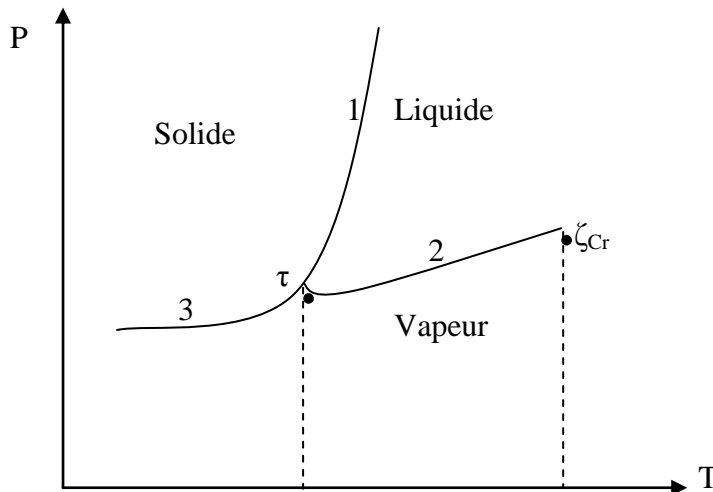


Figure IV-4 : Diagramme (P, T) d'un corps pur. τ : point triple et ζ_{Cr} : point critique.

- 1 : courbe de fusion (solide \rightleftharpoons liquide)
- 2 : courbe d'ébullition (liquide \rightleftharpoons vapeur)
- 3 : courbe de sublimation (solide \rightleftharpoons vapeur)

Au point triple τ , il y a coexistence des trois phases du corps pur.

Au-delà du point critique ζ_{Cr} , on n'a plus la vapeur. Le corps pur est à l'état gazeux.

IV-3-2. Equilibre liquide – vapeur (ébullition)

$$dP/dT = \Delta \underline{H}(\text{vap}) / [T_{\text{eb}} \cdot \Delta \underline{V}(\text{vap})]$$

$\Delta \underline{H}(\text{vap}) > 0$; $T_{\text{eb}} > 0$ et $\Delta \underline{V}(\text{vap}) > 0$ ($V_{\text{vap}} \gg V_l$), donc :

$dP/dT > 0$ toujours pour ce type d'équilibre

$$P \underline{V} = RT \rightarrow \underline{V} = RT/P, \text{ donc :}$$

$$dP/dT = \Delta \underline{H}(\text{vap}) \cdot P/T \cdot R \cdot T = \Delta \underline{H}(\text{vap}) \cdot P/RT^2$$

$$\text{Donc : } dP/P = \Delta \underline{H}(\text{vap}) dT/RT^2$$

Soit : $d \ln P/dT = \Delta \underline{H}(\text{vap})/RT^2$: cette équation indique l'influence de la température sur la pression de vapeur saturante. Dans ce cas, la pression de vapeur saturante est égale à la pression extérieure.

IV-3-3. Equilibre solide – vapeur (sublimation)

$$dP/dT = \Delta \underline{H}_{\text{Sub}} / T_{\text{Sub}} \Delta \underline{V}_{\text{Sub}}$$

Nous avons : $\Delta \underline{H}_{\text{Sub}} > 0$, $\Delta \underline{V}_{\text{Sub}} > 0$ et $T_{\text{Sub}} > 0$

Donc le terme dP/dT est toujours positif

En appliquant la même méthode que pour l'équilibre liquide-vapeur, on obtient pour l'équilibre solide-vapeur l'équation de Clausius :

$$d \ln P/dT = \Delta \underline{H}_{\text{Sub}}/RT^2$$

L'équation ci-dessus indique l'influence de la température sur la pression de vapeur saturante.

IV-4. Résolution de l'équation de Clausius-Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur

N.B : L'équilibre solide-vapeur aura le même raisonnement que celui liquide-vapeur :

$$d \ln P/dT = \Delta \underline{H}_V/RT^2 \rightarrow [\ln P = - \Delta \underline{H}_V/RT + \text{Cst}] \text{ (après intégration)}$$

Dans une première approximation, on considère que $\Delta \underline{H}_V$ est indépendante de la température, donc on peut écrire : $\Delta \underline{H}_V = \text{Cst}$, (figure IV-5).

En intégrant entre l'état initial et l'état final, on obtient :

$$\ln(P_2/P_1) = \Delta \underline{H}_V/R(1/T_1 - 1/T_2)$$

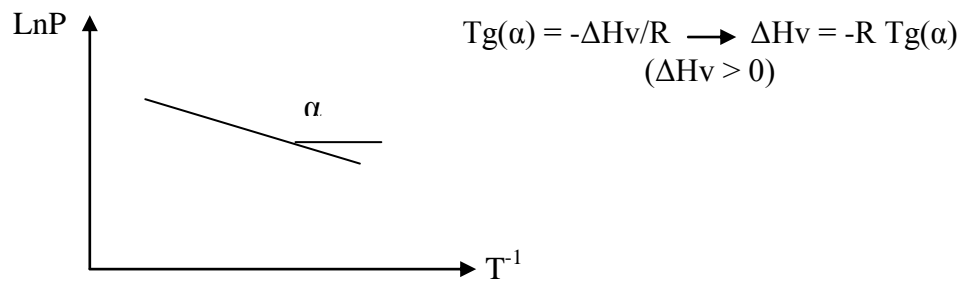


Figure IV-5 : Variation de LnP en fonction de 1/T.

En réalité, ΔH_v dépend de la température :

$$\Delta H(T) = \Delta H_I + \int \Delta C_p dT \quad (\text{formule de Kirchhoff})$$

Avec $\Delta C_p = C_p(V) - C_p(l)$ et $\Delta H_I =$ variation d'enthalpie à l'état initial.

$$\text{Ln}P = -\frac{\Delta H_I}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \Delta C_p dT + i$$

$i =$ la vraie constante chimique d'un corps pur.

IV-5. Première connaissance avec la règle des phases

Soit le diagramme des phases d'une substance pure présenté dans la figure IV-6.

En analysant ce diagramme, on peut faire les constatations suivantes :

- Pour le point a : on a une seule phase solide (I), en même temps on peut changer deux variables (P et T par exemple) mais le nombre de phases reste invariable. On dit qu'au point a, la variance de a est égale à 2 ($V = 2$) : système bivariant.
- Pour le point b : on a deux phases (liquide : II et vapeur : III), on peut changer un seul paramètre (ou bien P, ou bien T) pour conserver le nombre de phases. On dit qu'au point b, la variance du système est égale à 1 ($V = 1$) : système monovariant.
- Pour le point O : on a trois phases, nous ne pouvons changer aucun paramètre pour conserver le nombre de phases. On dit qu'au point O, la variance du système est nulle ($V = 0$) : système invariant. Il s'agit du point triple ou point eutectique.

On peut donc définir la variance d'un système comme suit : c'est le nombre de paramètres extérieurs qu'on peut changer sans varier le nombre de phases ou sans provoquer la rupture de l'équilibre.

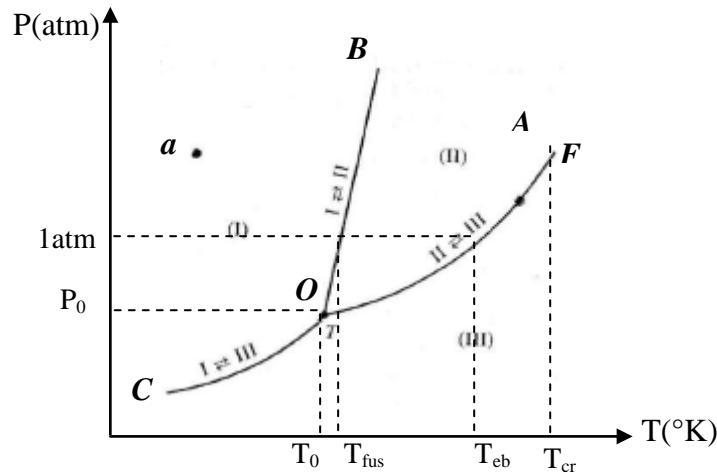


Figure IV-6 : Digramme des phases d'une substance pure.

Pour un système : $V = C - \varphi + 2$ (règle des phases ou loi de Gibbs)

V = variance du système

C = nombre de constituants indépendants

φ = nombre de phases

2 = nombre de paramètres extérieurs (dans notre cas)

Donc la variance du système hétérogène unitaire est égale à :

$$V = 3 - \varphi \text{ (car } C = 1\text{)}$$

Analysons les courbes caractéristiques OB, OC et OA :

- La courbe OB : exprime l'équilibre solide-liquide (I=II), elle est exprimée par l'équation :

$$dT/dP = T_{\text{fus}} \cdot \Delta V_{\text{fus}} / \Delta H_{\text{fus}}$$

Pour l'eau, $\Delta V_{\text{fus}} < 0 \rightarrow$ la pente est négative : cet effet s'appelle contraction.

- La courbe OC : exprime l'équilibre solide-vapeur (I=III), elle est exprimée par l'équation :

$$d \ln P / dT = \Delta H_{\text{sub}} / RT^2$$

- La courbe OA : exprime l'équilibre liquide-vapeur (II=III), elle est exprimée par l'équation :

$$d \ln P / dT = \Delta H_v / RT^2$$

Cette courbe est limitée par le point F, donc par la température critique (T_{Cr}) :

C'est la température au-delà de laquelle le corps pur ne peut coexister sous forme de liquide et de vapeur sous aucune pression : c'est le gaz.

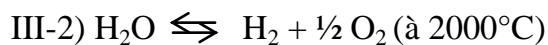
Aux températures critiques, les propriétés du gaz et de la vapeur sont identiques.

Exemples d'application (de III-1 à III-5) :

Pour chacun des systèmes suivants, déterminer le nombre total de constituants, le nombre de constituants indépendants et le nombre de phases. En déduire la variance.



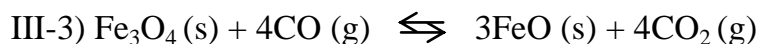
$C = 1 ; \varphi = 2 \rightarrow V = C - \varphi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$ (équilibre monovariant)



$C = 2$ (il y a trois constituants et une relation qui les relie : $C = 3 - 1 = 2$).

$\varphi = 1 \rightarrow$ une phase gazeuse.

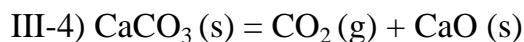
$V = 2 - 1 + 2 = 3 \rightarrow$ équilibre trivariant : il faut fixer T et P et une autre variable comme la pression partielle de l'un des gaz par exemple.



$C = 4 - 1$ (il y a quatre constituants et une relation qui les relie)

$\varphi = 2 \text{ solides} + 1 \text{ gaz} = 3$

$V = 2$ (système bivariant) \rightarrow il faut fixer T et P pour définir l'équilibre.



Même raisonnement que l'exemple III-3,

$C = 3 - 1$ (il y a trois constituants et une relation qui les relie)

$\varphi = 2 \text{ solides} + 1 \text{ gaz} = 3$

$V = 1$, le système est monovariant, il suffit d'un facteur de l'équilibre pour déterminer le système. Si on choisit le facteur T par exemple, les autres facteurs sont tous fonction uniquement de T , en particulier la pression partielle de CO_2 qui est ici égale à la pression totale P du système.

III-5) Soit les corps suivants présents à l'équilibre :



Déterminer le nombre total de constituants, le nombre de constituants indépendants, le nombre de phases et le nombre d'équilibres entre ces corps.

Sont-ils tous des équilibres indépendants ? Pourquoi ?

En se basant sur ces résultats, déterminer la variance du système.

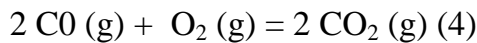
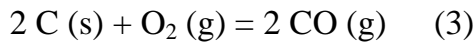
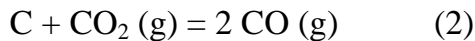
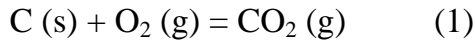
Solution :

Il y a quatre constituants au total, mais seulement deux constituants indépendants :

C (s) et $\text{O}_2 (\text{g})$: $C = 2$.

$\varphi = 1 \text{ solide} + 1 \text{ gaz} = 2$

Il y a quatre équilibres entre ces corps :



Le nombre d'équilibres indépendants :

$(3) = (1) + (2)$: donc (3) n'est pas un équilibre indépendant

$(4) = (1) - (2)$: donc (4) n'est pas un équilibre indépendant

Par contre (1) et (2) sont des équilibres indépendants

La variance du système $V = 2 + 2 - 2 = 2$.

Le système est bivariant, il suffit de choisir deux facteurs de l'équilibre (T et P par exemple) pour définir le système.

IV-6. Conclusion

Ayant maintenant à l'esprit les notions de base des premier et second principes de la thermodynamique, nous avons tenté dans ce chapitre d'introduire le lecteur dans les notions fondamentales des équilibres de phases et de faire une première connaissance avec la règle des phases, pour les systèmes les plus simples, à savoir, les systèmes hétérogènes unitaires.

Les vocables les plus employés ont été tout d'abord définis et la règle des phases, connue par la loi de Gibbs, a été également expliquée à travers les différents exemples.

L'analyse d'un diagramme des phases d'une substance pure a été abordée à titre d'exemple. Pour ce but, l'équation régissant ces équilibres, telle que l'équation de Clausius-Clapeyron, a été établie et appliquée aux différents équilibres : solide-liquide, solide-vapeur ainsi que liquide-vapeur.

Ce chapitre représente une base théorique importante pour étudier plus tard les systèmes binaires, ternaires ou complexes de la façon la plus commode en thermodynamique.

V-1. Introduction

L'équilibre des systèmes isolés et leur entourage est défini par la condition de l'entropie maximale. Mais quand on désire étudier les systèmes non isolés, systèmes qui échangent de l'énergie avec le milieu extérieur, on doit utiliser le critère de l'énergie de Gibbs, encore appelée enthalpie libre : $G = H - TS$.

Soit la forme différentielle de l'énergie de Gibbs : $dG = -SdT + VdP$

Comme nous l'avons signalé au chapitre III, cette équation exprime les premier et deuxième principes de la thermodynamique d'une façon la plus commode pour la chimie : elle est appelée « nouvelle équation principale de la thermodynamique ».

L'équation principale de la thermodynamique étant : $dU = TdS - PdV$.

Nous allons étudier l'influence de la température et de la pression sur l'énergie de Gibbs.

V-2. Variation de G avec la température (G = f(T))

Soit $(\partial G/\partial T)_P = -S \rightarrow G$ diminue avec l'augmentation de T.

On connaît aussi que $G = H - TS \rightarrow -S = (G - H)/T$

Donc $(\partial G/\partial T)_P = (G - H)/T$

$$[(\partial G/T)]/\partial T)_P = (1/T)(\partial G/\partial T)_P + G[\partial(1/T)/\partial T] = (1/T)[(G-H)/T - (G/T)] = -H/T^2$$

$$[(\partial G/T)]/\partial T)_P = -H/T^2 : \text{Fonction de Gibbs}$$

Soit une réaction de type : Réactifs (état initial) \rightarrow Produits (état final)

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G_r = G_f - G_i \\ \Delta H_r = H_f - H_i \end{array} \right\} \quad \partial/\partial T[(G_f/T) - (G_i/T)]_P = -H_f/T^2 + H_i/T^2$$

$$\text{Soit donc : } \partial/\partial T(\Delta G_r/T)_P = -\Delta H_r/T^2$$

V-3. Variation de G avec la pression (G = f(P))

Soit $(\partial G/\partial P)_T = V \rightarrow G$ augmente avec l'augmentation de P.

$$dG = \underline{V}dP \rightarrow \int_{P_i}^{P_f} dG = \int_{P_i}^{P_f} \underline{V}dP$$

$$\text{Soit } \ll G(P_f) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} \underline{V}dP \gg$$

Analysons cette équation pour les phases condensées et gazeuse.

V-3-1. Influence de la pression sur l'énergie de Gibbs de la phase condensée (solide ou liquide)

Pour une première approximation, on admet que \underline{V} d'une phase condensée est indépendante de P :

$$G(P_f) = G(P_i) + \underline{V}(P_f - P_i)$$

Pour une phase condensée, on néglige le terme $(P_f - P_i)$ si $\Delta P \approx 0$

$$\text{D'où } G(P_f) = G(P_i) \rightarrow "G \neq f(P)"$$

Conclusion : la fonction de Gibbs ne dépend pratiquement pas de la pression pour les phases condensées.

De l'équation $G = H - TS$ et en utilisant les équations de Maxwell, on peut écrire :

$(\partial H / \partial P)_T = V - T(\partial V / \partial T)_P$ (quelque soit la nature du corps : gaz, liquide ou solide).

Pour les phases condensées : $(\partial V / \partial T)_P = 0$, donc $H \neq f(P)$

Sachant que $-(\partial V / \partial T)_P = (\partial S / \partial P)_T = 0$, donc $S \neq f(P)$

On peut en conclure que les fonctions thermodynamiques des phases condensées ne dépendent pratiquement pas de la pression : $G \neq f(P)$; $H \neq f(P)$ et $S \neq f(P)$.

V-3-2. Influence de la pression sur l'énergie de Gibbs de la phase gazeuse

Pour la phase gazeuse, deux cas sont à considérer : cas de gaz parfait et cas de gaz réel.

V-3-2-1. Cas de gaz parfait (GP)

Soit l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT \rightarrow V = nRT/P$

Donc $G(P_f) = G(P_i) + nRTL \ln(P_f/P_i)$

Si $P_i = 1 \text{ atm} \rightarrow G(P_i) = G^\circ$ (état standard), d'où:

$$"G(P) = G^\circ + nRTL \ln P"$$

Pour une mole de GP :

$$"\underline{G}(P) = \underline{G}^\circ + RTL \ln P"$$

$$\underline{G} = G/n = \mu = \text{potentiel chimique}$$

$$" \mu = \mu_0 + RT \ln P " \rightarrow \text{pour une mole de gaz parfait}$$

V-3-2-2. Cas de gaz réel

Soit les équations des gaz réels :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT : \text{équation de Van der Waals}$$

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + \dots) : \text{équation de Viriel}$$

B, C, ... sont les coefficients de Viriel

Il est à noter qu'il est très difficile d'appliquer ces équations, par ce qu'à chaque fois il nous faut déterminer les coefficients propres pour chaque gaz et qui ne sont pas généralisés pour tous les gaz.

Pour cette raison, Lewis a introduit en 1901 une nouvelle fonction appelée fugacité (f) pour les gaz réels et qui représente une certaine fonction de la pression :

$$f = \varphi(P).$$

On peut donc par analogie aux gaz parfaits, écrire les fonctions thermodynamiques pour les gaz réels :

Gaz parfait

$$PV = RT$$

$$G(P) = G^\circ + nRT \ln P$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P$$

Gaz réel

$$fV = RT$$

$$G(P) = G^\circ + nRT \ln f$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f$$

Définition de la fugacité :

La fugacité est une certaine fonction de la pression, donc la substitution à la pression dans les équations valables aux gaz parfaits donne la possibilité d'utiliser ces équations pour les gaz réels.

$$f = \gamma P \quad (\gamma = \varphi(P)) : "f \text{ ne varie pas linéairement avec } P \text{ car } \gamma \neq \text{Cst}"$$

$$" \mu = \mu_0 + RT \ln P + RT \ln \gamma "$$

Le terme $RT \ln \gamma$ exprime le degré d'écart des gaz réels par rapport aux gaz parfaits : c'est le sens physique de γ .

$$\text{Soit } G = G^\circ + RT \ln f$$

A température constante :

$$(\partial \underline{G} / \partial P)_T = RT (\partial \text{Ln}f / \partial P)_T : \text{avec } (\partial \underline{G} / \partial P)_T = \underline{V} \text{ (volume molaire)}$$

$$\text{Donc } d\text{Ln}f = (\underline{V} / RT) dP$$

A partir de cette équation, nous présentons deux méthodes de calcul de la fugacité :

1) Méthode graphique

2) Méthode analytique

La fugacité dépend également de la température :

$$(\partial \text{Ln}f / \partial T)_P = (H^* - H) / RT^2$$

H^* : enthalpie du système à la pression infiniment petite.

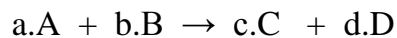
H : enthalpie du même système à une pression donnée.

La différence ($H^* - H$) s'appelle enthalpie idéale de vaporisation.

Pour les gaz parfaits : $H^* - H = 0$.

V-4. Enthalpie libre et constante d'équilibre

Soit la réaction hypothétique suivante entre gaz parfaits :



$$\Delta G_r^\circ = \Sigma G_f^\circ (\text{produits}) - \Sigma G_i^\circ (\text{réactifs})$$

Soit $dG = VdP - SdT \rightarrow$ cette équation montre que ΔG dépend de P et de T .

$$\text{On a vu aussi que } \underline{G} = \underline{G}^\circ + RT \text{Ln}P \quad (a)$$

$$\Delta G_r = c.\underline{G}_C + d.\underline{G}_D - a.\underline{G}_A - b.\underline{G}_B \quad (b)$$

En remplaçant \underline{G} de chaque réactif ou produit dans l'équation (b) par son expression analogue à l'équation (a), on obtient l'équation ci-dessous :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \text{Ln} [(P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b]$$

$$\text{Avec } \Delta G_r^\circ = c.\underline{G}_C^\circ + d.\underline{G}_D^\circ - a.\underline{G}_A^\circ - b.\underline{G}_B^\circ$$

Le rapport $(P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b = K$: constante d'équilibre

Cette relation exprime la loi d'action de masse, elle est appelée loi de Guldberg et Waage.

$$\text{Donc : } \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \text{Ln}K$$

$K = K_P$ si elle est exprimée en terme de pression.

$K = K_C$ si elle est exprimée en terme de concentration.

A l'équilibre $\Delta G_r = 0$

$$\text{Donc } \Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (c)$$

Conséquences de l'équation (c) :

Si $\Delta G^\circ \neq 0$, deux cas sont à considérer :

- $\Delta G^\circ < 0 \rightarrow$ réaction spontanée (réactifs \rightarrow produits) et $K > 1$
Si $\Delta G^\circ \ll 0$ (plus négative) $\rightarrow K$ est très grande ($K \gg 1$)
- $\Delta G^\circ > 0 \rightarrow$ réaction non spontanée (réactifs \leftarrow produits) et $K < 1$

Donc plus ΔG° est grande plus K est petite.

Si $\Delta G^\circ = 0 \rightarrow K = 1$

V-4-1. Influence de la température sur la constante d'équilibre

ΔG° et K dépendent non seulement de la nature des réactifs et des produits, mais aussi de la température. Combinons les équations fondamentales :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2)$$

$$\text{De (1) et (2) nous obtenons : } \ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (3)$$

L'équation (3) montre que si ΔH° et ΔS° sont des constantes indépendantes de la température, le logarithme de la constante d'équilibre K est une simple fonction linéaire de $(1/T)$. D'après la loi de Kirchhoff, ΔH° est indépendante de la température si $\Delta C_p = 0$, c'est-à-dire si les capacités calorifiques des produits et des réactifs sont quasi identiques.

Mais quelle est l'influence de la température sur ΔS° ? D'après l'équation :

$\Delta S^\circ(T) = \Delta S^\circ(298^\circ K) + \int \Delta C_p dT/T$, on peut dire aussi que si $\Delta C_p = 0$, ΔS° est indépendante de la température. Dans ces conditions, l'équation (3) : $\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$, exprime que $\ln K$ est une fonction linéaire de $1/T$. La dérivée de l'équation (3) donne :

$$d \ln K = -(\Delta H^\circ/R) \cdot d(1/T), \text{ ou encore :}$$

$$d \ln K / dT = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (4) \text{ (relation de Van't Hoff)}$$

En intégrant l'équation (4) entre T_1 et T_2 et en admettant que ΔH° est indépendante de la température, on obtient :

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H^\circ/R(1/T_2 - 1/T_1) \quad (5)$$

Pratiquement, l'équation obtenue (5) indique que la courbe représentant $\ln K$ en fonction de $(1/T)$ est une droite linéaire de pente $-\Delta H^\circ/R$.

Exemple V-1 :

Lors de la formation de l'ozone O_3 à partir de l'oxygène moléculaire selon la réaction : $3/2 O_2 (g) = O_3 (g)$, la variation de l'énergie libre standard $\Delta G^\circ = 39,1$ Kcal. Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction à $298^\circ K$? Que signifie le résultat obtenu de K ?

En admettant que la variation d'enthalpie standard ΔH° de la même réaction est égale à 34 kcal, et que ΔH° de cette réaction est indépendante de la température, calculez sa constante d'équilibre à $50^\circ C$.

Solution :

$$-\Delta G^\circ = -RT_1 \ln K_1 \rightarrow K_1 = e^{-\Delta G^\circ/RT_1}$$

A. N. : A $T_1 = 298^\circ K$, $K_1 = 3,22 \cdot 10^{-29}$

K_1 est très faible (tend vers zéro) car $\Delta G^\circ \gg 1$

- Calcul de K_2 à $T_2 = 323^\circ K$

$$\Delta H^\circ = 34 \text{ kcal } (\Delta H^\circ \text{ est indépendante de } T) :$$

$$\ln(K_2/K_1) = -(\Delta H^\circ/R)[1/T_2 - 1/T_1]$$

A. N. : $K_2 = 2,66 \cdot 10^{-27}$.

V-5. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, le lecteur trouvera une première application des différentes notions acquises à travers les chapitres précédents. Pour ce but, notre choix a été pointé sur les équilibres chimiques, les facteurs régissant ces équilibres ainsi que l'établissement de la constante d'équilibre et sa variation avec la température. Nous avons rencontré, le plus souvent, l'emploi de l'enthalpie libre ΔG comme critère de base pour l'étude des équilibres chimiques, ce qui montre l'importance de cette fonction pour prévoir la faisabilité d'une réaction chimique, à travers les données thermodynamiques disponibles, telles que les variations d'enthalpie et d'entropie des réactants. Ceci ne représente qu'un chapitre introductif pour un domaine assez vaste et qui constitue le cœur de la thermodynamique chimique.

Quelques constantes physiques

Constante des gaz parfaits R	0,08205 litre-atm/mole-deg 1,9872 cal/moe-deg 8,3144 Joule/mole-deg
Nombre d'Avogadro N	$6,0225 \cdot 10^{23}$ molécules/mole
Température de fusion de la glace	273,15°K
1 bar	10^5 Pa
1 Pa	$9,86923 \cdot 10^{-6}$ atm
Constante de Faraday F	96 486 Coulombs
Constante de Boltzmann K	$1,380 \cdot 10^{-23}$ J/°K
Constante de Planck h	$6,625 \cdot 10^{-34}$ Joule/seconde
Célérité de la lumière dans le vide c	$3 \cdot 10^8$ m/s

Références bibliographiques

1. BRUCE H. MAHAN, Thermodynamique Chimique, Inter-Editions Paris 1977.
2. KARAPÉTIANTZ M., Initiation à la Théorie des Phénomènes Chimiques, Editions Mir Moscou, 1978.
3. MICHAEL M. ABBOTT, HENDRICK C. VAN NESS, Théorie et Applications de la Thermodynamique, Série Schaum, Edition française Georges Loudière, Groupe McGraw-Hill Paris, 1978.
4. DARMOIS E., La Thermodynamique des Solutions, Le Journal de Physique et le Radium, Série VIII, Tome IV, juillet 1943.
5. BINNEWIES M., MILKE E., Thermochemical data of Elements and Compounds, Second, Revised and extended Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
6. FAYARD M., Chimie Physique : Structure électronique, atomes et molécules simples, Hermann Editions, Paris VI, 1969.
7. GARRIC M., Chimie Générale, Edition Dunod Université, Paris, 1976.

Table des matières

Préface	1
Introduction	2
Chapitre I : Rappels des notions fondamentales et premier principe	4
I.1 Définitions de base	4
I.2 Premier principe de la thermodynamique	6
I-2-1. Définitions.....	6
I-2-2. Enoncés du premier principe	7
I-2-3. Applications du premier principe aux processus de détente des gaz.....	7
I-2-3-1. Détente isotherme ($T = \text{constante}$)	8
I-2-3-2. Détente isochore ($V = \text{constante}$)	9
I-2-3-3. Détente isobare ($P = \text{constante}$).....	10
I-2-3-4. Détente adiabatique	11
I-2-4. Application du premier principe aux réactions chimiques (thermochimie)	12
I-2-5. Méthodes de calcul des enthalpies de réaction	15
I-2-5-1. Enthalpie de formation d'un corps simple ou composé	15
I-2-5-2. Enthalpie de combustion d'un corps simple ou composé	16
I-2-5-3. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation des corps réagissant .	16
I-2-5-4. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies de combustion des corps réagissant.....	16
I-2-5-5. Enthalpie de formation d'un corps en solution	17
I-2-5-6. Enthalpie de formation d'un électrolyte	17
I-2-5-7. Enthalpie de formation d'un ion.....	17
I-2-5-8. Enthalpie de réaction à partir des enthalpies des liaisons chimiques	18
I-2-5-9. Enthalpie d'atomisation ou enthalpie de formation d'un atome	18
I-2-6. Influence de la température sur l'enthalpie de la réaction.....	19
I-3. Conclusion	20

Chapitre II : Capacité calorifique des systèmes homogènes	21
II-1. Définition	21
II-2. Variation de la capacité calorifique d'un système en fonction de la température	22
II-2-1. Les corps cristallins solides	22
II-2-1-1. Equation d'Einstein (1907)	22
II-2-1-2. Equation de Debye (1912)	25
II-2-2. Les corps gazeux	26
II-2-3. Les liquides	27
II-3. Conclusion	28
Chapitre III : Les transformations spontanées et les non spontanées. Second principe de la thermodynamique	29
III-1. Introduction	29
III-2. Notion de l'équilibre	30
III-3. Enoncés historiques du second principe de la thermodynamique	31
III-3-1. Premier énoncé (énoncé de Carnot, 1824)	31
III-3-2. Deuxième énoncé (énoncé de Clausius, 1850)	33
III-3-3. Troisième énoncé (énoncé de Kelvin, 1851)	33
III-3-4. Quatrième énoncé (probabilité thermodynamique)	34
III-3-4-1. Notion de probabilité thermodynamique	34
III-3-5. Cinquième énoncé	35
III-3-6. Sixième énoncé	36
III-4. Méthodes de calcul d'entropie	37
III-4-1. Variation d'entropie au cours du chauffage	37
III-4-2. Variation d'entropie au cours de la transformation de phase	37
III-4-3. Variation d'entropie d'un système isolé en détente isotherme réversible	38
III-4-4. Entropie absolue d'un corps pur à une température T	38
III-4-5. Variation d'entropie d'une réaction qui se déroule à deux températures différentes	39

III-4-6. Variation d'entropie d'une réaction en fonction des entropies absolues des corps réagissants	39
III-5. Les fonctions thermodynamiques de Helmholtz et de Gibbs.....	41
III-5-1. Transformation à V et T constants	41
III-5-2. Transformation à P et T constantes	42
III-6. Les fonctions caractéristiques en thermodynamique et équations de Maxwell.....	42
III-6-1. Première équation de Maxwell.....	42
III-6-2. Deuxième équation de Maxwell.....	43
III-6-3. Troisième équation de Maxwell.....	44
III-6-4. Quatrième équation de Maxwell	44
III-7. Méthodes de calcul de l'enthalpie libre.....	46
III-7-1. Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique.....	46
III-7-2. Variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique	46
III-8. Conclusion	47
Chapitre IV : Systèmes hétérogènes unitaires et équilibres de phases	49
IV-1. Coexistence des phases.....	49
IV-2. Stabilité des phases.....	50
IV-3. Equation de Clausius-Clapeyron appliquée aux équilibres de phases.....	51
IV-3-1. Equilibre solide-liquide (fusion)	52
IV-3-2. Equilibre liquide – vapeur (ébullition).....	53
IV-3-3. Equilibre solide – vapeur (sublimation).....	53
IV-4. Résolution de l'équation de Clausius-Clapeyron.....	53
IV-5. Première connaissance avec la règle des phases.....	54
IV-6. Conclusion.....	58
Chapitre V : Introduction aux équilibres chimiques.....	59
V-1. Introduction.....	59
V-2. Variation de G avec la température ($G = f(T)$).....	59

V-3. Variation de G avec la pression ($G = f(P)$)	59
V-3-1. Influence de la pression sur l'énergie de Gibbs de la phase condensée (solide ou liquide)	60
V-3-2. Influence de la pression sur l'énergie de Gibbs de la phase gazeuse.....	60
V-3-2-1. Cas de gaz parfait (GP)	60
V-3-2-2. Cas de gaz réel	61
V-4. Enthalpie libre et constante d'équilibre	62
V-4-1. Influence de la température sur la constante d'équilibre	63
V-5. Conclusion	64
Quelques constantes physiques	65
Références bibliographiques	66
Table des matières	67