

THERMODYNAMIQUE

Définition :

- C'est une science qui étudie l'échange de chaleur entre le **système** étudié et le milieu extérieur, cette science est appliquée dans tous les domaines de la vie courante : cuisine, frigo, industrie, médecine, chimie.....
- La thermodynamique étudie les transformations de l'énergie, en particulier la transformation de la chaleur en travail et vice versa.
- Elle traite du bilan énergétique des réactions chimiques, de l'équilibre des réactions à un niveau macroscopique

Système :

Il est défini comme une partie de matière délimitée par rapport au milieu extérieur par une frontière imaginaire ou réelle.

Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.

Exp : cylindre qui contient un gaz, l'amphi,

On a plusieurs types de systèmes :

- Système ouvert : échange de matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : Une cellule vivante est un système ouvert (échanges de nutriments et de déchets au travers de la MP)
 - Système fermé : pas d'échange de matière, mais échange d'énergie possible. Exemple : une bouteille pleine d'eau fermée dans un frigo ou dans un bain Marie.
 - Système isolé : aucun échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : Thermos.

Gaz parfait :

C'est un gaz où la distance entre ses molécules ou ses atomes est supérieure aux dimensions de ces derniers, d'où les molécules sont sans interaction entre elles.

La loi des gaz parfaits dépend des variables d'état P, V, T.

$$PV = n RT$$

P : pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

T : Température en $^{\circ}\text{K}$. $T(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$

R : constante des gaz parfaits.

Si P : atm V : L n : mole T : $^{\circ}\text{K}$

l'unité de R : $\text{atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Le volume d'une mole d'un gaz parfait dans les conditions normales (P=1 atm, t= 0 $^{\circ}\text{C}$) V= 22,4L.

$$R = PV/nT = 1.22,4/1.273 \quad R= 0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$1\text{Pa} = 1 \text{ N/m}^2 \quad 1 \text{ atm} = 101305 \text{ Pa}$$

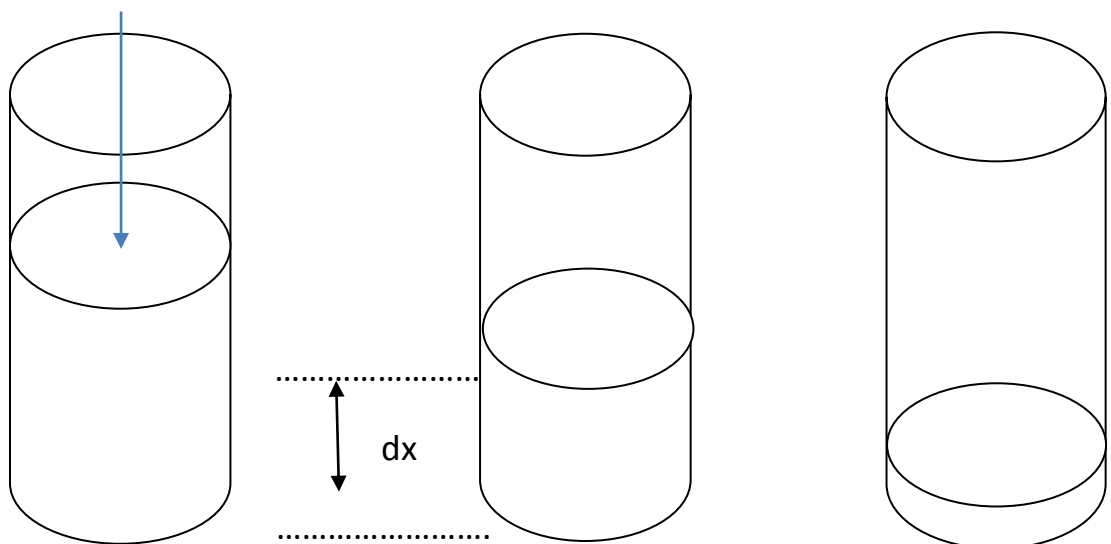
$$1\text{atm} = 101305 \text{ N/m}^2 = 101305 \text{ Nm/m}^3$$

$$1\text{atm} = 101305 \text{ j/m}^3$$

On prend V en m^3 $R= PV/nT= 101305.22,4.10^{-3} /1.273 \text{ j.m}^3/\text{m}^3.\text{mol.K}$

$$R = 8,31 \text{ j.K}^{-1}.\text{mole}^{-1} \quad R= 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

- **Le travail W(travail des forces de pression)**



On suppose un gaz dans un cylindre à piston mobile, à l'équilibre les forces extérieures qui agissent sur le piston (exp : des masses sur le piston) et la pression atmosphérique s'équilibrent avec la force de pression du gaz sur la face intérieure du piston.

On suppose que le système lui arrive une très petite évolution telle que la transformation de son volume avec une quantité infinitésimale dV . On suppose que $T = \text{constante}$, le travail fourni ou acquis par le système est toujours sous forme $dw = -P.dV$

dw est le travail élémentaire échangé entre le système et le milieu extérieur lors de cette transformation élémentaire.

On suppose que cette transformation est très lente, alors la pression du gaz est égale à la pression extérieure cette transformation est appelée : **transformation réversible.**

Lorsque le piston passe du haut vers le bas, le volume du gaz diminue donc on a **une compression**, si le piston passe du bas vers le haut le volume du gaz augmente donc on a **une détente.**

Calcul du travail échangé lors d'une transformation réversible :

$P = F/S$ $F = P.S$ Le travail élémentaire dw reçu par le gaz est en valeur absolue

$$dw = F.dx = P.S.dx \quad S.dx = dv \quad dw = P.dv \quad \mathbf{dw = -P.dv}$$

$dv < 0$ $dw > 0$ Le système a reçu du travail et inversement quand $dv > 0$.

Le travail total lors d'une transformation réversible c'est la somme des travaux élémentaires

$$W = - \int P.dv \text{ en intégrant de } V_1 \text{ à } V_2 \quad PV = n.R.T \quad P = nRT / v$$

$$W = - \int (nRT / v) .dv \quad \text{à } T = \text{cte} \quad w = - nRT \int dv/v$$

$$\mathbf{w = -n.R.T \ln V_2/V_1}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad V_2/V_1 = P_1/P_2 \quad \mathbf{w = -n.R.T \ln P_1/P_2.}$$

Applications :

I- On comprime l'oxygène qui occupe un volume $V_1 = 8L$ à une température $T = 27^{\circ}C$ et une pression $P = 1 \text{ atm}$ à un volume $V_2 = 5L$ avec deux méthodes, l'une est réversible à température constante et l'autre est adiabatique.

- Trouver pour chaque cas :
 - 1) La relation entre P et V
 - 2) P et V finaux.
 - 3) La quantité de chaleur Q échangée avec le milieu extérieur.
 - 4) Le travail fourni.
 - 5) La variation de l'énergie interne ΔU .

$$C_p = 7 \text{ cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

SOLUTION :

Transformation réversible à $T = \text{cte}$.

- 1- $PV = nRT$ $T = 300K$ $P_1.V_1 = P_2.V_2$ $P_2 = 1,6 \text{ atm}$
- 2- $PV = nRT$
- 3- $\Delta U = 0$ $Q = -W$ $Q = nRT \ln V_2/V_1 = P_1 V_1 \ln v_2/v_1 = -3,76 \text{ atm.L}$
- 4- $W = -3,76 \text{ atm.L}$
- 5- $\Delta U = 0$

Transformation adiabatique :

- 1- $P.V^{\gamma} = \text{cte}$
- 2- $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$ $P_2 = P_1 (V_1/V_2)^{\gamma}$ $\gamma = C_p/C_v$ $C_p - C_v = R = 2$ $\gamma = 7/5$ $P_2 = 1,93 \text{ atm}$.
 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $T_2 = 362 \text{ K}$
- 3- $Q = 0$
- 4- $W = 1/\gamma - 1 (P_2 V_2 - P_1 V_1) = 4,125 \text{ atm.L}$
- 5- $\Delta U = W = \int n.C_v.dT$ de T_1 à $T_2 = 4,125 \text{ atm.L}$

$$1 \text{ atm.L} = 101,3 \cdot 10^3 \cdot \text{Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 101,3 \text{ (N/m}^2 \text{)} \cdot \text{m}^3 = 101,3 \text{ N.m} = 101,3 \text{ Joules.}$$

II- On considère l'hydrogène comme gaz parfait à l'état (1) : $P_1 = 1 \text{ atm}$ $T_1 = 25^{\circ}C$
 $V_1 = 50L$. Partant de cet état, on effectue une succession de transformation réversibles :

- Transformation adiabatique jusqu'à $T_2 = 125^{\circ}C$
- Transformation isobare jusqu'à $T_3 = 75^{\circ}C$
- Transformation isochore jusqu'à $T_4 = T_1$
- Transformation isotherme jusqu'à l'état (1).
 - 1) Calculer le nombre de moles du gaz.
 - 2) Représenter les quatre transformations $P = f(v)$. On donne $\gamma = 1,4$
 - 3) Calculer pour chaque transformation W, Q et ΔU .

SOLUTION

$$(P_1 = 1 \text{ atm}, T_1 = 298 \text{ K}, V_1 = 50 \text{ L}) \longrightarrow (P_2 = 2,69 \text{ atm}, T_2 = 398 \text{ K}, V_2 = 24,25 \text{ L})$$

$$\longrightarrow (P_3 = 2,69 \text{ atm}, T_3 = 348 \text{ K}, V_3 = 21,21 \text{ L}) \longrightarrow (P_4 = 2,3 \text{ atm}, T_4 = 298 \text{ K}, V_4 = 21,21 \text{ L})$$

1) $n = P_1 V_1 / RT_1 = 2 \text{ moles}$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ on trouve $V_2 = 24,25 \text{ L}$. puis on applique $PV = n.RT$ pour chaque état.

2) Etat 1 \longrightarrow Etat 2 $Q = 0$ $\Delta U = W = nC_v \Delta T = (nR/\gamma-1) \Delta T = 1000 \text{ cal} = 41 \text{ atm.L}$

Etat 2 \longrightarrow Etat 3 $\Delta U = nC_v \Delta T = (nR/\gamma-1) \Delta T = -500 \text{ cal} = -20,5 \text{ atm.L}$
 $W = -P(V_3 - V_2) = 8,17 \text{ atm.L}$ $Q = \Delta U - W = -28,67 \text{ atm.L}$

Etat 3 \longrightarrow Etat 4 $w = 0$ $\Delta U = Q_v = nC_v \Delta T = -500 \text{ cal} = -20,5 \text{ atm.L}$

Etat 4 \longrightarrow Etat 1 $\Delta U = 0$ $W = -Q = -nRT \ln V_1/V_4 = 1022,2 \text{ cal}$.

Ex04 TD 01

On considère une mole de gaz parfait à 150°C dans un volume de 1 litre, et sous une certaine pression (état A). Cette mole subit une détente adiabatique réversible jusqu'à un état B où son volume vaut 10 litres et sa température est T_B . Le gaz subit ensuite une compression isotherme réversible qui l'amène à la pression initiale P_A (état C). Le gaz est ensuite réchauffé jusqu'à la température T_A à pression constante qui l'amène à l'état A.

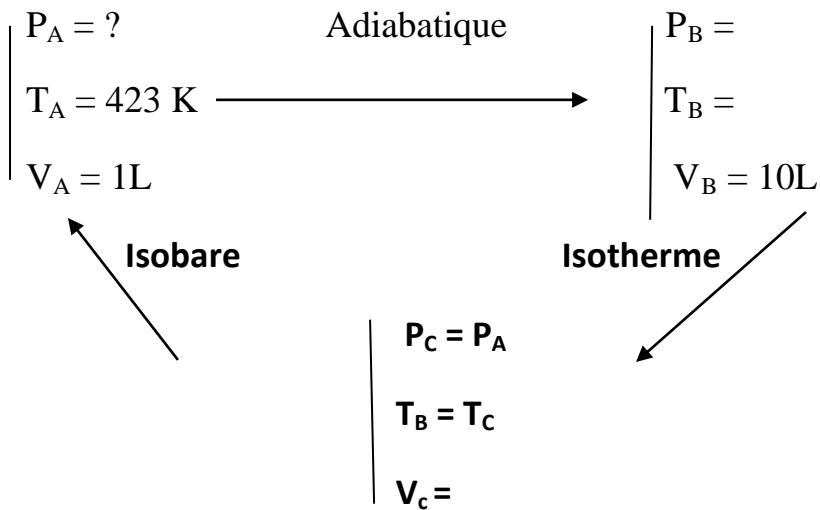
1) Calculer les pressions P_A et P_B ; la température T_B et le volume V_C .

2) Donner le diagramme de Clapeyron $P = f(v)$.

3) Calculer ΔU , W et Q au cours des trois transformations AB, BC et CA.

$$R = 8,31 \text{ J / K.mole} ; \gamma = 4/3 ; 1 \text{ atm.L} = 101,3 \text{ J}$$

SOLUTION EX04



$$P_A \cdot V_A = R \cdot T_A \quad P_A = 34,7 \text{ atm.} \quad P_A \cdot (V_A)^{\gamma} = P_B \cdot (V_B)^{\gamma} \quad P_B = 1,62 \text{ atm}$$

$$P_B \cdot V_B = R \cdot T_B \quad T_B = 197,5 \text{ K}$$

$$V_C = 0,47 \text{ L}$$

A ————— B :

$$Q = 0 \quad \Delta U = W = c_V \cdot \Delta T$$

$$C_p / C_V = 4/3 = 1,33 \quad C_p = 1,33 \cdot C_V \quad C_p - C_V = R \quad C_V = 3R \quad C_p = 4R$$

$$\Delta U = W = 3R \cdot (197,5 - 423) = -5621,7 \text{ J} = -5,62 \text{ KJ}$$

B ————— C :

$$\Delta U = 0 \quad W = -Q = -nRT \ln(V_C / V_B) \quad w = +4972,5 \text{ J} \quad Q = -4972,5 \text{ J}$$

C ————— A :

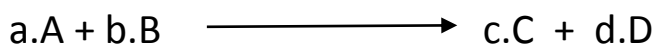
$$W = -P(V_A - V_C) = -18,4 \text{ atm} \cdot \text{L} = -1863,9 \text{ J} \quad Q_p = C_p \cdot \Delta T = 7495,6 \text{ J}$$

$$\Delta U = 7495,6 - 1863,9 = 5631,7 \text{ J}$$

Application du premier principe sur les réactions chimiques

La chaleur de réaction :

C'est la quantité de chaleur absorbée ou émise lors d'une réaction chimique à une température donnée. La chaleur de réaction dépend de nombre de moles des produits et des réactifs et de la température de la réaction, de la pression et de l'état physique des réactifs et des produits.



Réactifs

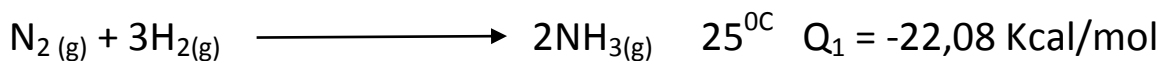
Produits

a,b,c,d : nombre de moles

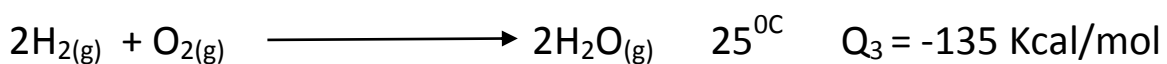
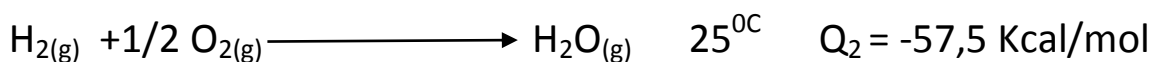
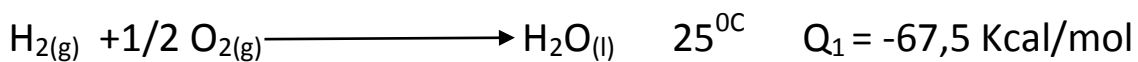
Q **néгатif** la réaction émet de la chaleur

Q **positif** la réaction absorbe de la chaleur.

Exemples :



$$125^{0C} \quad Q_2 = 23,05 \text{ Kcal/mol}$$



Les réactions à volume constant:

La réaction chimique à volume constant se fait dans les cas suivant :

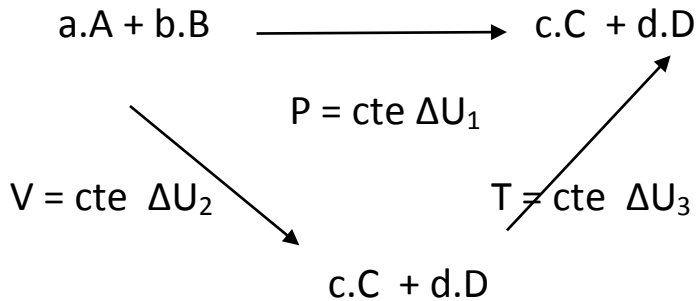
- Entre matière solide et liquide
- Entre les gaz quand $\Delta n = 0$. Et $\Delta U = Q_V$

Les réactions à pression constante :

- La chaleur de la réaction est notée Q_p tel que $\Delta H = Q_p$

Relation entre Q_p et Q_v :

1) Les réactifs et les produits contiennent des gaz et $\Delta n \neq 0$.



$\Delta U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$ Réaction à Pression constante

$\Delta U_2 = Q_v$ Réaction à volume constant.

$\Delta U_3 = 0$ Réaction à température constante.

L'énergie interne est une fonction d'état : elle ne dépend pas du chemin parcouru.

$\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3$ $Q_p - P(V_2 - V_1) = Q_v$ $Q_p - Q_v = P(v_2 - v_1)$

$Q_p - Q_v = P.V_2 - P.V_1$

Les gaz sont parfaits :

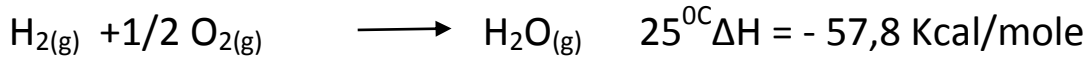
$P_1 V_1 = (a+b).RT$ $P_2 V_2 = (c+d).RT$

$Q_p - Q_v = (c+d).RT - (a+b).RT$ $Q_p - Q_v = \Delta n.RT$ **$\Delta H = \Delta U + \Delta n.RT$**

2) Réactifs et produits ne contiennent pas de gaz ou bien $\Delta n = 0$

$$\Delta H = \Delta U$$

EXEMPLE : Calculer la chaleur de la réaction à volume constant de la réaction suivante.



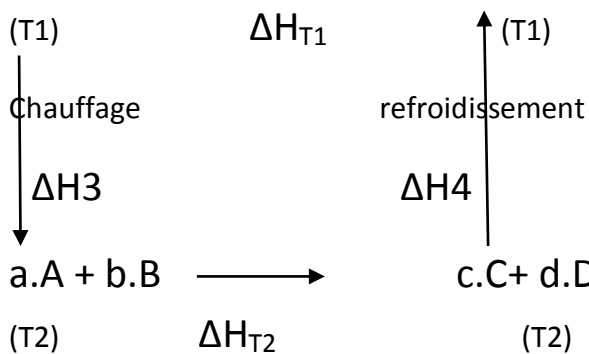
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT \quad \Delta n = -1/2 \quad \Delta U = -57,8 - (-0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 298)$$

$$\Delta U = -57,5 \text{ Kcal/mole}$$

Loi de KIRCHOFF:

-Variation de l'enthalpie de la réaction en fonction de la température à Pression constante:

Soit la réaction gazeuse :



ΔH_{T1} : chaleur de la réaction à T1.

ΔH_{T2} : chaleur de la réaction à T2. $T2 > T1$

$\Delta H3$: chauffage des réactifs de T1 à T2.

$\Delta H4$: refroidissement des produits de T2 à T1

$$\Delta H3 = \int (a.Cp_A + b.Cp_B).dT \text{ de } T1 \text{ à } T2.$$

$$\Delta H4 = \int (c.Cp_C + d.Cp_D).dT \text{ de } T2 \text{ à } T1$$

$$\Delta H4 = - \int (c.Cp_C + d.Cp_D).dT \text{ de } T1 \text{ à } T2$$

$$\Delta H_{T1} = \Delta H3 + \Delta H_{T2} + \Delta H4 \quad \Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} - \Delta H4 - \Delta H3$$

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T1} (c.Cp_C + d.Cp_D).dT - \int^{T2} (a.Cp_A + b.Cp_B).dT$$

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int [(c.Cp_C + d.Cp_D) - (a.Cp_A + b.Cp_B)].dT \text{ de } T1 \text{ à } T2.$$

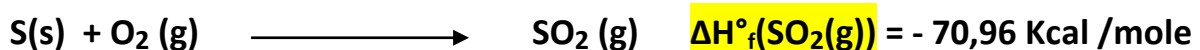
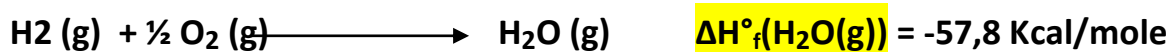
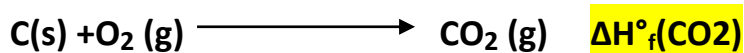
$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int \Delta Cp.dT \text{ de } T1 \text{ à } T2.$$

Enthalpie standard de formation : ΔH°_f

L'enthalpie standard de formation d'un corps pur dans son état physique donné, c'est la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de formation d'une mole de ce corps pur à partir de ses constituants simples pris dans les conditions standards ($t=25^\circ$, $P=1$ atm).

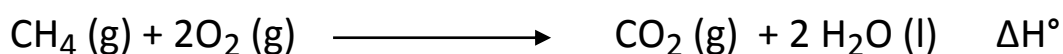
Elle est nulle pour les éléments simples.

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2) = \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = \Delta H^\circ_f(\text{N}_2) = \Delta H^\circ_f(\text{C}_{(s)}) = \dots = 0$$

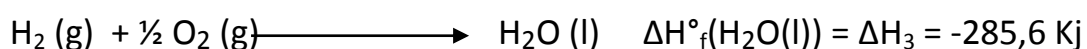
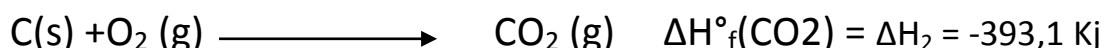
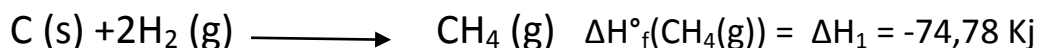


Loi de HESS:

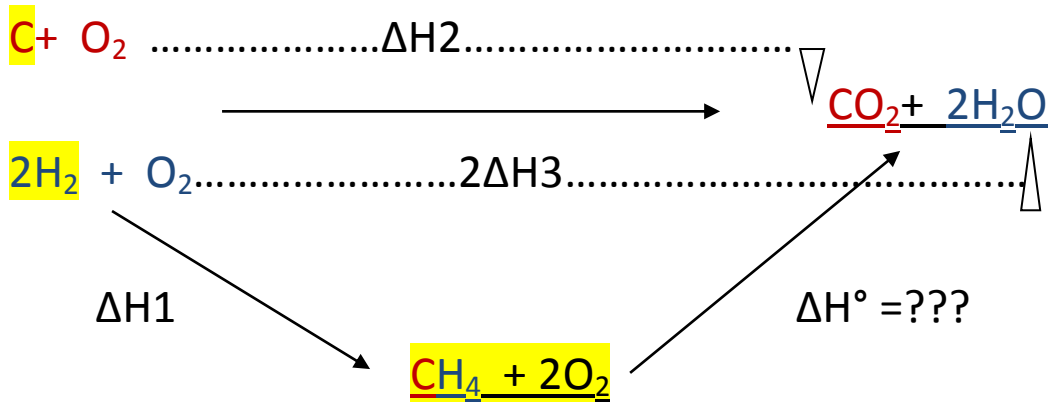
Exemple: La combustion du méthane



ΔH° : c'est l'enthalpie de la réaction, on essaye de trouver sa valeur en utilisant les enthalpies de formations (on les trouve dans des tableaux universels).



On applique le principe de l'état initial et de l'état final, on suppose que les produits obtenus par la combustion du méthane ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) on peut les avoir à partir des éléments simples.

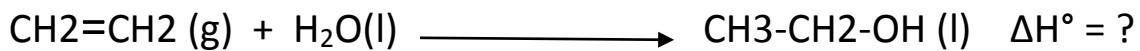


$$\Delta H_2 + 2 \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H^\circ \quad \Delta H^\circ = \Delta H_2 + 2 \Delta H_3 - \Delta H_1$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (CO_2) + 2 \Delta H^\circ_f (H_2O) - \Delta H^\circ_f (CH_4)$$

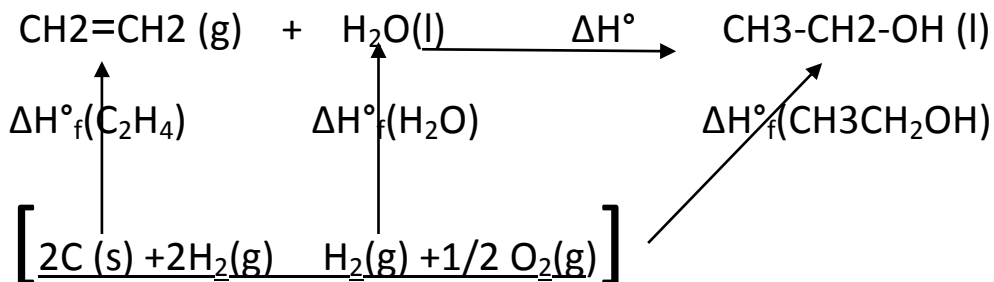
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_f (\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_f (\text{réactifs})$$

Exp : à 298°K on a la reaction:



$$\Delta H^\circ_f (CH_3CH_2-OH) = -66,35 \text{ Kcal/mole} \quad \Delta H^\circ_f (C_2H_4) = +12,5 \text{ Kcal/mole}$$

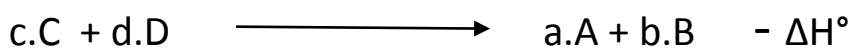
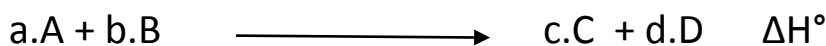
$$\Delta H^\circ_f (H_2O) = -68,22 \text{ Kcal/mole.}$$



$$\Delta H^\circ_f (C_2H_4) + \Delta H^\circ_f (H_2O) + \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (CH_3CH_2OH)$$

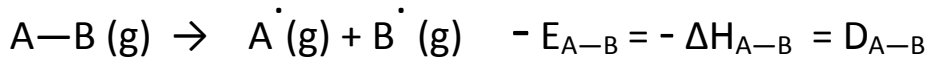
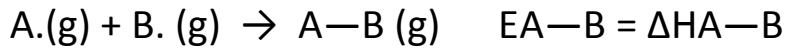
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (CH_3CH_2OH) - [\Delta H^\circ_f (C_2H_4) + \Delta H^\circ_f (H_2O)] = -10,53 \text{ Kcal/mole}$$

Remarque:



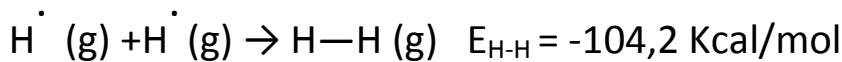
Energie de liaison E

C'est l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de liaison A-B à l'état gazeux à partir des atomes A et B à l'état gazeux eux aussi.

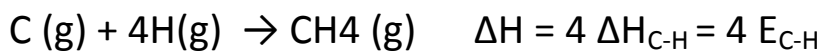


D_{A-B} est l'énergie de dissociation de la liaison A-B

$$E_{A-B} < 0 \qquad D_{A-B} > 0$$



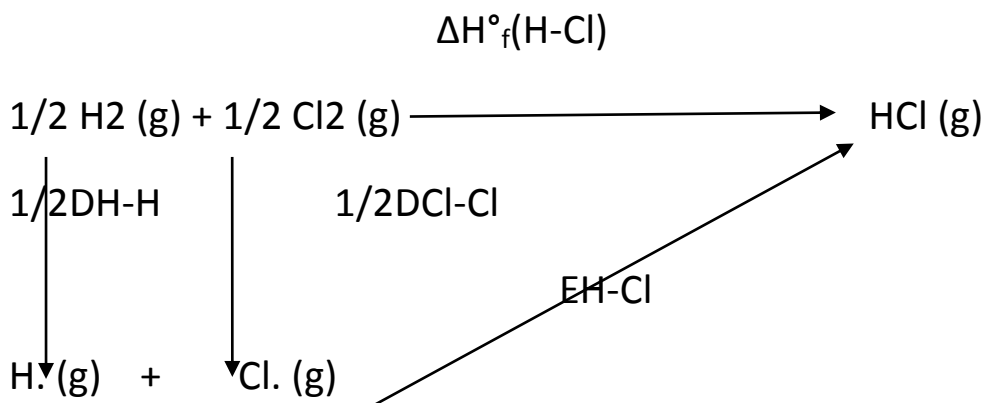
Pour les molécules polyatomiques l'enthalpie de formation de ces molécules à l'état gazeux à partir des atomes gazeux est égale à la somme des énergies des liaisons en commun.



Quelle est la différence entre ΔH°_f et ΔH (énergie de liaison).

EXEMPLE 01 :

Trouvez l'énergie de liaison E_{H-Cl} sachant que $E_{H-H} = -104,2 \text{ Kcal/mol}$
 $E_{Cl-Cl} = -58 \text{ Kcal/mol}$ et $\Delta H^\circ_f(H-Cl) = -22 \text{ Kcal/mol}$.



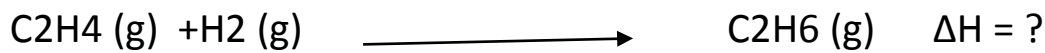
$$\Delta H^\circ_f(\text{H-Cl}) = 1/2 D_{\text{H-H}} + 1/2 D_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{H-Cl}} = -1/2 E_{\text{H-H}} - 1/2 E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{H-Cl}}$$

$$E_{\text{H-Cl}} = \Delta H^\circ_f(\text{H-Cl}) + 1/2 E_{\text{H-H}} + 1/2 E_{\text{Cl-Cl}}$$

$$= -22 - 104,2/2 - 58/2 = -103 \text{ Kcal/mol.}$$

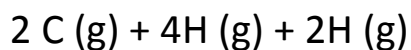
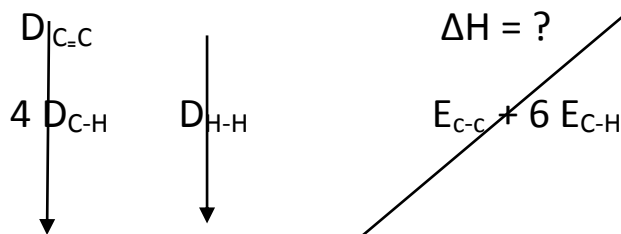
EXEMPLE02:

Calculer ΔH de la réaction suivante:



$$E_{\text{H-H}} = -104 \text{ Kcal/mol} \quad E_{\text{C-H}} = -98,8 \text{ Kcal/mol} \quad E_{\text{C-C}} = -83,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{C=C}} = -147 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\Delta H = D_{\text{C=C}} + 4 D_{\text{C-H}} + D_{\text{H-H}} + E_{\text{C-C}} + 6 E_{\text{C-H}}$$

$$= - (E_{\text{C=C}} + 4 E_{\text{C-H}} + E_{\text{H-H}}) + (E_{\text{C-C}} + 6 E_{\text{C-H}})$$

$$= (E_{\text{C-C}} + 6 E_{\text{C-H}}) - (E_{\text{C=C}} + 4 E_{\text{C-H}} + E_{\text{H-H}})$$

$$\Delta H = \sum E_{\text{PRODUITS}} - \sum E_{\text{Réactifs}}$$

DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Transformation spontanée :

C'est une transformation qui se fait par elle-même dans un seul sens sans action d'un facteur extérieur et elle ne peut pas venir à son état initial sans l'action du milieu extérieur.

EXP : 1- Contact de deux corps ayant différentes températures T_1 et T_2 .

2- Mélange de deux gaz.(spontanéé)

L'opération inverse est possible seulement avec l'intervention du milieu extérieur.

Conséquence : les transformations spontanées ne sont pas réversibles.

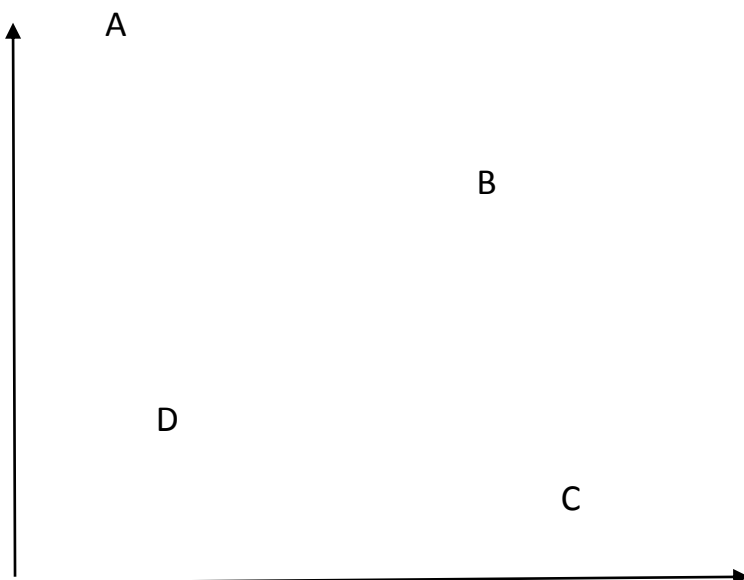
Enoncé du 2^{ème} principe :

-La transformation d'un système isolé est irréversible.

-Un système isolé qui a subi une transformation ne peut pas revenir à son état initial.

Cycle de CARNOT

Soit une mole de gaz parfait dans un cylindre avec un piston sans frottement, ce gaz subi 4 transformations comme suit :



A → B

Détente du gaz à $T_1 = \text{cte}$ du volume initial V_A au volume V_B , le gaz fait un travail

$$\Delta U_{AB} = 0 \quad W_1 + Q_1 = 0 \quad Q_1 = -W_1$$

$$W_1 = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) \quad Q_1 = n.R.T_1 \ln(V_B / V_A)$$

B → C

Détente du gaz adiabatiquement du volume V_B au volume V_C et la température baisse à T_2 et le gaz fait un travail encore.

$$Q = 0 \quad \Delta U_{BC} = W_2 = n.C_V (T_2 - T_1). \quad T_1.V_B^{X-1} = T_2.V_C^{X-1} \dots\dots\dots \text{RELATION 1}$$

C → D

Compression isotherme à T_2 du V_C à V_D et le gaz reçoit un travail.

$$\Delta U_{CD} = 0 \quad Q_3 = -W_3 \quad W_3 = n.R.T_2 \ln(V_C / V_D) \quad Q_3 = n.R.T_2 \ln(V_D / V_C)$$

D → A

Compression adiabétique de V_D à V_A et la température revient à T_1 et le gaz reçoit un travail.

$$Q = 0 \quad \Delta U_{DA} = W_4 = n.C_V.(T_1 - T_2) \quad T_1.V_A^{X-1} = T_2.V_D^{X-1} \dots\dots\dots \text{RELATION 2}$$

Le travail total est $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

$$W = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) + n.C_V (T_2 - T_1) + n.R.T_2 \ln(V_C / V_D) + n.C_V.(T_1 - T_2)$$

$$W = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) + n.R.T_2 \ln(V_C / V_D)$$

De la relation 1 et la relation 2 on déduit :

$$(T_2 / T_1) = (V_B / V_C)^{X-1} \quad (T_2 / T_1) = (V_A / V_D)^{X-1}$$

$$\text{Donc } (V_B / V_C) = (V_A / V_D) \quad (V_A / V_B) = (V_D / V_C)$$

On remplace dans W

$$W = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) - n.R.T_2 \ln(V_A / V_B) \quad W = n.R(T_1 - T_2). \ln(V_A / V_B)$$

$$\text{La chaleur totale } Q_T = n.R.T_1 \ln(V_B / V_A) + n.R.T_2 \ln(V_D / V_C)$$

$$Q_T = -n.R.(T_1 - T_2). \ln(V_A / V_B)$$

$$\text{Donc } \Delta U_T = W_T + Q_T = 0$$

ENTROPIE S

Dans le cycle de Carnot on a :

$$Q_1 = n.R.T_1 \ln(V_B / V_A) \quad Q_1 / T_1 = n.R. \ln(V_B / V_A)$$

$$Q_2 = n.R.T_2 \ln(V_D / V_C) \quad Q_2 / T_2 = n.R. \ln(V_D / V_C)$$

$$\text{On a } (V_B / V_A) = (V_C / V_D) \quad \text{Donc } Q_2 / T_2 = - n.R. \ln(V_B / V_A)$$

$$Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 = 0$$

On suppose qu'on a un système qui fait un cycle composé de i transformations isotherme et adiabatique réversibles

$$\sum Q_i / T_i = 0 \quad \text{tel que}$$

$$ds = dQ_{\text{rev}} / T \quad \Delta S = S_B - S_A = \int dQ_{\text{rev}} / T \quad \text{de l'état A à l'état B}$$

ds est une fonction d'état appelée entropie.

Pour un système isolé on a $\Delta S = 0$ car $Q_{\text{rev}} = 0$ (théoriquement).

Définition de l'entropie :

Elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés

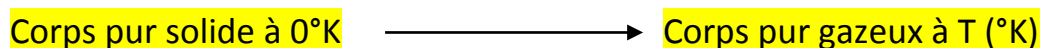
Il y a une autre forme $S = k \ln \Omega$ Ω : l'ordre k : constante de Boltzman.

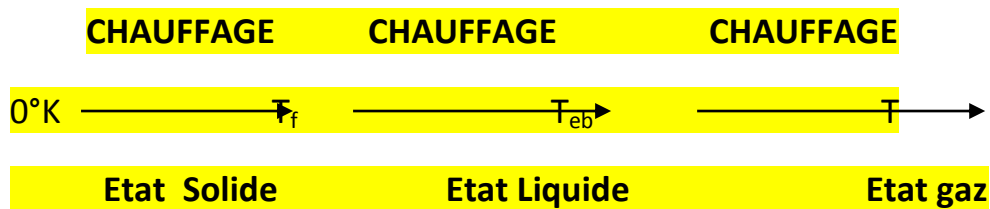
L'entropie d'un corps pur cristallin est nulle à 0°K absolue $S_0 = 0$ à $T = 0$

$$S = k \ln \Omega = 0 \quad \text{pour } \Omega = 1$$

Ce principe nous permet de calculer l'entropie absolue de tous les corps purs :

Soit une mole d'un corps pur sous une pression constante, on suppose qu'on démarre de zéro absolue jusqu'à T où le corps est à l'état gazeux.





$\Delta S = S_T - S_0 = S_T - S_0 = 0$ donc $\Delta S = S_T$ appelé entropie absolue d'un corps pur à température T absolue et sous pression atmosphérique. On trouve des tableaux qui donnent les entropies de différents composés dans les conditions standards.

$$\Delta S = \int_0^{T_f} n C_{p(s)} \cdot dT/T + \Delta H_f / T_f + \int_{T_f}^{T_{eb}} n C_{p(l)} \cdot dT + \Delta H_v / T_{eb} + \int_{T_{eb}}^T n C_{p(g)} \cdot dT/T$$

Chauffage état solide changt.D'état chaufg.Etat liquide
 changt d'état chaufg. Gaz

Exemple :

composés	H ₂ O (g)	CO ₂ (g)	Br ₂	Hg	Cu (s)	C (s)
S ⁰ cal.mol ⁻¹ K ⁻¹	54,1	51,1	36,4	18,17	7,97	1,37

L'entropie est une fonction d'état, on peut appliquer le principe de l'état initial et l'état final.

$$\Delta S = \sum S_{\text{Produits}} - \sum S_{\text{réactifs}}$$

Exemple :

Calculer ΔS de la réaction suivante : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

On donne les entropies absolues des composés en (cal.K⁻¹).

$$S_{\text{CaCO}_3} = 22,2 \quad S_{\text{CaO}} = 9,5 \quad S_{\text{CO}_2} = 51,1.$$

$$\Delta S = (51,1 + 9,5) - 22,2 = 38,4 \text{ cal.K}^{-1}$$

ENTHALPIE LIBRE G

Le travail à pression et température constantes est rencontré dans les réactions chimiques.

Transformation (réaction réversible) :

On introduit deux concepts pour le travail, l'un est le travail habituel des forces de pression ($-P \cdot dV$) et on l'appelle W_{rev} et un autre travail dû à d'autres forces qui diffèrent des forces de pression tel que le travail électrochimique des réactions d'oxydo-réduction et on le note W' et le travail total est $W = W_{rev} + W'$

On sait que :

$$H = U + PV \quad dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \quad P = \text{cte donc} \quad dH = dU + P \cdot dV$$

$$dU = dQ_{rev} + dW \quad dH = dQ_{rev} + dW + P \cdot dV$$

$$dH = dQ_{rev} + dW_{rev} + dW' + P \cdot dV$$

$$dH = dQ_{rev} + (-P \cdot dV) + dW' + P \cdot dV$$

$$dH = dQ_{rev} + dW' \quad \text{on a : } dS = dQ_{rev} / T \quad dQ_{rev} = T \cdot dS$$

$$dH = T \cdot ds + dW' \quad dW' = dH - T \cdot ds$$

$$W' = (H_2 - H_1) - T \cdot (S_2 - S_1)$$

On définit une nouvelle fonction appelée enthalpie libre G qui est une fonction d'état car H et S sont des fonctions d'état.

$$G = H - TS$$

Variation de l'enthalpie libre à T et P constantes:

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT \quad dG = dH - T \cdot dS$$

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta G < 0$ Transformation spontanée irréversible.

$\Delta G = 0$ Point d'équilibre réversible.

$\Delta G > 0$ Transformation impossible.

Variation de l'enthalpie libre en fonction de T et P :

$$G = H - TS \quad dG = dH - TdS - SdT$$

1er Principe : $dU = dW + dQ$ et $dW = -PdV$

2^{ème} Principe : $dQ = TdS$

$$dU = T.dS - P.dv$$

$H = U + PV$ $dH = dU + PdV + VdP$ on remplace dU par sa valeur

$$dH = T.dS - P.dv + PdV + VdP \quad dH = TdS + VdP$$

On remplace dH dans dG.

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT \quad \mathbf{dG = VdP - S.dt}$$

$T = \text{cte}$ $dG = VdP$ $\mathbf{\Delta G = \int VdP}$

$P = \text{cte}$ $dG = -SdT$ $\mathbf{\Delta G = \int -S.dt}$

Phase gazeuse :

1 mole de gaz parfait à 298K la pression change de 1 atm à 100 atm.

$$\Delta G = \int VdP \text{ de } P_1 = 1 \text{ atm à } P_2 = 100 \text{ atm} \quad v = n.R.T / p$$

$$\Delta G = n.R.T \int dp/P \quad \Delta G = n.R.T \ln P_2 / P_1$$

$$\Delta G = 1. 8,31.298 \ln 100 \quad \Delta G = 1140,9 \text{ joules.}$$

Phase condensée :

Soit une mole de Mercure Hg (M = 200,6) $\rho = 13,51 \text{ g/ml}$.

$V = 200,6 / 13,51 = 14,8 \text{ ml} = 14,8.10^{-6} \text{ m}^3$ volume d'une mole de mercure. Le volume est considéré constant dans le cas des phases solide ou liquide.

$$\mathbf{1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}} \quad \Delta G = \int VdP = V \int dP \text{ de } P_1 \text{ à } P_2 \quad \Delta G_{\text{liq}} = V. \Delta P$$

$$\Delta G_{\text{liq}} = 14,8.10^{-6}.10^5.(100 - 1) = 146,5 \text{ joules}$$

L'enthalpie libre lors d'une réaction chimique :

La plupart des réactions chimiques se font à pression et température constantes, on suppose que les produits et les réactifs se trouvent à l'état pur.

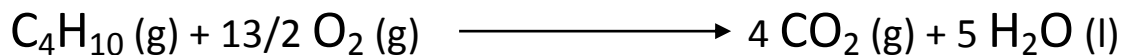
$$\Delta G_R = \sum \Delta G_f^0 \text{ Produits} - \sum \Delta G_f^0 \text{ réactifs}$$

Avec ΔG_f^0 des corps simples (O_2 , N_2 , H_2) est nulle

Exemple :

Soit la réaction de combustion du butane à 298°K et sous pression atmosphérique.

1) La réaction est-elle possible dans ces conditions ?



Composés	$C_4H_{10} (g)$	$O_2 (g)$	$CO_2 (g)$	$H_2O (l)$
ΔH_f° Kcal/mole	-30	/	-94,14	-68,37
S° cal /K	74,21	49	51,1	16,74

Selon la loi de HESS :

$$\Delta H_{298} = 5.(-68,74) + 4.(-94,14) - (-30) = -690,26 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta S_{298} = 5.(16,74) + 4.(51,1) - 13/2.(49) - 74,21 = 104,61 \text{ cal /K}$$

$$= 0,104 \text{ Kcal/mole}$$

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

$$\Delta G = -690,26 - 298.0,104$$

$$\Delta G = -721,25 \text{ Kcal /mole} \quad \Delta G < 0 \text{ la réaction est spontanée}$$

2) Sachant les enthalpies standards de formation des composés H_2O (l) et CO_2 (g) sont respectivement en Kcal/mole :
-56,74 et - 94,34.

Trouver l'enthalpie libre standard de formation du butane.

On applique la loi de HESS. $\Delta G_R = \sum \Delta G_f^0 \text{ Produits} - \sum \Delta G_f^0 \text{ réactifs}$

$$\Delta G_R = 5. \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}) + 4. \Delta G_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta G_f^0 (\text{butane})$$

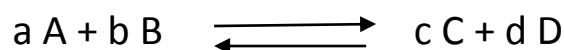
$$\Delta G_f^0 (\text{butane}) = 5. \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}) + 4. \Delta G_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta G_R$$

$$\Delta G_f^0 (\text{butane}) = 5.(-56,74) + 4.(- 94,34) - (- 721,25)$$

$$\Delta G_f^0 (\text{butane}) = 60,2 \text{ Kcal/mole.}$$

L'équilibre chimique

Une réaction chimique est dite qu'elle est au point d'équilibre, quand les produits ont tendance de réagir entre eux pour donner les réactifs de départ et la réaction se fait dans les deux sens.

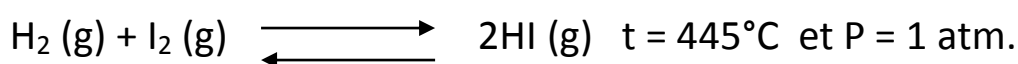


Sens 1 : réaction directe

Sens 2 : réaction inverse.

Constante d'équilibre :

Soit l'équilibre suivant :



$$[H_2] = n_{H_2} / V \quad [I_2] = n_{I_2} / V \quad [HI] = n_{HI} / V$$

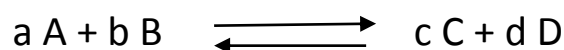
avec V : volume du système

On fait des expériences plusieurs fois en prenant à chaque fois au départ un mélange : (H_2, I_2) ; (H_2, HI) ; (I_2, HI) et dans des rapports différents et on effectue la réaction jusqu'à l'équilibre, on trouve toujours :

$$[HI]^2 / [H_2] \cdot [I_2] = \text{cte.}$$

Cette expression est appelée constante d'équilibre K_C ou constante d'action de masse. La constante d'équilibre n'est pas absolue, elle dépend de la température et de la nature des réactifs et produits $K_C(T)$.

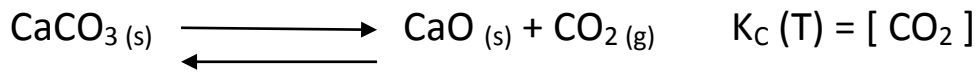
Cette loi est générale :



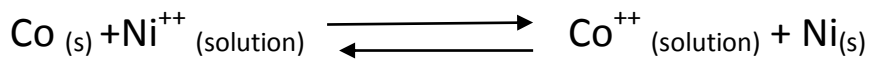
$$K_C(T) = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

Avec $[A] = n_A / V_{\text{syst.}}$ $[B] = n_B / V_{\text{syst.}}$

- Cette loi s'applique seulement à la phase gazeuse d'ans un équilibre qui contient des gaz.



- Elle s'applique à la phase liquide seulement pour l'équilibre liquide –solide.

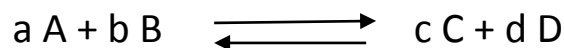


$$K_C (T) = [\text{Co}^{++}] / [\text{Ni}^{++}]$$

Cas du système gazeux:

Quand le système contient des gaz , il est préférable d'utiliser les pressions partielles des gaz.

Soit l'équilibre homogène gazeux à T °K et V le volume du système.



nombre de moles : n_A, n_B, n_C, n_D des composés A, B, C et D

Pressions partielles : P_A, P_B, P_C, P_D des composés A, B, C et D

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \quad P_A = (n_A / V) \cdot R \cdot T \quad P_A = [A] \cdot RT \quad [A] = P_A \cdot (RT)^{-1}$$

$$\text{De même } [B] = P_B \cdot (RT)^{-1} \quad [C] = P_C \cdot (RT)^{-1} \quad [D] = P_D \cdot (RT)^{-1}$$

$K_C = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$ on remplace les valeurs de concentrations dans K_C .

$$K_C = (P_C)^c \cdot (RT)^{-c} \cdot (P_D)^d \cdot (RT)^{-d} / (P_A)^a \cdot (RT)^{-a} \cdot (P_B)^b \cdot (RT)^{-b}$$

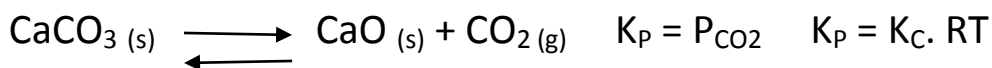
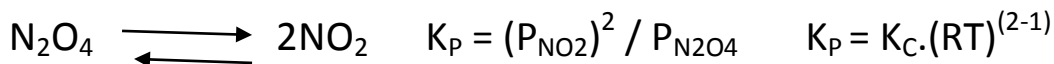
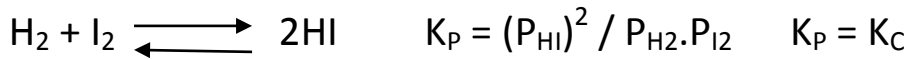
$$K_C = [(P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b] \cdot (RT)^{(a+b-c-d)}$$

$$\left[(P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b \right] = K_C \cdot (RT)^{(c+d-a-b)}$$

On pose $K_P(T) = \left[(P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b \right]$

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

Exemple :



Pour une phase gazeuse à T constant et P varie de $P_0 = 1\text{atm}$ à P

On a :

$$dG = VdP \quad \int dG = nRT \int dP/P \quad \text{de } G^0 \text{ à } G \quad \text{et de } 1 \text{ à } P$$

$$G - G^0 = nRT \ln P \quad G = G^0 + nRT \cdot \ln P$$

Soit l'enthalpie libre de chaque coté de l'équilibre:

$$1^{\text{er}} \text{ coté : } G_1 = G_1^0 + RT \cdot (a \ln P_A + b \ln P_B)$$

$$2^{\text{ème}} \text{ coté : } G_2 = G_2^0 + RT \cdot (c \ln P_C + d \ln P_D)$$

Si G_1 est différente de G_2 se produit une évolution dans le sens de l'enthalpie libre la plus petite. A l'équilibre on a $G_1 = G_2$

$$G_1^0 + RT \cdot (a \ln P_A + b \ln P_B) = G_2^0 + RT \cdot (c \ln P_C + d \ln P_D)$$

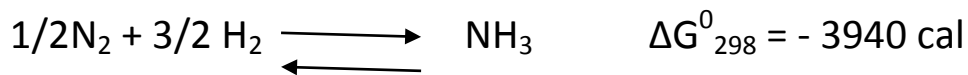
$$-\Delta G^0 = G_1^0 - G_2^0 = RT \cdot [\ln(P_C)^c \cdot (P_D)^d - \ln(P_A)^a \cdot (P_B)^b]$$

$$-\Delta G^0 = RT \cdot \ln \left[\frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \right]$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_P$$

$$K_P = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

Exemple:



A T= 298°K on calculi K_p .

$$K_p = e^{3940/2.298} \quad \text{on trouve } K_p = 740$$

L'équilibre est en faveur de la formation de NH_3 (sens 1).

A T= 673°K on a $\Delta G^0_{673} = +5736 \text{ cal}$

On calcule K_p .

$$K_p = e^{-5736/2.673} \quad \text{on trouve } K_p = 0,014$$

L'équilibre est en faveur de destruction de l'ammoniaque (sens 2).

On déduit que :

- $\Delta G < 0$, $K_p > 1$ la réaction directe qui est avancée.
- $\Delta G > 0$, $K_p < 1$ la réaction inverse qui est avancée.

Variation de la constante d'équilibre avec la température :

Elle varie avec la température selon la loi de VAN'T HOFF

$$d \ln K / dT = \Delta H / RT^2 \quad \Delta H \text{ est l'enthalpie de la reaction directe.}$$

- $\Delta H > 0$ K augmente avec T
- $\Delta H < 0$ K diminue avec T

Dans l'exemple précédent $\Delta H < 0$

On a trouvé $K_p(298) = 740$ et $K_p(673) = 0,014$

Donc K_p diminue quand T augmente car $\Delta H < 0$.

On suppose que le domaine de température est petit $[T_1, T_2]$ pour qu'on puisse considérer ΔH constante.

$$d \ln K / dt = \Delta H / RT^2 \quad \int d \ln K / dt = \int \Delta H / RT^2 \text{ de } K_1 \text{ à } K_2 \text{ et de } T_1 \text{ à } T_2$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = - \Delta H / R. (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \Delta H / R. (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln(K_1/K_2) = \Delta H / R. (1/T_2 - 1/T_1)$$

connaissant K_1 et K_2 on peut trouver ΔH .

PRINCIPE DE LECHATelier :

Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.

TEMPERATURE :

Les deux réactions, directe et inverse ont des enthalpies inverses, une qui absorbe la chaleur (transformation de la chaleur en énergie interne) donc elle refroidit, l'autre émet de la chaleur donc elle chauffe.

Selon le principe ; si on chauffe (T augmente) l'équilibre se déplace dans le sens qui refroidit donc la réaction qui absorbe de la chaleur donc la réaction **endothermique**. ($\Delta H > 0$)

Si on refroidit (T diminue) l'équilibre se déplace dans le sens qui chauffe donc la réaction qui émet de la chaleur donc la réaction **exothermique** ($\Delta H < 0$).

Quand T augmente ($T \uparrow$) l'équilibre se déplace dans le sens endo.

Exemple :



La réaction (1) est exothermique, l'équilibre se déplace dans le sens (1) à des températures basses, effectivement l'eau est formée à 25°C et la réaction presque totale.

PRESSIION TOTALE :

Soit l'équilibre qui contient des gaz, d'une manière générale l'une des deux réactions (directe ou inverse) est accompagnée par diminution

de nombre de moles gazeuses et l'autre sera accompagnée par augmentation de nombre de moles gazeuses.

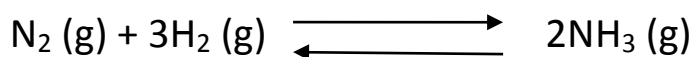
Donc une diminue la pression totale et l'autre augmente la pression totale du système.

En appliquant le principe de LECHATELIER :

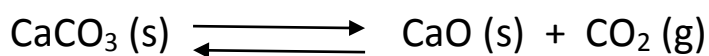
Si on augmente la pression totale, le système se déplace dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses.

Si on diminue la pression totale, le système se déplace dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeuses.

Exemple :



Si on veut fabriquer l'ammoniaque d'avantage, il faut déplacer l'équilibre dans le sens (1) le passage de 4 moles gazeuses à 2 moles gazeuses, c'est-à-dire diminution de nombre de moles donc il faut travailler à une pression élevée.



Sens (1): on passé de 0 mole gaz à 1 mole gaz.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens (1) on doit travailler à une pression basse.

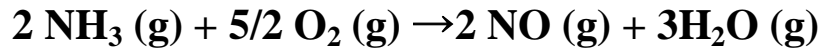
CONCENTRATION :

Si on augmente la concentration d'un des composés, l'équilibre se déplace dans le sens de sa disparition.

Si on diminue la concentration d'un composé, l'équilibre se déplace dans le sens de formation de ce composé.

Exercice :

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



$$\Delta H_{298\text{K}} = -109 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_f^\circ 298(\text{NO}, \text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \Delta H_f^\circ 298(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{N}\equiv\text{N}} = -226 \text{ Kcal.mole}^{-1} \quad E_{\text{H}-\text{H}} = -104 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (\text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}) : \text{NO} : 50,4 \quad \text{NH}_3 : 46,1 \quad \text{O}_2 : 49 \quad \text{H}_2\text{O} : 45,15$$

$$C_p (\text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}) : \text{NO} : 50,5 \quad \text{NH}_3 : 5,9 \quad \text{O}_2 : 6,1 \quad \text{H}_2\text{O} : 7,2$$

Questions:

14- L'enthalpie de la réaction $\Delta H_{298\text{K}}$ est:

a) $\Delta H_{298\text{K}} = \Delta H_f^\circ 298(\text{NO}, \text{g}) + \Delta H_f^\circ 298(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ 298(\text{NH}_3, \text{g})$

b) $\Delta H_{298\text{K}} = \Delta H_f^\circ 298(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta H_f^\circ 298(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ 298(\text{NO}, \text{g})$

c) $\Delta H_{298\text{K}} = 2 \Delta H_f^\circ 298(\text{NO}, \text{g}) + 3 \Delta H_f^\circ 298(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 2 \Delta H_f^\circ 298(\text{NH}_3, \text{g})$

d) $\Delta H_{298\text{K}} = 2 \Delta H_f^\circ 298(\text{NH}_3, \text{g}) - 2 \Delta H_f^\circ 298(\text{NO}, \text{g}) - 3 \Delta H_f^\circ 298(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

15- $\Delta H_f^\circ 298(\text{NH}_3, \text{g})$ en (Kcal.mole^{-1}) est égale à: a) -22 b) -30 c) -35 d) -11

16- L'énergie de liaison $E_{\text{N-H}}$ est égale à : a) 100 b) -100 c) 93,3 d) -93,3

17- ΔS° (cal.mole⁻¹.K⁻¹) est égale à : a) 30 b) 25,5 c) 24
d) 21,55

18- ΔG° (Kcal.mole⁻¹) est égale à : a) 6530,9 b) -115,4 c) -120
d) 21,55

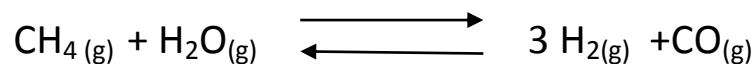
19- La réaction à T = 298°K est : a) impossible b) exothermique c)
équilibrée d) endothermique

20- ΔC_p (cal.K⁻¹ mole⁻¹) est égale à : a) 95,55 b) -95,55 c)
15 d) 0

21- ΔH_{500} (cal.mole⁻¹) est égale à : a) -89,7 b) -110 c) +89,7
d) +110

EX03 :

Soit l'équilibre réactionnel suivant à 298°K



	CH ₄ (g)	H ₂ O(g)	CO(g)	H ₂ (g)
ΔH_f° (Kj/mole)	-69,5	-241,6	-110,4	0
S°(j /mole)	186	188,5	198	130,6

Questions:

22- ΔH°_{298} (Kj/mole) égale à: a) -200,7 b) 300 c) +200,7
d) -300

23- ΔS°_{298} (j/mole) égale à : a) 512,3 b) 215,3 c) 152,3
d) 251,3

24- ΔG°_{298} (Kj/mole) égale à: a) -136,54 b) +136,54 c) -90,5
d) +90,5

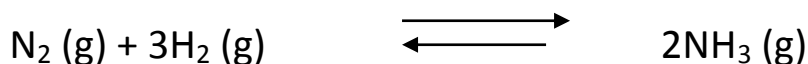
25- L'unité de K_p est : a) atm⁻¹ b) atm c) atm⁻²
d) atm²

26- K_p à 298°K égale à : a) presque zéro b) 1 c) 10⁻³
d) 2

27- Réaction est possible à partir de T (°K) égale à : a) 500 b) 700
c) 800 d) 932

EX04 :

Soit l'équilibre suivant à 298°K et sous une pression de 1 atmosphère.



Au début de la réaction on a 5 moles de N₂, 8 moles de H₂ et 2 moles de NH₃

Quand l'équilibre est atteint, il reste 3 moles de N₂.

1°) Trouver

- La constante d'équilibre K_p et donner son unité,
- La variation de l'enthalpie libre ΔG°_{298} en calorie
- La variation de l'enthalpie ΔH°_{298} en calorie

2°) Dans quel sens se déplace l'équilibre quand: a) T augmente
b) P augmente.

3°) Calculer l'enthalpie de la réaction (ΔH°_{500}) à T = 500 °K .

composés	N2	H2	NH3
Cp (cal / mole.K)	6,98	6,81	8,52
S° (cal / mole.K)	45,8	31,2	46

TEMPERATURE