

Chimie I: Chimie Générale



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



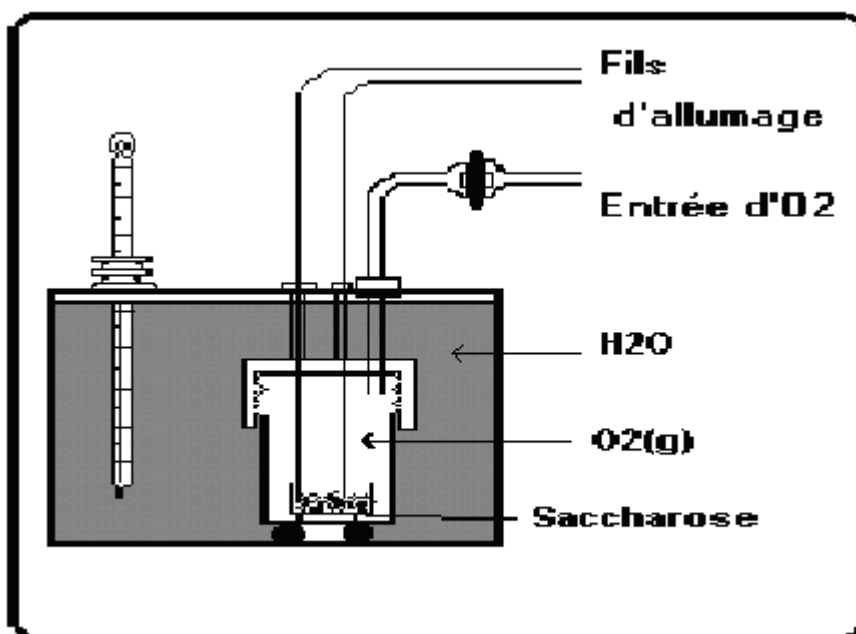
Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

UNIVERSITE ABDELMALEK ESSADI
FACULTE DES SCIENCES
TETOUAN

COURS DE
THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



FILIERES SMC-SMP-SVi-STU

Département de chimie
Pr M^{ed} NOUINOU

Table des matières

Chapitre 0 Quelques notions indispensables-----

- 0 Fonctions de plusieurs variables-----
- 0 -1 Définition. -----
- 0 -2 Dérivées partielles. -----
- 0 -3 Différentielles totales. -----

Chapitre I La Thermodynamique-----

- I -1 Introduction. -----
- I -2 Systèmes, états d'un système.-----
- I -3 Variables d'état et Fonctions d'états. -----
- I -4 Equilibre d'un système.-----
- I -5 Transformations d'un système.-----
 - I -5 -1 Notion de transformation
 - I -5 -2 Transformation réversible.
 - I -5 -3 Transformation irréversible.
- I -6 Energie et ses Différentes formes.
 - I -6 -1 Energie thermique ou chaleur.
 - I -6 -1 -1 Principe zéro de la thermodynamique ou principe de l'équilibre thermique.
 - I -6 -1 -2 La masse en eau du calorimètre.
 - I -6 -2 Chaleur latente de changement d'état.
 - I -6 -3 Expression différentielle de la chaleur.
 - I -6 -4 Expression du travail mécanique ou travail des forces extérieures.

Chapitre II Premier Principe de Thermodynamique.

- II -1 Enoncés du premier principe.
 - II -1 -1 Quelques exemples de transformations.
 - II -1 -2 Expressions différentielles de quelques grandeurs thermodynamique **U** et **H**.
- II -2 Application du premier principe aux gaz parfait.
 - II -2 -1 Définition d'un gaz parfait.
 - II -2 -2 Première loi de **joules**.
 - II -2 -3 Deuxième loi de **Joules**.
 - II -2 -4 Relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait.
 - II -2 -5 Transformation réversible isotherme d'un gaz parfait.
 - II -2 -6 transformation adiabatique d'un gaz parfait.
- II -3 Applications du premier principe aux systèmes chimiques ou Thermochimie.

- II -3 -1 Notion de chaleur de réaction.
 - II -3 -1 -1 Chaleur de réaction à volume constant (Q_v)
 - II -3 -1 -2 Chaleur de réaction à pression constante (Q_p).
 - II -3 -1 -3 Relation entre Q_p et Q_v .
- II -3 -2 Loi de Hess.
- II -3 -3 Variation de chaleur de réaction avec la température (loi de **Kirchhoff**)
- II -4 Etats standards.
 - II -4 -1 Enthalpie standard de réaction.
 - II -4 -2 Enthalpie standard de formation.
 - II -4 -3 Calcul des enthalpies de réactions à partir des enthalpies de formations
- II -5 Energie de liaison.

Chapitre III Deuxième Principe de la Thermodynamique.

- III -1 Introduction.
- III -2 L'entropie et le Second principe de la thermodynamique.
- III -3 Variation de l'entropie au cours des transformations.
 - III -3 -1 Transformation isotherme d'un gaz parfait.
 - III -3 -2 Changement d'état d'un corps pur.
 - III -3 -3 Entropie Absolu, 3^{ème} principe de la thermodynamique.
- III -4 Enthalpie libre et conditions d'équilibres et d'évolutions.
 - III -4 -1 Conditions d'équilibres et d'évolutions.
 - III -4 -2 L'enthalpie libre en fonction de la pression.
 - III -4 -3 L'enthalpie libre standard de formation.
 - III -4 -4 Equation de Gibbs-Helmoltz.

Chapitre IV Les équilibres chimiques.

- IV -1 Divers types de réactions.
- IV -2 Equilibre chimique.
 - IV -2 -1 Définition d'un équilibre chimique.
 - IV -2 -2 Facteurs d'équilibre.
 - IV -2 -3 Degré d'avancement d'une réaction.
- IV -3 Lois d'action des masses des équilibres homogènes.
- IV -4 Lois du déplacement des équilibres.
- IV -5 Règles des phases.
 - IV -5 -1 Application de la règle des phases aux équilibres de changement d'état.

Chapitre 0 Quelques notions indispensables

0-1 Fonctions de plusieurs variables

0-1 Définition

Une fonction d'une seule variable réelle x , est définie par une application d'une partie de \mathbb{R} dans \mathbb{R} , soit $x \mapsto f(x)$. Nous appellerons fonction des deux variables réelles x et y , une application d'une partie de \mathbb{R}^2 dans \mathbb{R} , soit $(x, y) \mapsto f(x, y)$ qui, à tout point du plan pris dans le domaine, associe une valeur et une seule de la fonction. Le cas qui se présente le plus couramment est celui où la fonction est définie par une formule. Exemple :

$$F(x, y) = x^2 \sin y - y$$

Exemple pratique :

La pression d'un gaz parfait ($PV = nRT$) est $P = nRT/V$. P est une fonction qui dépend de deux variables T et V .

0-2 Dérivées partielles.

On appelle dérivée partielle d'une fonction par rapport à l'une des variables x , par exemple, la nouvelle fonction obtenue en dérivant par rapport à x (comme on le fait dans le cas d'une seule variable) et en considérant toutes les autres variables comme des constantes. Ainsi, la fonction :

$$F(x, y) = x^2 \sin y - y$$

Peut se dériver partiellement par rapport à x et on note cette dérivée:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin y$$

On calculerait de la même manière la dérivée partielle par rapport à y :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos y - 1$$

On peut aussi calculer les dérivées d'ordre supérieur par exemple en dérivant une nouvelle fois $\frac{\partial f}{\partial x}$ par rapport à x , on obtient :

$$\frac{\partial(\frac{\partial f}{\partial x})}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2 \sin y$$

De même $\frac{\partial(\frac{\partial f}{\partial y})}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -x^2 \sin y$.

On dérivant maintenant $\frac{\partial f}{\partial y}$ par rapport à x , on obtient la dérivée seconde mixte :

$$\partial(\partial f/\partial y) \partial x = \partial^2 f/\partial x \partial y = 2x \cos y \quad (1)$$

On peut aussi dériver $\partial f/\partial x$ par rapport à y :

$$\partial(\partial f/\partial x) \partial y = \partial^2 f/\partial y \partial x = 2x \cos y \quad (2)$$

En comparant (1) et (2), dans ce cas :

$$\boxed{\partial^2 f/\partial y \partial x = \partial^2 f/\partial x \partial y}$$

Ceci veut dire que si les dérivées secondes sont continues, on obtient le même résultat en permutant l'ordre des dérivées.

0-3 Différentielle totale.

- A une fonction d'une variable $f(x)$, on associe pour chaque valeur de x , une différentielle df càd.

$df = (df/dx) dx$ df représente la variation de la fonction $f(x)$ lorsque x varie de dx .

- Cas d'une fonction à plusieurs variables par exemple, avec trois variables, si l'on cherche à savoir de combien varie la fonction $f(x, y, z)$ lorsqu'on passe du point (x, y, z) au point infiniment voisin $(x + dx ; y + dy ; z + dz)$, cette variation df sera :

-

$$df = (\partial f/\partial x) dx + (\partial f/\partial y) dy + (\partial f/\partial z) dz$$

Cette quantité est appelée différentielle totale de la fonction (on dit parfois différentielle totale exacte).

Exemple, soit une fonction :

$$F(x, y, z) = xyz + \lambda \quad \lambda = \text{constante}$$

on aura :

$$\partial f/\partial x = yz \quad ; \quad \partial f/\partial y = xz \quad ; \quad \partial f/\partial z = xy$$

La différentielle totale de la fonction $f(x,y,z)$ s'écrit

$$df = (\partial f/\partial x) dx + (\partial f/\partial y) dy + (\partial f/\partial z) dz$$

Ce qui donne :

$$df = yzdx + xzdy + xydz$$

I-1 Introduction

La thermodynamique est le secteur de la chimie qui traite des modifications d'énergie qui accompagnent les réactions chimiques, ainsi que les changements d'état physique des substances. La thermochimie est la branche de la thermodynamique qui se focalise sur le dégagement ou l'absorption d'énergie calorifique au cours des processus chimique.

I-2 Système, états d'un système.

1) **Système** : C'est l'objet d'expérience, dont nous voulons étudier les propriétés thermodynamiques.

Exemple : Pour chauffer 1 litre d'eau de 25°C à 100°C, il faut lui fournir 100 Kcal. Le système dans ce cas c'est l'eau.

2) **Etats d'un système** : Il existe trois types de systèmes selon s'il y'a échange de matière ou de chaleur par exemple.

Système ouvert : c'est le système qui échange de chaleur et de matière avec le milieu extérieur ex l'eau à l'état d'ébullition (échange de chaleur et de matière).

Système fermé : c'est le système qui échange que de chaleur et non de la matière ex l'eau chaude dans une casserole qui se refroidit).

Système isolé : c'est un système qui n'échange ni chaleur ni matière ex (l'eau chaude placée dans un thermo)

3) **Milieu extérieure** : ce sont toutes les autres parties de l'univers dont les propriétés ne nous sont pas d'intérêt immédiat.

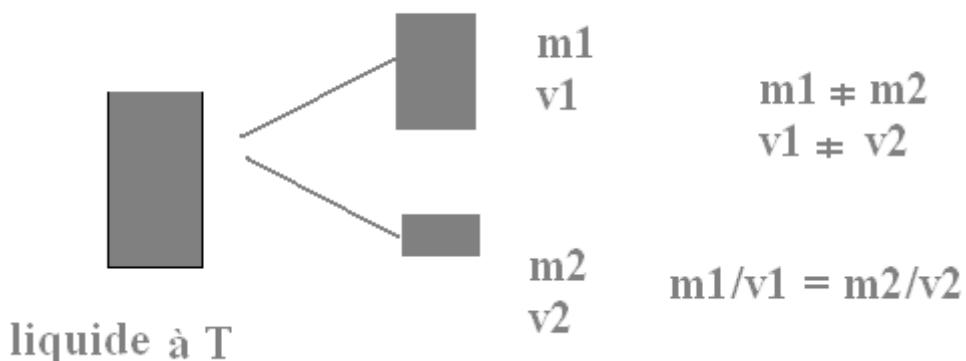
Exemple : même exemple précédent, lorsque on chauffe l'eau de 25°C à 100°C, l'air qui circule autour de l'eau représente le milieu extérieur.

I-3 Variables d'état et fonctions d'état.

Ce sont des paramètres thermodynamiques (P ; T ; V ; concentrations) qui définissent l'état d'un système. ex l'eau glace à P = 1 atm et T = 0°C si on modifie ces paramètres T et P l'état de l'eau (glace) se modifie. Parmi les variables d'état, on peut distinguer les variables extensives et les variables intensives.

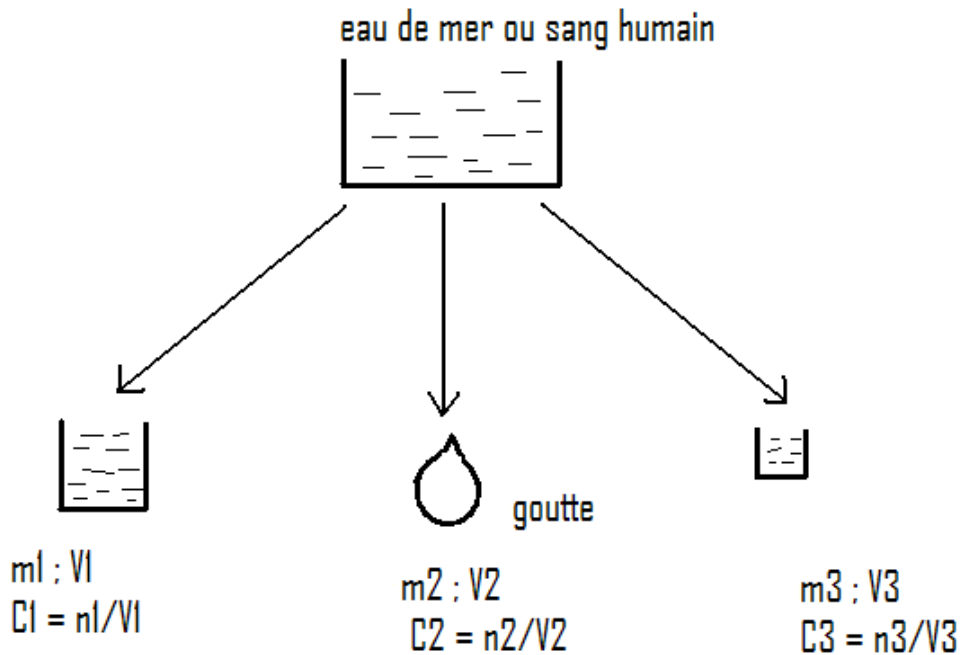
a- Variables extensives :

Ce sont des variables qui dépendent de la quantité de matière, par ex on prélève deux quantités différentes d'un liquide quelconque. On aura m_1 et V_1 la masse et le volume du premier prélèvement, de même m_2 et V_2 la masse et le volume du second prélèvement. m_1 est différent de m_2 et V_1 est différent de V_2 donc la masse et le volume sont des grandeurs extensives car ils dépendent de la quantité de matière prélevée.



Par contre la masse volumique définie par $\rho = m/V$, on aura $\rho_1 = m_1/V_1$ sera égale à ρ_2 qui est égale à m_2/V_2 . Dans ce cas la masse volumique n'est pas une grandeur extensive.

b) **Variables intensives :**

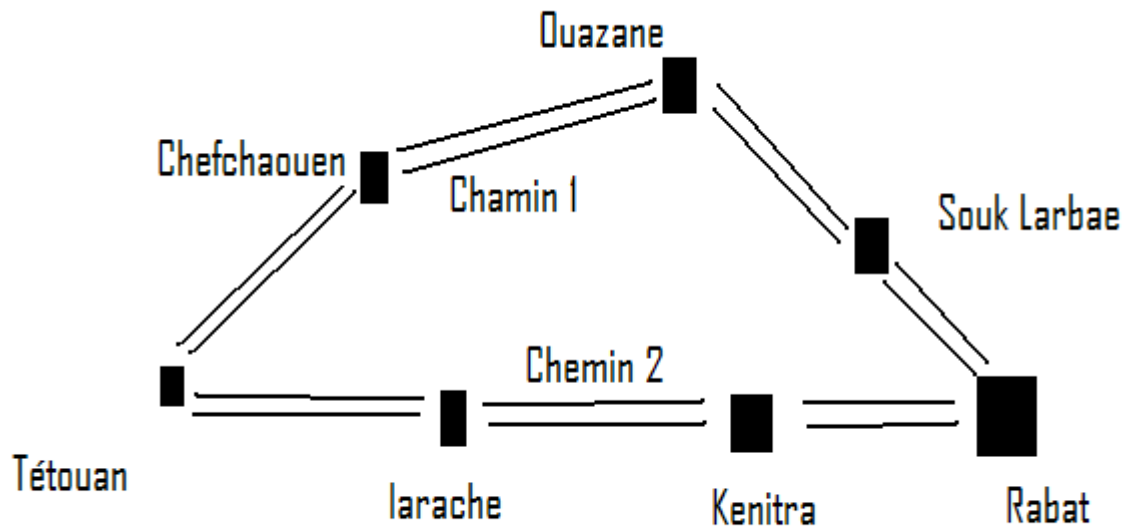


C = concentration du sel dans l'eau de mer ou du glucose dans le sang ($C_1 = C_2 = C_3$)

Ce sont des variables qui ne dépendent pas de la quantité de matière.
Exemples de variables intensives : la concentration en sel dans l'eau de mer, la concentration du glucose dans le sang.

c) **Fonction d'état :**

Une fonction d'état est une propriété d'un système qui a une valeur définie pour chaque état et est indépendante de la façon dont il est atteint. Par exemple, soient 3 fonctions (prix de voyage, consommation en essence et le kilomètre parcouru)



Si on examine les 3 fonctions (prix du voyage ; consommation en carburant et le kilomètre parcouru) on trouve que :

- **Le kilomètre parcouru** n'est pas le même pour le chemin 1 et le chemin 2, c'est logique puisque le chemin 1 est plus long que le chemin 2. Donc le kilomètre parcouru **n'est pas une fonction d'état**.

- **La consommation en carburant** est aussi différente suivant si on prend le chemin 1 ou le chemin 2. (La consommation est grande selon le chemin 1 puisque le chemin est long) donc la consommation en carburant **n'est pas une fonction d'état**.

- **Le prix du voyage** lui, est le même pour le chemin 1 et le chemin 2.

Généralement les tarifs des transports sont fixés par le ministère des transports routiers. Donc, le prix du voyage est **une fonction d'état** et il ne dépend que de l'état initial (Tétouan) et de l'état final (Rabat).

En général, une fonction est une fonction d'état, si la variation $F_2 - F_1 = \Delta F$ ne dépend que de l'état 1 et de l'état 2. Donc, indépendante du chemin suivie et son différentielle est une différentielle total exacte (voir notions indispensables dans chapitre 0) alors,

$$dF = \left[\frac{\delta F}{\delta x} \right]_y dx + \left[\frac{\delta F}{\delta y} \right]_x dy$$

$$\frac{\delta}{\delta y} \left[\left(\frac{\delta F}{\delta x} \right)_y \right]_x = \frac{\delta}{\delta x} \left[\left(\frac{\delta F}{\delta y} \right)_x \right]_y$$

I-4 Equilibre d'un système.

On dit qu'un système est en équilibre si toutes ses variables (P, T et compositions) d'états demeurent constante au cours du temps.

- Si la température est constante \implies équilibre thermique.
- Si la pression est constante \implies équilibre mécanique.
- Si la composition chimique est constante \implies équilibre chimique.

I-5 Transformation d'un système.

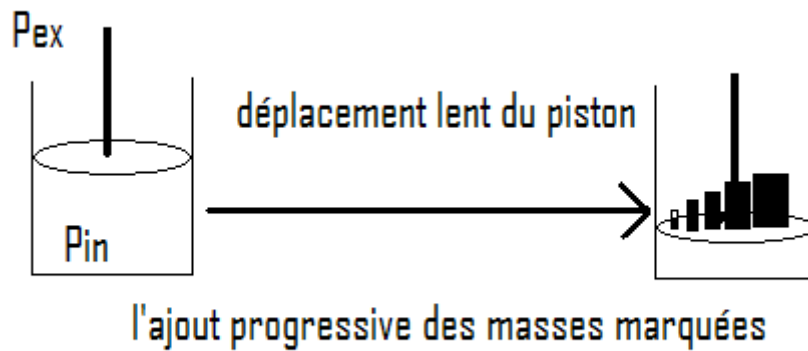
I-5 -1 Notion de transformation.

On dit qu'un système subit une transformation lorsque au moins une variable d'état caractéristique de ce système est modifiée. Par exemple, eau liquide (T_1, V_1) on a

État 1 (eau liquide V_1, T_1) -----> état 2 (eau glace) (V_2, T_2)

I-5 -2 Transformation réversible.

Parmi les différents types de transformations, on trouve transformations réversibles et transformations irréversibles. Exemple, gaz enfermé dans un piston.

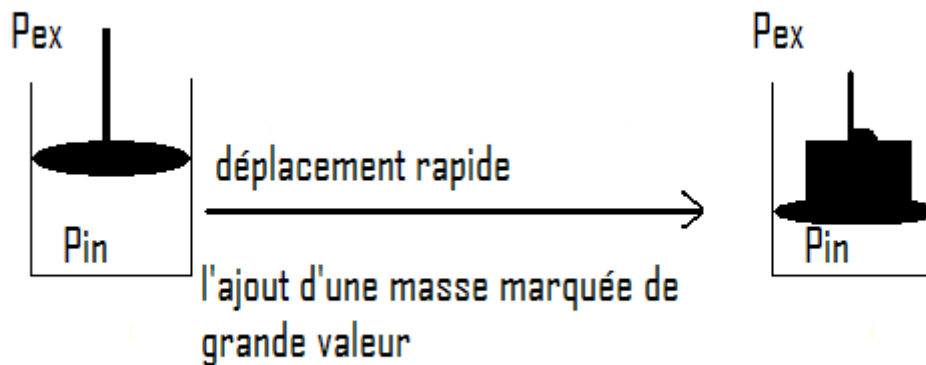


A tout moment, pour ce cas $P_{\text{ext}} = P_{\text{in}}$ avec P_{in} égale à la pression du gaz (P_{gaz}), on dit qu'on a une transformation **réversible**.

I -5 -2

Transformation irréversible.

Si maintenant, on déplace le piston de manière très rapide par ajout d'une masse marquée de grande valeur. Durant la transformation, et à tout moment, on a $P_{\text{ext}} \neq P_{\text{in}}$ donc il s'agit d'une transformation irréversible (spontanée).



- Transformation Cyclique.

C'est le cas d'un système qui revient à son état initial suite à une succession de transformations, exemple (voir figure 1).

- Si la transformation s'effectue à température constante (transformation isotherme) dans ce cas $T = \text{constante} \implies dT = 0$
- Si la transformation s'effectue à pression constante (transformation isobare) $P = \text{constante} \implies dP = 0$
- Si la transformation s'effectue à volume constant (transformation isochore) $V = \text{constante} \implies dV = 0$
- Si au cours de la transformation, il n'y a pas d'échange de chaleur (transformation adiabatique) $Q = 0$

I-6 Différentes formes d'énergie

I-6-1 Energie thermique ou chaleur.

I-6-1-1 principe zéro de la thermodynamique.

Soient deux corps A (de masse m_A à température T_A) et corps B (de masse m_B à température T_B) voir figure 2.

Figure 1

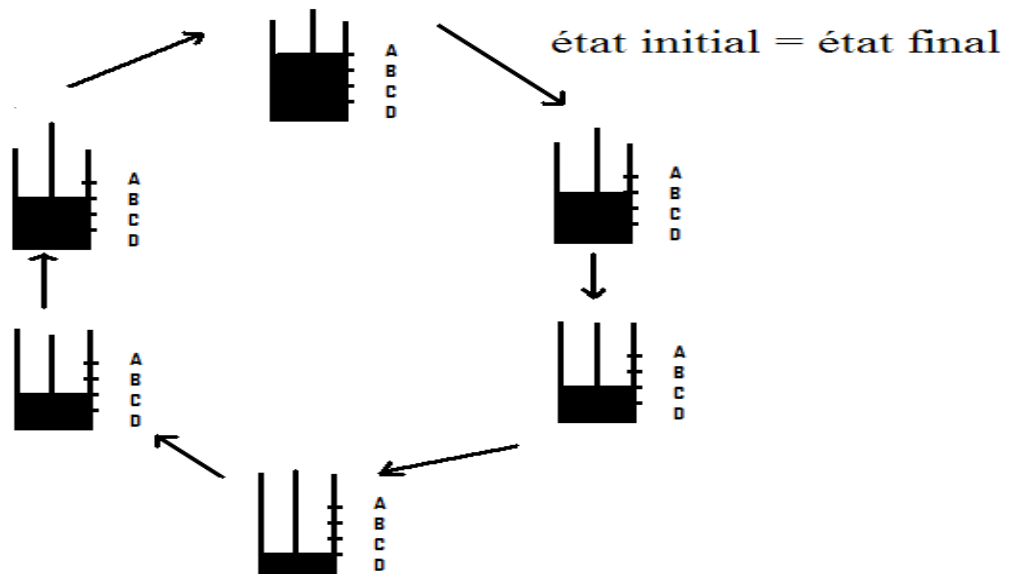
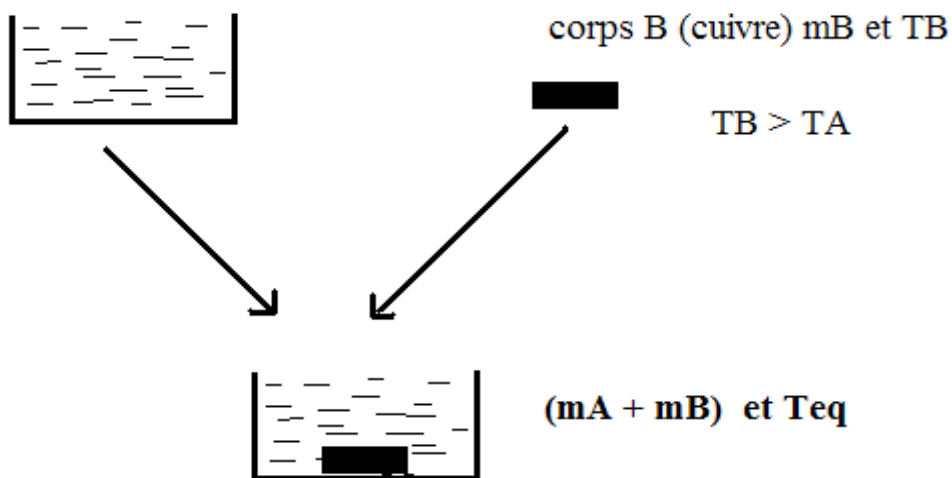


Figure 2

corps A (eau froide) m_A et T_A



On plonge B dans A, il va se produire un transfert de chaleur du corps chaud B vers le corps froid (eau A) et l'ensemble aura T d'équilibre. Le principe zéro de la thermodynamique (principe de l'équilibre thermique) annonce que la quantité de chaleur cédée par le corps B est $Q_B = m_B C_B (T_f - T_i)$ avec $T_f =$ température finale = T équilibre et $T_i =$ température initiale = T_B . Comme $T_f < T_i$ cela entraîne $Q_B < 0$ donc c'est une chaleur cédée ou perdue. alors,

$$|Q_B| = - Q_B$$

Q_A = la quantité de chaleur reçue par le corps A avec $Q_A = m_A C_A (T_f - T_i)$

On a $T_f = T$ d'équilibre et $T_i =$ température initial T_A on a $T_{\text{éq}} > T_A \implies Q_A > 0$

Donc c'est une chaleur reçue par A.

Le principe zéro de la thermodynamique annonce que $|Q_A| = |Q_B| \implies Q_A = -Q_B$

Donc $m_A C_A (T_{\text{éq}} - T_A) = m_B C_B (T_B - T_{\text{éq}})$

$$T_{\text{éq}} (m_A C_A + m_B C_B) = m_B C_B T_B + m_A C_A T_A$$

$$\boxed{T_{\text{éq}} = (m_B C_B T_B + m_A C_A T_A) / (m_A C_A + m_B C_B)}$$

Donc de manière générale $Q = m C_1 \Delta T$ ou $Q = n C_2 \Delta T$

C_1/C_2 : Chaleurs spécifiques massiques / molaires. C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme /une mole à un corps pour élever ou diminuer sa température de 1 degré C. unité (cal/g .degré) ou (cal/mol. degré).

I -6 -1 -2 La masse en eau du calorimètre.

Soient deux corps A et B voir figure ci-dessous). Le corps B a cédé de la chaleur au corps A, cette quantité de chaleur est :

$$Q_B = m_B C_B (T_f - T_i) = m_B C_B (T_{\text{éq}} - T_B) \text{ avec } T_A < T_{\text{éq}} < T_B$$

Puisque $T_{\text{éq}} < T_B \implies Q_B < 0$ puisque c'est une chaleur donnée et qui a chauffé l'eau (corps A) de T_A à $T_{\text{éq}}$ et aussi, sans oublier, les parois interne du calorimètre (qcal).

$$Q_B = Q_A + q_{\text{cal}} \quad (1)$$

$Q_A = m_A C_A (T_f - T_i) = m_A C_A (T_{\text{éq}} - T_A)$ avec $T_{\text{éq}} > T_A \implies Q_A > 0$ donc c'est une chaleur reçue.

q_{cal} : c'est difficile à calculer par l'équation $mC\Delta T$ puisque on ne sait pas m et c du calorimètre. Donc on peut imaginer que cette chaleur q_{cal} peut chauffer une quantité d'eau de masse μ pour augmenter sa température de T_A à T_{eq} . Donc,

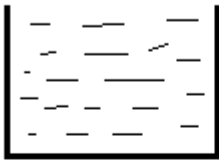
$$q_{cal} = \mu C_A (T_{eq} - T_A)$$

$$(1) \text{ devient } Q_B = Q_A + q_{cal} = m_A C_A (T_{eq} - T_A) + \mu C_A (T_{eq} - T_A)$$

$$= (m_A + \mu) C_A (T_{eq} - T_A)$$

De manière générale $|Q_B| = |Q_A| + |q_{cal}|$

corps A (eau) T_A et m_A



corps B (cuivre) m_B et T_B



$T_B > T_A$



corps A et corps B en contact
 $T = T_{\text{équilibre}}$

$$|Q_B| = -Q_B \text{ si } Q_B < 0$$

$$= m C_B (T_B - T_{eq})$$

$$|Q_A| = m_A C_A (T_{eq} - T_A)$$

$$Q_{cal} = m C_A (T_{\text{éq}} - T_A)$$

$$m_B C_B (T_B - T_{\text{éq}}) = (m_A + \mu) C_A (T_{\text{éq}} - T_A)$$

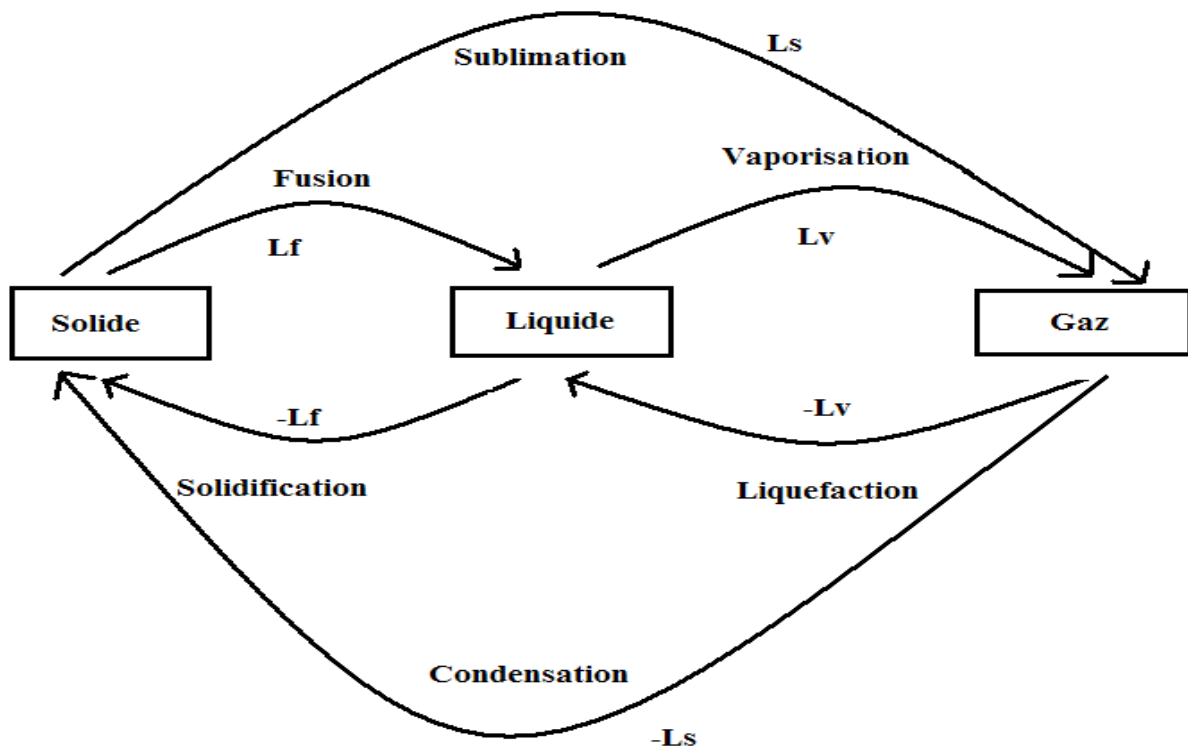
I-6-2 Chaleur latente de changement de phase.

Un corps pur est susceptible d'exister sous trois phases (solide, liquide et gazeux). Le tableau suivant schématise la nomenclature des diverses transitions entre ces phases, on dit aussi « **changement d'état** »

Donc la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 mole d'un corps pur d'un état physique à un autre s'appelle « chaleur latente de changement d'état » notée L unité (cal/mole) exemple,

18 g H₂O liquide -----> 1 mole H₂O vapeur

A T = 100°C et P = 1 atm L_v = 9,720 cal/mole



On voit que L_v est positif et c'est normal car le système (eau) doit recevoir la chaleur pour pouvoir subir la vaporisation. donc, (il faut chauffer).

I -6 -3 Expression différentielle de la chaleur.

Supposons une transformation infinitésimale au cours de laquelle le système échange une quantité de chaleur élémentaire δQ .

Cas où Q est fonction de (T et P) on écrira $\delta Q(P,T)$.

$$\begin{aligned}\delta Q(P,T) &= (\delta Q/\delta T)_p dT + (\delta Q/\delta T)_T dP \\ &= C_p dT + h dP\end{aligned}\tag{1}$$

Cas où Q fonction de (T et V) on écrira $\delta Q(T,V)$.

$$\begin{aligned}\delta Q(T,V) &= (\delta Q/\delta P)_v dP + (\delta Q/\delta V)_p dV \\ &= \lambda dP + \mu dV\end{aligned}\tag{3}$$

Avec

C_p : Chaleur spécifique ou capacité calorifique molaire à pression constante, c'est aussi la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une mole d'un corps pur pour augmenter sa température de 1 °C. Unité en cal/mole. Degré C.

C_v : Chaleur spécifique ou capacité calorifique molaire à volume constant, c'est aussi la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une mole d'un corps pur pour augmenter sa température de 1 °C. Unité en cal/mole. Degré C.

C_p et C_v peuvent être indépendante de la température.

Si par exemple un système passe de l'état 1 à l'état 2, la quantité de chaleur échangée est :

$$\text{A, pression constante (1) devient } Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\text{A volume constant (2) devient } Q = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1)$$

Dans le cas où C_p et C_v dépendent de la température tels que $C_p = a + bT + cT^2$ ou $C_v = a' + b'T + c'T^2$ les constantes $a, b \dots$ sont des coefficients caractéristiques d'un corps données, dans ce cas :

(1) devient à pression constante ;

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

Et (2) devient à volume const

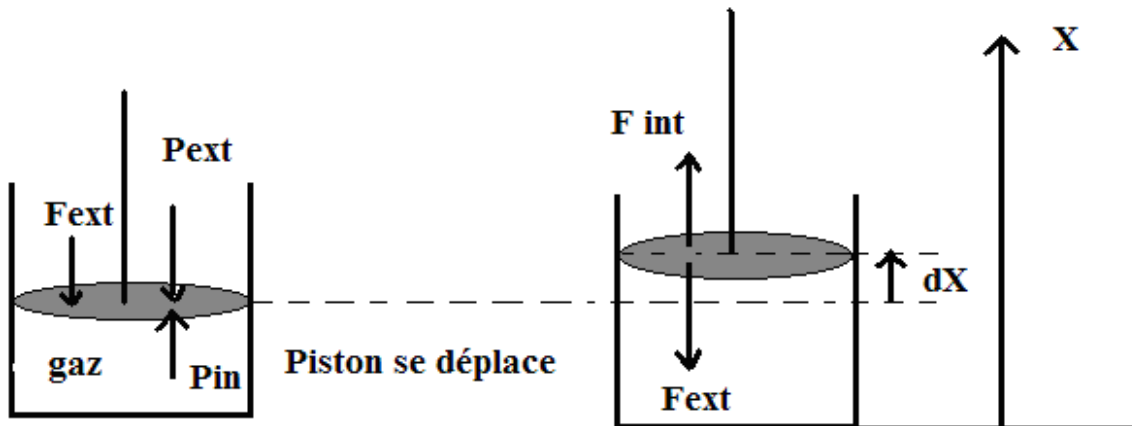
$$Q = a'(T_2 - T_1) + \frac{b'}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c'}{2}(T_2^3 - T_1^3)$$

I -6 -4 Expression du travail mécanique ou travail des forces extérieures.

Supposons un système constitué par un cylindre contenant un gaz, muni d'un piston. Évaluons le travail élémentaire échangé entre le système et le milieu extérieur lorsqu'il se produit une décompression du gaz.

Le travail élémentaire effectué par le système pour déplacer le piston de dx , est un travail effectué contre le milieu extérieur, car la force extérieure s'oppose au déplacement du piston.

On a $dW_{\text{int}} = \text{vect}(F_{\text{int}}) \cdot \text{vect}(dX) = F_{\text{int}} \cdot dx \cos\phi$.



$\phi = 0$ car $\text{vec}(F_{\text{int}})$ à le même sens que le déplacement dx

Donc, $\delta W_{\text{int}} = F_{\text{int}} \cdot dx \cdot \cos\phi$ avec $\phi = 0$

$\delta W_{\text{int}} = F_{\text{int}} \cdot dx$ soit S la section du piston, alors la pression

$P = F/S$ donc $\delta W_{\text{int}} = P_{\text{int}} \cdot S \cdot dx$ avec

$S \cdot dx = (\text{section}) \cdot (\text{la hauteur}) = \text{le volume du cylindre}$

$S \cdot dx = dV$ portion du volume qui apparaît lors du déplacement dx

$$\delta W_{\text{int}} = P_{\text{int}} \cdot dV$$

Nous allons voir, maintenant le travail élémentaire effectué par le milieu extérieur.

$$dW_{\text{ext}} = \text{vec}(F_{\text{ext}}) \cdot \text{Vec}(dx) = F_{\text{ext}} \cdot dx \cdot \cos\phi$$

avec $\phi = \pi$ car $\text{vec}(F_{\text{ext}})$ et $\text{vec}(dx)$ ont un sens opposé, donc $\phi = \pi$

$$dW_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \cdot dx \cdot \cos(\pi) = -F_{\text{ext}} \cdot dx = -P_{\text{ext}} \cdot dv$$

$$\delta W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Si la transformation effectuée est lente c à d réversible, on a un équilibre mécanique $P = P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$ alors dans ce cas,

$$\delta W_{\text{ext}} = -P_{\text{int}} \cdot dV$$

- Cas d'une décompression.

$dV > 0$ (augmentation du volume), P est toujours positif > 0 , alors :

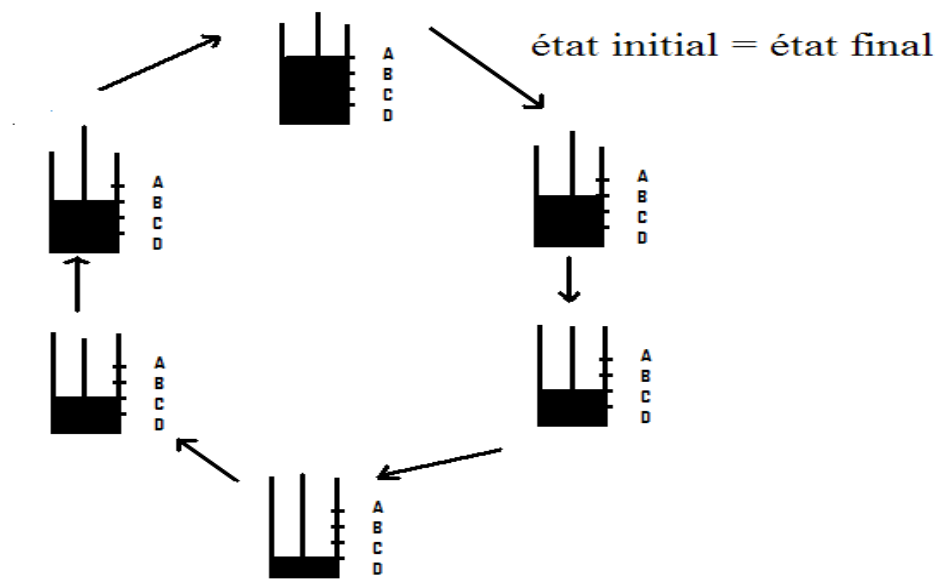
$dW = -P dV < 0$ alors ce signe nous dit que c'est un travail fourni par le système donc reçu par le milieu extérieur.

- Cas d'une compression.

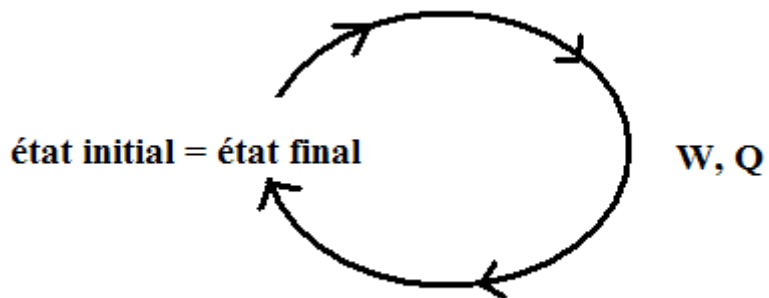
$dV < 0$ (diminution du volume), P toujours > 0 , $dW = -PdV > 0$ ce signe nous dit que c'est un travail reçu par le système du milieu extérieur.

II -1 Énoncé du premier principe

Soit un système (gaz dans un cylindre) décrivant un cycle de transformation (voir figure ci-dessous) :



Il va y avoir échange de Q et W avec le milieu extérieure



a) Premier énoncé du premier principe.

Lorsque le système effectue une transformation cyclique, la somme des énergies échangées avec le milieu extérieur est nulle.

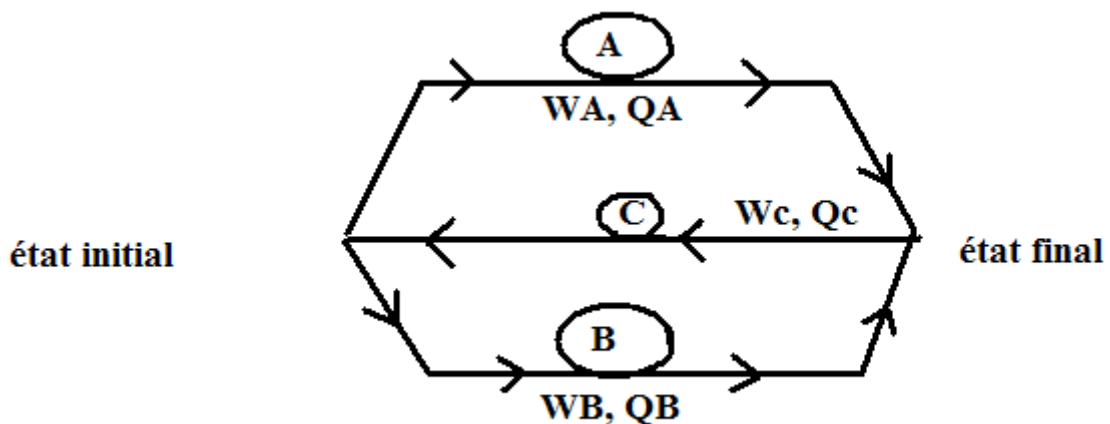
$$W + Q = 0$$

Par conséquent $W = -Q$

- Si $W < 0 \implies Q > 0$, dans ce cas le système a donc fourni du travail au milieu extérieur et par conséquent il a reçu de l'énergie thermique.
- Si $W > 0 \implies Q < 0$, dans ce cas le système a reçu du travail, donc il a fourni de l'énergie thermique ; Il y'a équilibre entre les deux formes d'énergie échangées.

b) Deuxième énoncé du premier principe.

Appelé aussi principe de l'état initial et de l'état final. Soit un système qui évolue d'un état initial à un état final selon des transformations A, B de même état initial et final.



Et nous allons envisager une 3^{ème} transformation C qui ramène le système de l'état final à son état initial en échangeant W_C et Q_C . On observe que les transformations AC et BC sont cycliques.

La transformation AC est cyclique : donc on peut appliquer l'énoncé du premier principe qui dit que $W_{tot} + Q_{tot}$ échangées est nulle.

On aura $(W_A + Q_A) + (W_C + Q_C) = 0$ alors on obtient

$$W_A + Q_A = - (W_C + Q_C) \quad (1)$$

La transformation BC est cyclique : On applique de la même manière le premier énoncé du premier principe

$$W_B + Q_B + W_C + Q_C = 0 \implies W_B + Q_B = - (W_C + Q_C) \quad (2)$$

$$(1) = (2) \implies W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_\alpha + Q_\alpha = \dots = \text{constante}$$

α : lorsqu'on fait une transformation selon chemin α .

Lorsqu'un système évolue d'un état initial à un état final en échangeant avec le milieu extérieure une énergie calorifique Q et une énergie mécanique W , l'énergie global ($W + Q$) reste constante. Cette constante correspond à la variation d'une fonction thermodynamique appelée **énergie interne** notée **U**.

$$W + Q = \Delta U = U_f - U_i$$

$$U_f = U_{\text{final}}$$

$$U_i = U_{\text{initial}}$$

Donc la variation de l'énergie interne d'un système qui évolue d'un état 1 à un état final est égale à la somme algébrique des énergie échangée avec le milieu extérieure. Donc, $\Delta U = U_f - U_i$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Alors, U est une fonction d'état et dU est une différentielle totale exacte (voir chapitre 0 paragraphe 0 -3).

II -1 -1 Quelques exemples de transformations.

a) Transformations isochores ($V = \text{constante}$)

Une transformation est dite isochore, si au cours de cette transformation le volume de l'état initial égale au volume de l'état final. Dans ce cas, une variation de volume élémentaire $dV = 0$. Alors :

$$dU = dW + dQ \text{ avec } dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV = 0 \text{ (car } V = \text{constante et } dV = 0)$$

$$\text{dans ce cas } \Delta U = \int dU = \int dQ + 0 = \int dQ = Q_v$$

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

L'indice v indique que la transformation effectuée à volume constant.

Donc la variation de l'énergie interne à volume constant est égale à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieure.

b) Transformation isobare ($P \text{ constante}$).

Une transformation est dite isobare, si au cours de cette transformation la pression de l'état initiale égale à la pression de l'état finale. donc P constante.

Alors soit un système qui subit une transformation isobare :

Etat 1 $\{ V_1 ; T_1 \}$ -----(P = constante)-----> état 2 $\{ V_2 ; T_2 \}$

$$P = \text{constante} = P_{\text{ext}} \implies dP = 0$$

L'application du premier principe $\implies dU = dW + dQ$

$$\text{Avec } \delta W = - PdV \quad \text{donc } \delta W = - P_{\text{ext}} dV = - P \cdot dV \quad (P_{\text{ext}} = P)$$

$$\int dW = - \int P dv = -P \int dv = -P (V_2 - V_1)$$

$$\int dQ = Q_p \quad (\text{indice p indique une transformation à p constante})$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P (V_2 - V_1)$$

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

Etat 1 état 2

H₁ H₂

Q_p c'est la chaleur échangée à P constante ; q_p apparaît comme une différence de deux expressions identiques caractéristiques de l'état final é et de l'état initial 1 ; On donne à l'expression U + PV le nom de **fonction enthalpie** notée **H**. H est une fonction d'état

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

H : fonction d'état qui dépend de l'état initial et de l'état final.

Dans le cas d'une transformation quelconque, $H = U + PV$

et $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ avec $\Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$

c) Transformation adiabatique.

Une transformation au cours de laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur est appelée une transformation adiabatique ($dQ = 0$). Dans ce cas, $dU = dW + dQ = dW$ donc la variation de l'énergie interne est égale au travail échangé au cours de la transformation.

II -1 -2 Expression différentielles de quelques grandeurs thermodynamiques U et H.

U est une fonction d'état qui dépend des variables d'état P, T et V, prenons le cas U en fonction de T et V. $U(T, V)$

$$(1) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ = \delta W + \delta Q$$

On sait que, $dQ = C_v dT + l dV$ (voir paragraphe I -6- 4 équation (2))

Et $dW = -P dV$ (voir paragraphe I-6-5) donc $dU = (dW = -PdV) + (dQ = C_v dT + l dV)$ d'où,

$$dU = C_v dT + (1-P)dV \quad (2)$$

(1) = (2) ce qui donne

$$(\delta U / \delta T)_v = C_v \quad ; \quad (\delta U / \delta V)_T = 1 - P$$

U : fonction d'état ==> dU = une différentielle total exacte.

$$\delta / \delta V [(\delta U / \delta T)_v]_T = \delta / \delta T [(\delta U / \delta V)_T]_v \quad (\text{voir chapitre 0})$$

$$(\delta C_v / \delta v)_T = [\delta (1 - P) / \delta T]_v = (\delta 1 / \delta T)_v - (\delta P / \delta T)_v$$

Prenons le cas de l'enthalpie H qui dépend de (T, P) cad H (T, P) on sait que

$$H = U + PV$$

Rappel mathématique

$$d(XY) = x dY + y dX \text{ donc,}$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \text{ avec } dU = dW + dQ \text{ on aura}$$

$$dH = dW + dQ + PdV + VdP \text{ puisque } dw = -PdV \text{ et } dQ = C_p dT + h dP$$

(voir 1-6 -4 équation (1))

$$\text{Finalement } dH = -PdV + (C_p dT + h dP) + PdV + v dP =$$

$$(3) \quad \mathbf{dH = C_p dT + (h+v) dP}$$

$$H(T,P) \quad dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P dT + \left(\frac{\delta H}{\delta P} \right)_T dP = (4)$$

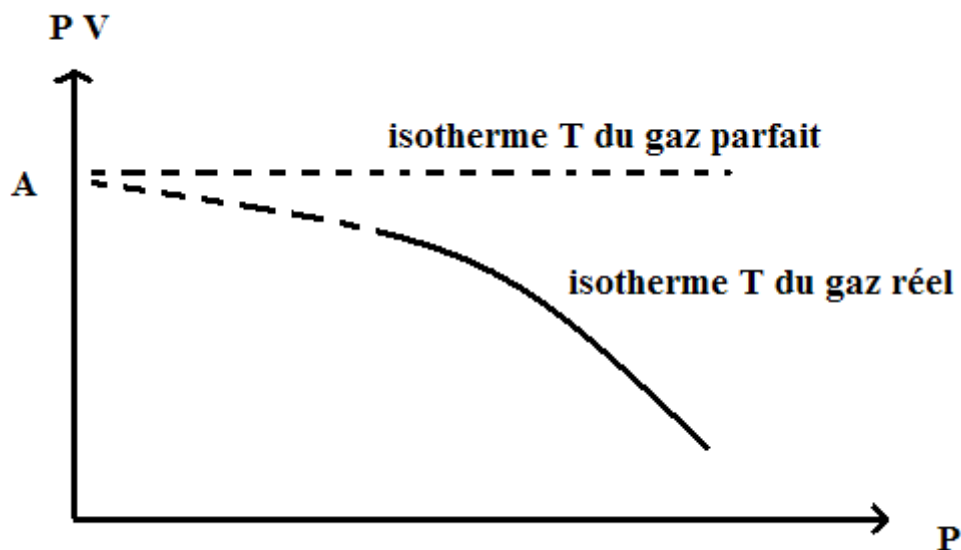
(3) = (4) On peut écrire alors,

$$(\delta H / \delta T)_p = C_p \qquad (\delta H / \delta P)_T = h + V$$

II-2 Application du premier principe aux gaz parfait

II-2-1 définition d'un gaz parfait.

Considérons (figure 1) l'isotherme d'un gaz réel en coordonnées d'amagat, pour une température quelconque T, par extrapolation à $p = 0$ on obtient le point A



On appelle gaz parfait associé au gaz réel, un idéal satisfaisant aux critères suivants.

- 1- Les molécules du gaz parfait sont les mêmes que celles du gaz réel ;
- 2- L'isotherme T du gaz parfait est la droite parallèle à l'axe des pressions et passant par A, quelque soit T.

Il en résulte qu'à une température t, le produit PV est constant. on aura

PV = rT c'est la relation de **Boyle-Mariotte** avec r, une constante qui ne dépend que de la quantité de gaz envisagée (sa masse par exemple)

II- 2-2 Première Loi de Joules.

Nous avons montré dans (II-1-2) l'expression (1) l'équation différentielle de U telle que :

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T dV \\ &= C_v dT + (1-P)dV \quad \text{(voir II-1-2)}\end{aligned}$$

Nous disons qu'un gaz parfait suit la première loi de Joules lorsque son énergie interne ne dépend que de la température et indépendante du volume, c-à-d $U = f(T)$ donc, $\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V = 0$ c'est la première Loi de Joules, si T ne varie pas, U reste constante. Alors dans ces cas $1 - P = 0 \implies 1 = P$ pour un gaz parfait Il reste **dU = C_vdT** pour une mole et pour n moles **dU = nC_vdT**

II-2-3 Deuxième Loi de Joules

Nous avons vu dans (II-1-2) l'expression (3) que la différentielle de l'enthalpie H en fonction de P et t s'écrit :

$$dH = C_p dT + (h + V)dP$$

On dit qu'un gaz parfait suit la deuxième Loi de Joules, lorsque son enthalpie H ne dépend que de la température et indépendante de la pression. Alors la variation de la pression n'entraîne pas la variation de H ce qui se traduit par :

$$\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = 0 \quad \text{D'où puisque } \frac{\delta H}{\delta P} = h + v \text{ (voir II-1-2 équation (3) et (4))}$$

On aura alors $h + v = 0 \implies h = -v$ uniquement pour un gaz parfait et

$$dH = C_p dT \text{ pour une mole et pour } n \text{ moles } \mathbf{dH = n C_p dT}$$

$$\Delta H = \int_{T_0}^T dH = H_T - H_{T_0} = \int n C_p dT = n \int_{T_0}^T C_p dT$$

II-2-4 Relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait relation de Meyer.

Soit une mole d'un gaz parfait, on élève la température de ce gaz de dT , on sait déjà que $dU = dQ + dW$.

$$\text{-A volume constant} \quad dU_v = C_v dT \quad (-pdV = 0 \text{ car } v \text{ constant d'où } dv = 0)$$

$$\text{-A pression constante} \quad dU_p = C_p dT - pdV \quad (1)$$

$$\text{Pour une mole d'un gaz parfait on a } PV = 1 RT \quad (2)$$

La différentielle de l'équation (2) $d(PV) = d(RT)$ avec $R = \text{constante}$

$$d(PV) = PdV + VdP \quad (\text{voir rappelle mathématique de II-1-2})$$

$$d(RT) = RdT \quad \text{car } R \text{ est une constante des gaz parfaits. D'où } PdV + VdP = RdT$$

$$\text{- A pression constante } dP = 0 \implies PdV = RdT$$

$$\implies dU_p = C_p dT - (PdV = RdT) = C_p dT - RdT \quad (1)$$

D'après la première loi de Joules U ne dépend que de T tant qu'on ne change pas la température, U reste constante. donc,

$$dU_v = dU_p \implies C_p dT - R dT = C_v dT$$

$\implies (C_p - C_v)dT = R dT$ on aura alors, **$C_p - C_v = R$** c'est la relation de **Meyer**. On définit le coefficient $\gamma = C_p / C_v$

Quelques exemples de valeurs :

- Pur un gaz parfait He (helium) on a $C_p = 5 \text{ cal/mol. degré}$ et $C_v = 3 \text{ cal/mol. degré}$

- pour des gaz diatomiques exemples H_2, O_2, CO_2 et HCN :

$C_p = 7 \text{ cal/mol. degré}$

$C_v = 5 \text{ cal/mol. degré}$

II-2-5 transformation réversible isotherme d'un gaz parfait.

On sait déjà que lors d'une transformation reversible, la procédure est effectuée d'une manière lente ce qui se traduit par $P_{int} = P_{ext}$ la transformation isotherme $T = T_{ext} = \text{constante}$.

$$dw = - P_{ext} dV \quad \text{et} \quad P_{int} = \frac{nRT}{V}$$

$$dW = \frac{-nRT}{V} dV \implies W_{rev} = - \int_1^2 nRT dV/V \text{ finalement :}$$

$$\mathbf{W = - nRT \text{ Log } (V_2/V_1)}$$

D'après la première Loi de Joules $U = f(T)$ d'où $\Delta U = 0$ car la température T est constante (isotherme) donc $W_{rev} + Q_{rev} = \Delta U = 0 \implies$

$$Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} = nRT \text{Log} (V_2/V_1)$$

II-2-6 Transformation adiabatique d'un gaz parfait.

Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$).

On sait que pour n moles d'un système ;

$$dQ = nC_p dT + h dP = 0$$

$$dQ = nC_v dT + l dV = 0$$

$$(1) \quad nC_p dT = -h dP$$

$$(2) \quad nC_v dT = -l dV \quad \text{or pour un gaz parfait, on a la relation suivante :}$$

$h = -v$ et $l = P$ (voir II-2-2 (1^{ère} loi de Joules)).

$$(1)/(2) \implies C_p/C_v = -V/P \frac{dP}{dV} \text{ on pose } C_p/C_v = \gamma \text{ et on aura}$$

$$(3) \quad \gamma = -V/P \cdot \frac{dP}{dV} \text{ on a un gaz parfait alors, } PV = nRT$$

$$\implies V = nRT/P \text{ ou } P = nRT/V$$

$$\implies dP/P = -\gamma dV/V \implies \log P + \text{cte} = -\gamma \log V + \text{cte}'$$

$$\implies \log P + \gamma \log V = \text{cte} \implies \mathbf{PV^\gamma = \text{cte}}$$

II-2-7 Transformation réversible adiabatique d'un gaz parfait.

Soit n moles d'un gaz parfait qui subissent une transformation réversible adiabatique entre 2 états 1 et 2.

État 1 $\{P_1, V_1, T_1\}$ -----> état 2 $\{P_2, V_2, T_2\}$

Transformation adiabatique $\implies dQ = 0$

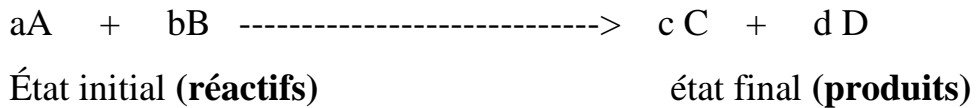
L'application du premier principe : $dU = dQ + dW$ pour un gaz parfait U ne dépend que de la température donc, $dU = nC_v dT = dW$

$\implies W = nC_v(T_2 - T_1)$ d'après la relation de Meyer $\implies C_p - C_v = R$

$\implies C_v(C_p/C_v - 1) = R \implies C_v(\gamma - 1) = R \implies C_v = R/(\gamma - 1)$

II- 3 Application du premier principe aux systèmes chimique ou Thermochimie.

Les réactions chimiques s'accompagnent presque toujours d'un transfert d'énergie entre le système réactionnel et son entourage. Le système réactionnel comprend l'ensemble des substances chimiques qui participent à la réaction. Le milieu extérieur est n'importe quoi d'autre qui peut échanger de la chaleur avec le système réactionnel. Par exemple, les contenants, les bains d'eau ainsi que l'atmosphère. Les états de transformations peuvent être envisager comme suit.



a, b, c et d sont appelés coefficient stoechiométriques de la réaction.

II-3-1-1 Chaleur de réaction à volume constant (Q_v).

Précédemment (II-1-1 section a), nous avons vu qu'au cours d'une transformation qui s'effectue à volume constant $dW = -Pdv = 0$ puisque $V = \text{cte}$ alors $dV = 0$ alors nous avons $\Delta U = \delta Q + \delta W = \delta Q + 0$ (1^{er} principe)

$\Delta U = Q_v$ l'indice v précise à volume constant

Dans le cas de réaction chimique, on parlera de chaleur de réaction à volume constant notée Q_v dans ces conditions on a toujours :

$$\Delta U = Q_v$$

II-3-1-2 Chaleur de réaction à pression constante (Q_p)

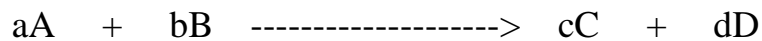
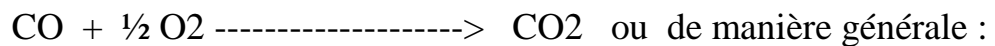
Nous avons montré, précédemment, que au cours d'une transformation qui s'effectue à pression constante l'existence de la relation suivante $\Delta H = Q_p$ (voir II-1-1 section b). donc la chaleur de réaction qui s'effectue à pression constante n'est que la variation d'enthalpie de cette réaction. Puisque ΔH est une fonction d'état, alors Q_p est aussi une fonction d'état.

- Lorsque Q_p ou ΔH est négative, c-à-d l'enthalpie des produits (H_2) est inférieure à celle des réactifs (H_1), $H_2 - H_1 < 0$. On dit que la réaction est exothermique (dégage de la chaleur).
- Lorsque Q_p ou ΔH est positive c-à-d H_2 (produits) est supérieure à celle H_1 (réactifs), $H_2 - H_1 > 0$ on dit que la réaction est endothermique, c-à-d la chaleur absorbée par la réaction.
- Si Q_p ou $\Delta H = 0$ la réaction est qualifiée athermique.

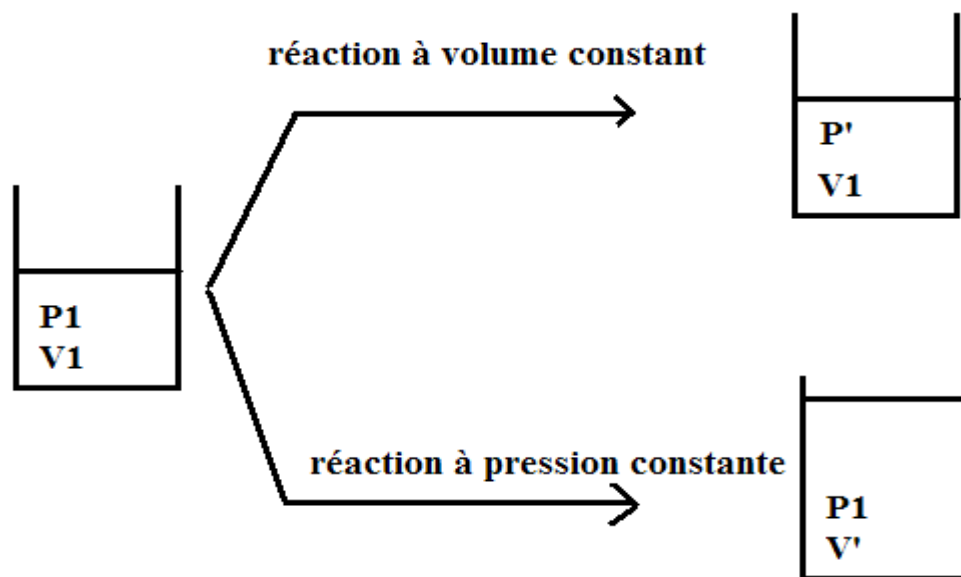
II-3-1-3 Relation entre chaleur de réaction à pression constante (Q_p) et chaleur de réaction à volume constant (Q_v).

La figure suivante schématise les deux possibilités :

Soit la réaction qui se produit entre les gaz



Avec A,B,C et D sont des gaz parfaits



A l'état initial, on a, a moles de A, b moles de B à température T

A l'état final on a c moles de c, d moles de D à la même température T.

-A pression constante, on notera ΔU_p , la variation d'énergie interne ;

$$\Delta U_p = Q_p + W_p = Q_p - P (V_2 - V_1)$$

- A volume constant : $\Delta U_v = Q_v + W_v = Q_v + 0$

car $W_v = - PdV$ or $V = \text{cte}$ donc $dv = 0$

Alors $\Delta U_v = Q_v$ puisque on a que des gaz parfaits, d'après la première Loi de Joules on a la relation suivante :

$\Delta U_p = \Delta U_v$ car pour les deux cas la température est constante alors que U ne dépend que de la température T.

$$\text{D'où } Q_p - P (V_2 - V_1) = Q_v \implies \mathbf{Q_p - Q_v = P (V_2 - V_1)}$$

Or d'après l'équation d'état d'un gaz parfait $P.V = nRT$

$$\text{A l'état initial } PV_1 = (a + b) RT$$

$$\text{A l'état final } PV_2 = (c + d) RT$$

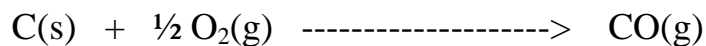
$$\implies P (V_2 - V_1) = [(c + d) - (a + b)] RT \text{ on pose } (c + d) - (a + b) = n_2 - n_1$$

$n_2 =$ nombre de moles à l'état final.

$n_1 =$ nombre de moles à l'état initial.

Donc, $Q_p - Q_v = \Delta n \cdot RT$

Exemple :



$$\Delta n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Remarque :

- le carbone n'est pas compté du fait qu'il est solide. Seuls les éléments gaz qui sont pris en considération.

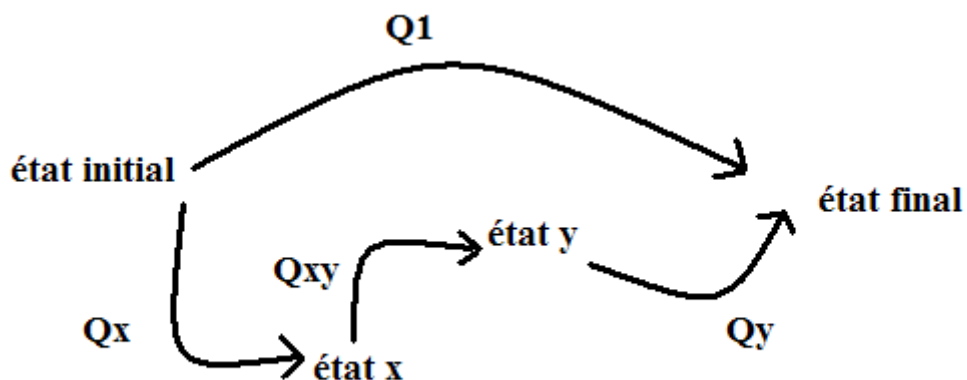
- Il faut faire attention à la température de la réaction ;

pour $T < 100^\circ C$ on a par exemple $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \text{ -----> } H_2O$
à cette température H_2O est liquide donc, $\Delta N = 0 - (1 + \frac{1}{2}) = - \frac{3}{2}$

pour $T > 100^\circ C$, dans ce cas H_2O est vapeur alors $\Delta n = 1 - (1 + \frac{1}{2}) = - \frac{1}{2}$

II- 3-2 Loi de Hess.

Soit un système qui évolue d'un état initial à un état final suivant deux chemins différents :

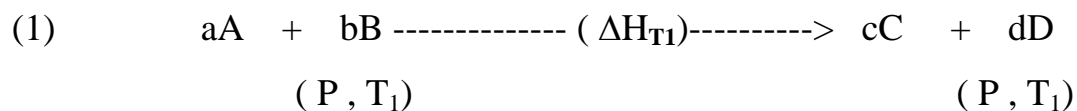


Nous avons vu que $\Delta U = Q_v$ et $\Delta H = Q_p$ donc Q_p et Q_v sont des fonctions d'état puisque U et H le sont. Donc, $Q_1 = Q_x + Q_{xy} + Q_y$ veut dire que la quantité de chaleur échangée au cours d'une suite de réactions chimiques effectuées (à $v = \text{constant}$ ou à $P = \text{constante}$) ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et non des états intermédiaires.

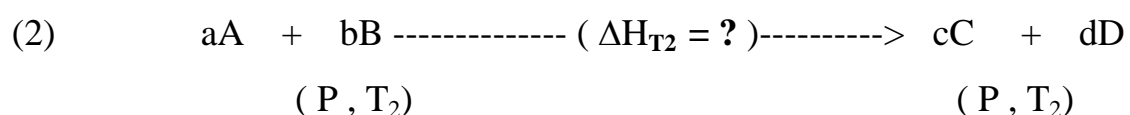
II-3-3 Variation de la chaleur de réaction avec la température (Loi de Kirchhoff).

Soit une réaction chimique qui a lieu à la température T_1 qui échange une quantité de chaleur Q_p ou Q_v . La question est : quelles sera les quantités Q_p ou Q_v à la température T_2 . ?

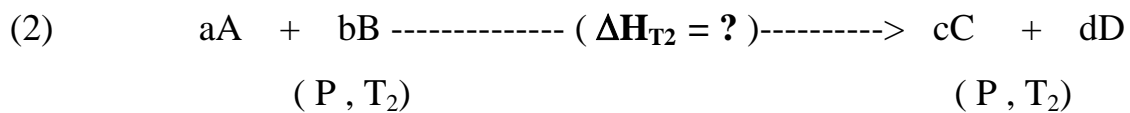
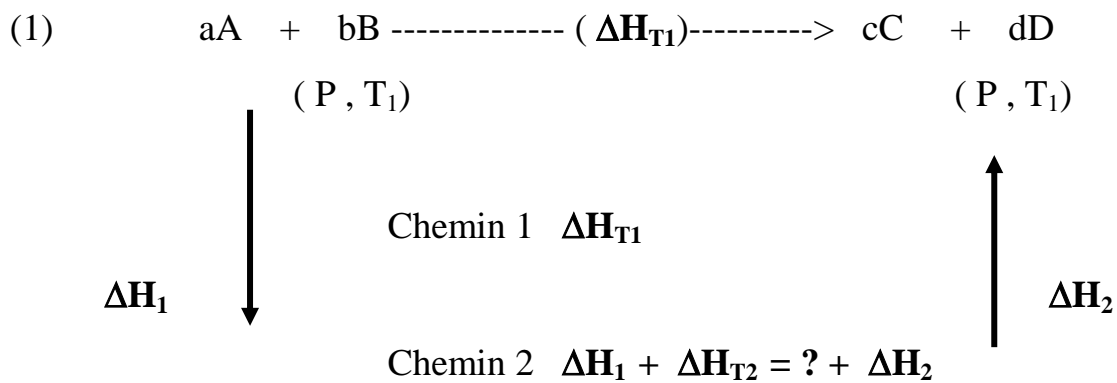
Prenons l'exemple d'une réaction à $p = \text{constante}$ (même raisonnement pour une réaction à $v = \text{constant}$).



Question : Quelle sera la chaleur de la réaction à la température T_2 ? à $P = \text{constante}$.



On peut envisager le cycle suivant :



ΔH_1 On fait varier a moles de A et b moles de B de T_1 à T_2 .

ΔH_2 On fait varier c moles de C et d moles de D de T_2 à T_1 .

- La transformation (1) ou chemin 1 consiste simplement à faire la réaction sous P et T_1 . elle nécessite une variation de chaleur (enthalpie) ΔH_{T_1} .
- Le chemin 2 consiste à élever la température des réactifs de T_1 à T_2 à P = constante ce qui nécessite la quantité de chaleur ΔH_1 . puis de faire la réaction à P et T_2 constantes et par la suite ramener la température des produits de T_2 à T_1 toujours sous pression constante.

D'après **la Loi de Hess** Q (chemin 1) = Q (chemin 2) avec

$$Q \text{ (chemin 1)} = \Delta H_{T_1}.$$

Q (chemin 2) = $\Delta H_1 + \Delta H_{T2} + \Delta H_2$. Donc on a $\Delta H_{T1} = \Delta H_1 + \Delta H_{T2} + \Delta H_2$

$$\implies \Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

ΔH_1 : est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer a moles de A et b moles de B de T_1 à T_2 sous P constante.

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} (aC_pA + bC_pB)dT \quad \text{de même}$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_1} (cC_pC + dC_pD)dT = - \int_{T_1}^{T_2} (cC_pC + dC_pD)dT \quad \text{d'où}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T2} &= \Delta H_{T1} + \int_{T_1}^{T_2} (cC_pC + dC_pD) - (aC_pA + bC_pB)dT \\ &= \Delta H_{T1} + \int_{T_1}^{T_2} (cC_pC + dC_pD - aC_pA - bC_pB)dT \end{aligned}$$

$$\text{Soit encore } \Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs}))dT$$

$$\text{D'où à pression constante : } \Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

C'est la Loi de Kirchoff

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})$$

Même raisonnement pour réaction à volume constant.

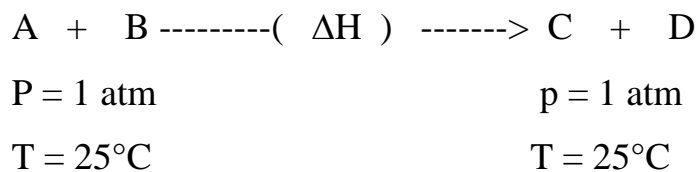
$$\Delta U_{T2} = \Delta U_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_v dT$$

Avec $\Delta C_v = \sum c_v(\text{produits}) - \sum C_v(\text{réactifs})$

II-4 Etats standard.

II-4-1 Enthalpie standard de réaction.

Lorsque les réactifs et les produits sont pris dans leurs états standard c-à-d leurs états physique le plus stable ; soit à la pression $P = 1 \text{ atm}$ et à une température $t = 25^\circ\text{C}$ (298,15K). Exemple

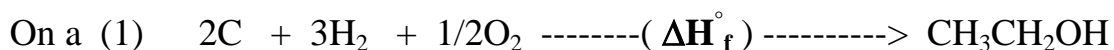


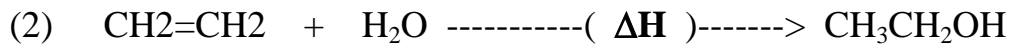
La chaleur de réaction relevée dans ces conditions est appelée « enthalpie standard de réaction » elle est notée ΔH°_{298} .

II-4-2 Enthalpie standard de formation.

1) La réaction de formation d'un corps pur est la réaction qui forme ce corps à partir de ses éléments simples.

Exemple, la formation de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (éthanol)





(2) n'est pas une réaction de formation de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ car on ne part pas des éléments simples.

2) L'enthalpie standard de formation d'un corps pur : c'est la chaleur de formation de ce corps relevée dans les conditions standards. Notée $\Delta\mathbf{H}_f^\circ$.



P=1atm

P = 1atm

T = 25°C

T = 25°C

$$\mathbf{Q} = \Delta\mathbf{H}^\circ_f (\text{CO}_2(\text{g}))$$

Remarque :

Les éléments simples à l'état naturel ont un $\Delta\mathbf{H}_f^\circ = 0$ exemple $\Delta\mathbf{H}_f^\circ (\text{O}_2) = \Delta\mathbf{H}_f^\circ (\text{H}_2) = 0$.

II-4-3 calcul des enthalpies de réactions à partir des enthalpies de formations.

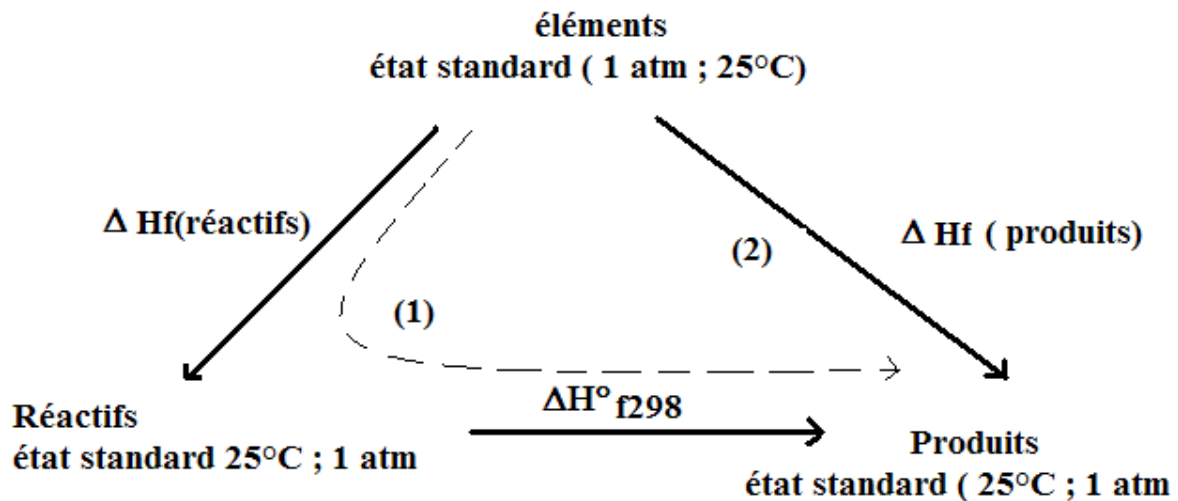
On veut calculer $\Delta\mathbf{H}_f^\circ$ de la réaction suivante :

Réactifs -----> Produits

(à l'état standard)

(à l'état standard)

On peut imaginer 2 suites de réactions, en prenant pour état initial les éléments et comme état final les produits.



Soit Q(1) la chaleur échangée selon le chemin (1)

Soit Q(2) la chaleur échangée selon le chemin (2)

D'après la Loi de Hess on a $Q(1) = Q(2)$ avec

$$Q(1) = \sum \Delta H^{\circ} f(\text{réactifs}) + \Delta H^{\circ}_{298}$$

$$Q(2) = \sum \Delta H^{\circ} f(\text{produits}) \quad \text{d'où}$$

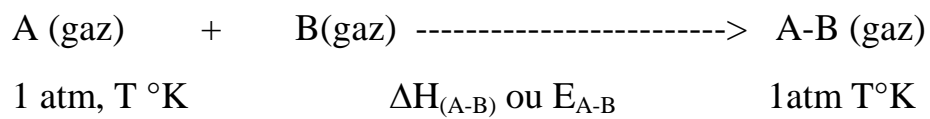
$$\sum \Delta H^{\circ} f(\text{réactifs}) + \Delta H^{\circ}_{298} = \sum \Delta H^{\circ} f(\text{produits}) \quad \text{d'où}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum \Delta H^{\circ} f(\text{produits}) - \sum \Delta H^{\circ} f(\text{réactifs})$$

A partir de cette équation et de la table d'enthalpie de formation, on peut calculer les chaleurs de réactions.

II-5 Energie de liaison covalente.

C'est la variation d'enthalpie au cours de la formation d'une liaison covalente à partir de n atomes pris à l'état gazeux. Exemple :



La formation d'une liaison covalente étant exothermique $\Delta H_{(\text{A-B})}$ est toujours négative.



$$\Delta H_T = 4 \Delta H_{T(\text{C-H})} \text{ ou } 4 E_{\text{C-H}}$$

$$\Delta H_{T(\text{C-H})} = E_{\text{C-H}} = \text{enthalpie de formation de la liaison C-H}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_T &= 2 \Delta H_{T(\text{C-H})} + \Delta H_{T(\text{C}\equiv\text{C})} \\ &= 2 E_{\text{C-H}} + E_{(\text{C}\equiv\text{C})} \end{aligned}$$

Chapitre III

Deuxième Principe de la Thermodynamique

III-1 Introduction .

Le premier principe affirme la conservation et la comptabilité de l'énergie, il n'explique pas pourquoi les transformations irréversibles se produisent toujours dans un sens bien déterminé. Par exemple (un corps froid se réchauffe toujours au contact d'un corps chaud et non pas l'inverse). Donc on a besoin de disposer à côté du premier principe de la thermodynamique un principe d'évolution qui permet de déterminer si un phénomène imaginé à priori peut se produire spontanément ou au contraire impossible.

III-2 L'entropie et le second principe de la Thermodynamique.

1) définition.

Les travaux de **Sadi Carnot** aboutissent à la découverte d'une nouvelle fonction d'état thermodynamique qu'on appelle **l'entropie** et qui est symbolisée par **S**.

- Au cours d'une petite transformation réversible, un système échange avec le milieu extérieur (qui est à température T_{ext}), la variation d'entropie du système est :

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T_{\text{ext}}$$

Donc un système qui passe de l'état (1) à l'état (2)

$$(1) \text{-----}(T = T_{\text{ext}})\text{-----} > (2)$$

$$S_1 \qquad \text{Transformation réversible} \qquad S_2$$

On calcul la variation d'entropie $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$

Si la transformation est isotherme $T = T_{\text{ext}}$

$$\Delta S_T = Q_{\text{rev}}/T$$

2) Deuxième principe.

Soit un système qui évolue irréversiblement de l'état 1 à l'état 2

$$(1) \text{-----}(Transformation irréversible) \text{-----} > (2)$$

$$S_1 \qquad \qquad \qquad S_2 \text{ on a}$$

$$\Delta S > \int_{\text{état1}}^{\text{état2}} \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}} \quad \text{si la transformation se fait } T \text{ constante}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{irr}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T}$$

On trouve à température constante $Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irr}}$

Or pour une petite transformation $\delta Q_{\text{rev}} > \delta Q_{\text{irr}}$

- Cas d'un système isolé

Soit un système qui évolue de l'état (1) à l'état (2) sans échanger de l'énergie avec l'extérieure ($Q=0$). Si cette transformation est réversible, pour une petite transformation $dQ_{rev}=0$ donc $dS = \delta Q/T_{ext} \implies \Delta S = 0$.

- Si cette transformation est irréversible, on aura $\delta Q_{rev} > \delta Q_{irré}=0$

$$dS = dQ_{rev}/T > 0 \quad \text{pour une transformation finie}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS > 0 \implies \Delta S > 0$$

On remarque que un système isolé ne peut avoir de variation négative d'entropie c à d S (l'entropie) soit constante (transformation réversible) soit croissante (cas de transformation irréversible).

III-3 Variation d'entropie au cours des transformations.

III-3-1 Transformation isotherme d'un gaz parfait.

Soit un système, constitué par n moles d'un gaz parfait et qui évolue d'un état (1) à un état (2).

$$\begin{array}{ccc} \text{Etat(1)} & \text{----->} & \text{état (2)} \\ (P_1, V_1 \text{ et } T_1) & & (P_2, V_2 \text{ et } T_2) \\ S_1 & & S_2 \end{array}$$

On a déjà vu qu'au cours d'une transformation isotherme réversible, la quantité de chaleur échangée par n moles de gaz est :

$$Q_{\text{rev}} = nRT \text{Log}(V_2/V_1) \quad \text{voir (II-2-5)}$$

Donc la variation d'entropie lors de passage de l'état (1) à l'état (2) sera :

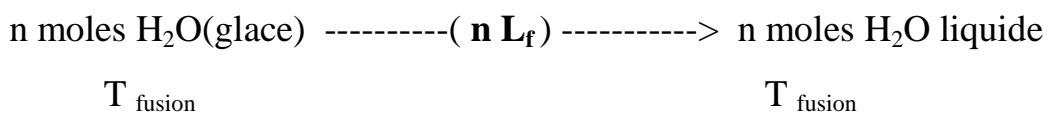
$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q_{\text{rev}}/T = \frac{nRT}{T} \text{Log}(V_2/V_1)$$

$$\Delta S = nR \text{Log}(V_2/V_1)$$

III-3-2 Changement d'état d'un corps pur.

Prenons le cas par exemple la fusion de H₂O (glace). On a n moles d'eau pure passant de l'état solide à l'état liquide sous pression et à température constante.

La question est quelle sera la variation d'entropie (ΔS).



Pour passer de l'état eau (glace) à l'état eau (liquide), il faut apporter au système une quantité de chaleur nL_f .

L_f : c'est la chaleur nécessaire à la fusion d'une mole d'eau (glace). Au cours de la transformation le système doit être en équilibre avec le milieu extérieur d'où

$$T_{\text{ext}} = T_f.$$

$$Q_{\text{rev}} = nL_f \text{ et } T_{\text{ext}} = T_f$$

$$\text{D'où } \Delta S = nL_f/T_f$$

L_f = Chaleur latente de changement d'état.

III-3-3 Entropie Absolue, 3^{ème} principe de la Thermodynamique.

L'entropie d'un cristal parfait de chaque élément et de chaque composé est nul au zéro absolu (0°K). On peut donc calculer l'augmentation d'entropie correspondant à une augmentation de T depuis 0°K jusqu'à une température T (°K).

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \text{ d'après le 3^{ème} principe } S(0^\circ\text{K}) = 0$$

Donc on mesure par cette augmentation la valeur absolue de l'entropie

Exemples :

Composés		$S^\circ(298)$ en cal K ⁻¹ mol ⁻¹
<u>Gaz</u>	H ₂	31,24
	O ₂	49,04
<u>Liquides</u>	H ₂ O	16,73

<u>Solides</u>	C (graphite)	1,36
	C (diamant)	0,57

Remarque :

$$S^\circ(\text{gaz}) > S^\circ(\text{liquide}) > S^\circ(\text{solide})$$

On peut concevoir que l'entropie S peut représenter une mesure de désordre d'un système. L'état gaz représente le désordre le plus élevé.

III-4 Enthalpie libre et conditions d'équilibre ou d'évolution.

III-4-1 Conditions d'équilibre et d'évolution.

On a déjà vu que au cours d'une transformation réversible c à d système en équilibre

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T$$

Et pour une transformation spontanée (irréversible) on a $dS > dQ / T$

Pour une transformation adiabatique ($Q = 0$)

$dS = 0$ Pour une transformation réversible.

$dS > 0$ Pour une transformation spontanée ou irréversible.

$dS < 0$ la transformation ne peut avoir d'elle-même, et n'est possible qu'avec un apport d'énergie de l'extérieure.

Donc, de manière générale **$dS - \delta Q/T \geq 0$**

Lorsqu'il y a échange de chaleur à $P = \text{constante}$ on peut confondre $\delta Q = dH$

$$\implies dS - dH/T \geq 0 \quad \text{ou} \quad TdS \geq dH$$

Transformation finie **$\Delta S - \Delta H/T \geq 0$**

En plus des fonctions U, H et S il existe une fonction **enthalpie libre** notée **G** définie par **$G = H - TS$**

A T et P constante **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

- Pour une transformation réversible $\Delta H = T\Delta S$ d'où $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$

Donc à T et P constante, on dit qu'un système en équilibre, si pas de variation d'enthalpie libre.

- Pour une transformation spontanée (ou irréversible) à P et T constante

$$\Delta S > \Delta H/T \quad \text{d'où} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{d'où}$$

$$\Delta G < 0$$

Conclusions :

$\Delta G = 0$ Système en équilibre.

$\Delta G < 0$ Système évolue spontanément

$\Delta G > 0$ Pas d'évolution (réaction inverse qui va se produire)

III-4-2 L'enthalpie libre en fonction de la pression.

On sait que $G = H - TS$ donc, $dG = dH - TdS - SdT$ et on sait que

$dH = dU + d(PV)$ et $dU = \delta W + dQ$ et $dQ = TdS$ et $\delta W = -PdV$ d'où

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

$$= \cancel{-PdV} + TdS + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\mathbf{dG = VdP - SdT}$$

C'est l'expression différentielle de l'enthalpie libre.

Dans une transformation où seul P est variable, $\mathbf{dG = VdP}$ (T = constante)

Cas d'un gaz parfait, pour n = 1 mole $dG = VdP = (RT/P).dP$ (V = RT/P)

$dG = RT dP/P$, la relation intégrée

$$\Delta G = RT \text{Log}(P_2/P_1) \implies G_2 - G_1 = RT \text{Log}(P_2/P_1)$$

Cas particulier si $P_2 = P$ et $P_1 = P_0 = 1 \text{ atm}$

$$\mathbf{G(P,T) = G^\circ(T) + RT \text{Log}P} \quad P \text{ en atm}$$

$G^\circ(T)$: L'enthalpie libre molaire standard à la température.

III-4-3 L'enthalpie libre standard de formation.

L'enthalpie libre standard de formation est notée ΔG°_f définie à partir de ΔH°_f et ΔS°_f par :

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

ΔH°_f = L'enthalpie standard de formation.

ΔS°_f = L'entropie standard de formation.

III-4-4 Equation de Gibbs Helmholtz.

On sait que $G = H - TS$ on divise par rapport à T et la pression constante.

$$(1) \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P - T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P - S \left[\left(\frac{\delta T}{\delta T} \right)_P = 1 \right] = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P - T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P - S$$

On sait déjà

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P = C_p \quad (2)$$

$$dS = C_p dT/T \implies \frac{ds}{dT} = C_p/T \quad (3)$$

on remplace (2) et (3) dans (1) et on trouve

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_P = C_p - T C_p/T - S = -S = (G - H) / T$$

Et pour une transformation finie isobare ;

$$\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_P = (\Delta G - \Delta H) / T$$

C'est l'équation de Gibbs – Helmholtz que nous utiliserons dans l'étude des équilibres

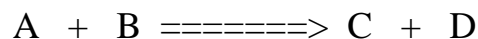
Chapitre IV

Les Equilibres Chimiques

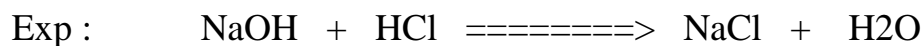
IV-1 Divers types de réactions :

IV-1-1 Réaction complète (totale) :

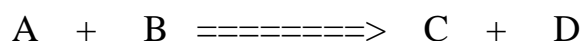
Soit un système chimique formé de deux substances A et B, supposons que ces deux substances vont réagir entre eux pour donner :



Définition : Une réaction est dite complète, est une réaction qui se poursuit jusqu'à la disparition totale d'une, au moins, des substances réagissantes.



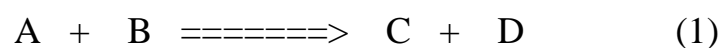
IV-1-2 Réaction incomplète :

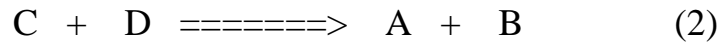


La réaction est dite incomplète lorsqu'on retrouve chacun des réactifs à la fin de la réaction.

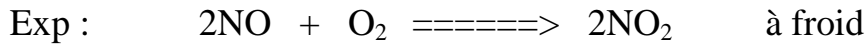
IV-1-3 Réaction inverse :

Il arrive que l'on puisse réaliser séparément des réactions complètes telles que :

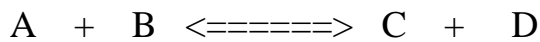




Les réactions (1) et (2) sont appelées réactions inverses, elles ne peuvent avoir que dans des conditions expérimentales différentes.



IV-2 Equilibre chimique :



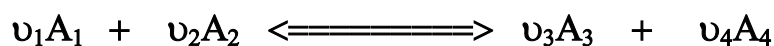
IV-2-1 Définition d'un équilibre chimique :

On dit qu'un système est en état s'équilibre chimique si l'ensemble de corps auquel on peut aboutir, dans les mêmes conditions expérimentales, par deux réactions réversible c'est – à - dire inverse l'une de l'autre est complète.

IV-2-2 Facteurs d'équilibre :

Un système chimique est en équilibre lorsque les paramètres ou variables indépendantes (pression, température et composition) ont la même valeur en tous points du système et ils ne varient pas au cours du temps. Ces paramètres sont appelés aussi les facteurs d'équilibre.

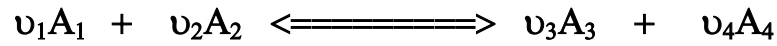
IV-2-3 Degré d'avancement d'une réaction :



ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 étant les coefficients stœchiométriques.

A_1 et A_2 sont les substances réagissantes ou réactifs.

A_3 et A_4 sont les substances résultantes ou produits.



A t = 0	n_1^0	n_2^0	0	0
A t	$n_1(t)$	$n_2(t)$	$n_3(t)$	$n_4(t)$
A l'équilibre	n_1	n_2	n_3	n_4

$$\xi(t) = [n_1^0 - n_1(t)] / \nu_1$$

$$\xi(t) = - n_3(t) / \nu_3$$

$$\xi(t) = [n_2^0 - n_2(t)] / \nu_2$$

$$\xi(t) = - n_4(t) / \nu_4$$

d'où
$$\xi(t) = \Delta n_i / \nu_i$$

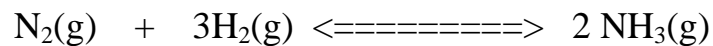
A l'équilibre $\xi = \alpha$

α : c'est le degré d'avancement d'une réaction à l'équilibre.

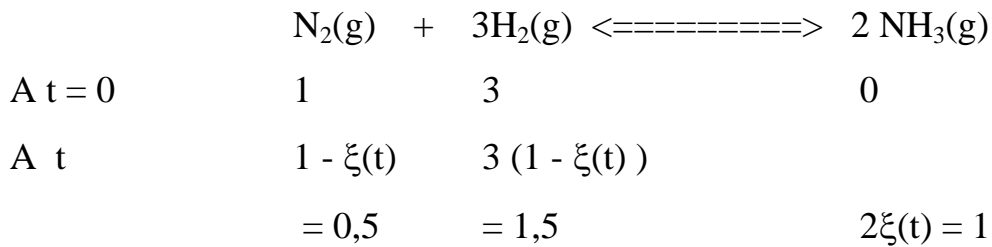
ξ : c'est le degré d'avancement d'une réaction à l'instant t.

α : appelé aussi rendement.

Exp : On considère la réaction :

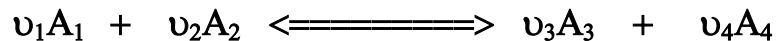


Calculer les nombres des différents réactifs présents lorsque $\xi(t) = 0,5$ dans le cas suivant $n^\circ_{\text{N}_2} = 1$ et $n^\circ_{\text{H}_2} = 3$.



IV-3 Loi d'action des masses des équilibres homogènes :

Mélangeons deux substances A_1 et A_2 susceptible de réagir chimiquement suivant la réaction :



IV-3-1 Cas des Solutions :

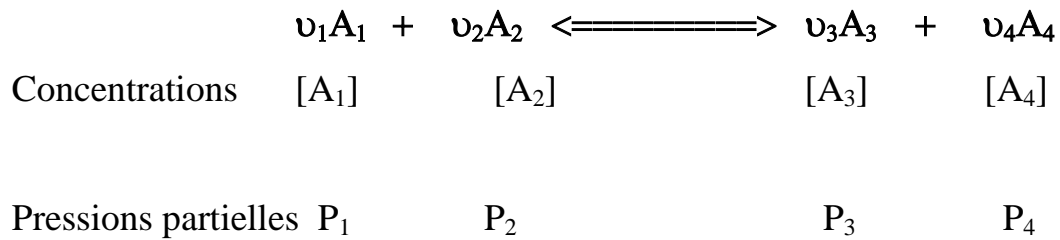
Soient $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$ et $[A_4]$ les concentrations molaires des réactifs et des produits. La Loi d'action des masses s'exprime par la relation suivante :

$$K_c = ([A_3]^{\nu_3} \cdot [A_4]^{\nu_4}) / ([A_1]^{\nu_1} \cdot [A_2]^{\nu_2})$$

K_c : appelé constante d'équilibre à une température donnée.

K_c : ne dépend que de la température.

IV-3-2 Cas des Gaz :



Pour les équilibres en phases gazeuses on utilise souvent les pressions partielles au lieu des concentrations.

Si on a affaire à des gaz parfaits :

$$P_i = C_i RT = \text{pression partielle du constituant } A_i.$$

Donc

$$K_c = [(P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}) / (P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2})] \cdot 1 / (RT)^{(\nu_3 + \nu_4 + \nu_1 + \nu_2)}$$

Et en appelant K_p la constante d'équilibre relative aux pressions partielles on a :

$$K_p = (P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}) / (P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2})$$

K_p : ne dépend que de la température.

Les constante K_c et K_p sont liées par la relation :

$$\mathbf{K_p} = \mathbf{K_c} \cdot (\mathbf{RT})^{\Delta v}$$

Par ailleurs, dans un mélange gazeux, la pression partielle de chaque constituant A_i est reliée à sa fraction molaire, x_i par la relation :

$$P_i = x_i \cdot P \quad P \text{ étant la pression totale}$$

La constante K_p peut s'écrire donc :

$$\mathbf{K_p} = [(\mathbf{X_3}^{\nu_3} \cdot \mathbf{X_4}^{\nu_4}) / (\mathbf{X_1}^{\nu_1} \cdot \mathbf{X_2}^{\nu_2})] \cdot \mathbf{P}^{(\nu_3 + \nu_4 + \nu_1 + \nu_2)}$$

Et en appelant K_x la constante d'équilibre relative aux fractions molaires on a :

$$\mathbf{K_x} = [(\mathbf{X_3}^{\nu_3} \cdot \mathbf{X_4}^{\nu_4}) / (\mathbf{X_1}^{\nu_1} \cdot \mathbf{X_2}^{\nu_2})]$$

La relation entre K_x et K_p est facile à obtenir :

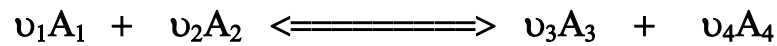
$$\mathbf{K_x} = \mathbf{K_p} \cdot (\mathbf{P})^{-\Delta v}$$

La constante K_x dépend de T et de P

- Si $\Delta v = 0 \implies K_x$ ne dépend que de la température.

IV-3-3 Enthalpie libre. Démonstration de la loi d'action des masses.

Considérons l'équilibre homogène :



Par définition l'enthalpie libre est égale (voir III-4-3) :

$$\mathbf{G = nRT \text{ Log } P + cte}$$

Donc,

$$\begin{aligned} G_1 &= \nu_1 RT \text{Log } P_1 + C_1 \\ G_2 &= \nu_2 RT \text{Log } P_2 + C_2 \\ G_3 &= \nu_3 RT \text{Log } P_3 + C_3 \\ G_4 &= \nu_4 RT \text{Log } P_4 + C_4 \end{aligned}$$

La variation d'enthalpie libre totale a pour valeur :

$$\Delta G = (G_3 + G_4) - (G_1 + G_2)$$

$$\Delta G = RT (\nu_3 \text{Log } P_3 + \nu_4 \text{Log } P_4 - \nu_1 \text{Log } P_1 - \nu_2 \text{Log } P_2) + C$$

$$\text{Avec } C = (C_3 + C_4) - (C_1 + C_2)$$

$$\Delta G = RT \text{Log} [(P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}) / (P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2})] + C \quad \text{d'où}$$

$$\mathbf{\Delta G = RT \text{ Log } K_p + C}$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$ donc **$\text{Log } K_p = - C / RT$** Loi d'action des masses.

Cas particulier :

1) Si tous les constituants du système ne sont pas sous leur pression partielle d'équilibre, P_i mais sous pression notée P_i' la variation d'enthalpie libre a pour valeur :

$$\Delta G = - RT \text{Log} K_p + RT \text{Log} [(P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}) / (P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2})]$$

2) Si les réactifs sont dans l'état standard et réagissent pour donner les produits à l'état standard, les pression $P_i = 1 \text{ atm}$ donc

$$\Delta G^\circ = - RT \text{Log } K_p$$

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

Conséquence :

Elle est donc possible de calculer K_p à partir des variation d'enthalpie libre standard ΔG° , en effet pour une réaction donnée on peut calculer ΔG° à partir de l'enthalpie libre de formation des constituants gazeux purs.

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ f(\text{produits}) - \sum \Delta G^\circ f(\text{réactifs})$$

On peut aussi calculer ΔG° en utilisant ΔH° et ΔS° à l'aide de la formule

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

IV-4 Loi du déplacement des équilibres :

IV-4-1 Aspect qualitatif :

Loi de La Chatelier : Cette loi permet de prévoir qualitativement le sens dans lequel évolue un système chimique en équilibre lorsqu'on modifie une de ces variables intensives : température, pression, composition.

Énoncé : Toute perturbation qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un système en équilibre entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens qui tend à s'opposer à la perturbation.

IV-4-2 Aspect quantitative :

IV-4-2-1 Influence de la température sur la constante d'équilibre :

Pour un système de gaz parfait, à l'équilibre on a :

$$\text{Log } K_p = - \Delta G^{\circ} / RT$$

En différenciant par rapport à T

$$d(\text{Log } K_p) / dT = - d(\Delta G^{\circ} / RT) / dT \quad \text{d'où}$$

$$d(\text{Log}Kp)/dT = -1/R \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT}$$

En tenant compte que $\Delta G^\circ = f(T)$ on a :

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = (-\Delta G^\circ/T^2) + 1/T \frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}$$

$$\text{On sait que } dG = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

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

$$\implies -\Delta S^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{d\Delta G^\circ}{dT}\right)_P$$

$$\text{Donc} \quad \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -\Delta G^\circ/T^2 + 1/T (-\Delta S^\circ)$$

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -(\Delta G^\circ + T\Delta S^\circ)/T^2$$

$$\text{Par définition} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$$

$$\text{Donc} \quad \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -\Delta H^\circ/T^2$$

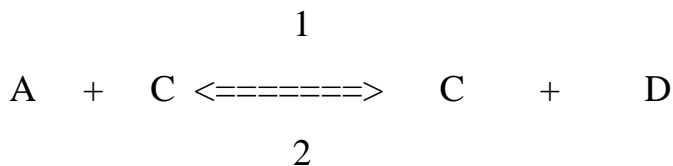
Dans le cas général : $d(\Delta G^\circ/T)/dT = -\Delta H/T^2$

D'où
$$\boxed{d(\text{Log } K_p) /dT = - 1/R (- \Delta H^\circ/T^2)} \quad (1)$$

Equation de Van't Hoff

$$\boxed{d(\text{Log } K_c)dT = \Delta U/RT^2}$$

Cette équation permet de démontrer la loi de déplacement de l'équilibre
Soit l'équilibre



$\Delta H < 0$ c à d réaction exothermique dans le sens 1 (de gauche a droite).

1) Si $\Delta H > 0 \implies$ réaction endothermique dans le sens 2 (droite vers la gauche).

Si T $\nearrow \implies K_p \nearrow \implies \text{Log } K_p \nearrow \implies$ déplacement dans le sens 1

Si T $\searrow \implies K_p \searrow \implies \text{Log } K_p \searrow \implies$ déplacement dans le

sens 2

2) $\Delta H < 0 \implies$ réaction exothermique (sens 1).

Si T $\nearrow \implies K_p \searrow \Rightarrow \text{Log } K_p \searrow \implies$ déplacement dans le

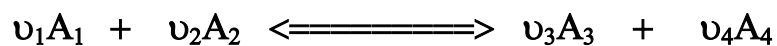
sens 2

Si T $\searrow \implies K_p \searrow \Rightarrow \text{Log } K_p \nearrow \implies$ déplacement dans le

sens 1

IV-4-2-2 Influence de la pression sur le déplacement de l'équilibre.

Soit la réaction :



Où les constituants sont des gaz parfaits

On sait que :

$$K_p = K_x P^{\Delta \nu}$$

K_p : ne dépend que de la température.

Différentiant K_p par rapport à P à T constante.

$$d(\text{Log } K_p)/dP = 0 = d(\text{Log } K_x)/dP + \Delta v d(\text{Log } P) / dP$$

$$\implies \quad \mathbf{d(\text{Log } K_x) / dP = - \Delta v / P}$$

Donc le sens du déplacement de l'équilibre sous l'influence de la pression est liée au signe Δv .

1) Si $\Delta v > 0$

Si $P \nearrow \implies K_x \searrow \implies \text{Log } K_x \searrow \implies$ déplacement dans le sens 2

Si $P \searrow \implies K_x \nearrow \implies \text{Log } K_x \nearrow \implies$ déplacement dans le sens 1

2) Si $\Delta v < 0$

Si $P \nearrow \implies K_x \nearrow \implies \text{Log } K_x \nearrow \implies$ déplacement dans le sens 1

Si $P \searrow \implies K_x \searrow \implies \text{Log } K_x \searrow \implies$ déplacement dans le sens 2

IV-5 Règle des phases :

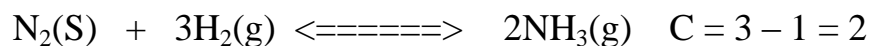
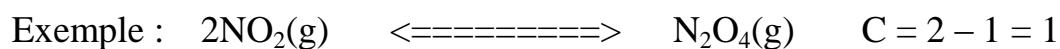
IV-5-1 objet de cette règle :

Elle permet de connaître le nombre de facteur que l'on peut faire varier indépendamment l'un de l'autre sans détruire l'état d'équilibre d'un système. Ce nombre de facteurs ou de paramètre est appelé **variance**. Notée : **V**

IV-5-2 Nombre de constituants indépendant : C

Dans un système en équilibre chimique, le nombre c de constituants indépendant est égal au nombre de n constituant figurant dans l'équation diminuée d'une unité.

$$C = n - 1$$



IV-5-3 Enoncé de la règle des phases :

La variance d'un système est donnée par :

$$V = C + 2 - \Phi$$

C : nombre de constituants indépendants.

Φ : nombre de phase dans le système en équilibre.

2 : paramètre désignant les variables intensives qui sont la température et la pression totale.

A- Définition :

La variance du système, V , est le nombre des facteurs dont on peut fixer la valeur sans détruire l'état d'équilibre du système, les valeurs des autres facteurs sont alors bien déterminées.

B- Nomenclature :

$V = 0$: Le système est dit invariant (le système ne peut exister que pour une valeur bien déterminée de tous les facteurs d'équilibre, point triple) ;

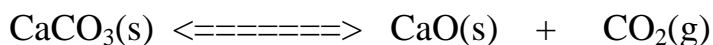
$V = 1$: le système est dit univariant.

$V = 2$: le système est dit divariant.

$V = 3$: le système est dit trivariant.

Exemple 1 :

Décomposition du carbonate de calcium :



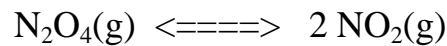
$$C = 3 - 1 = 2$$

$$\Phi = 1$$

$V = C + 2 - \Phi = 1$ donc le système est univariant, on peut choisir comme variable indépendante P ou T .

Exemple 2 :

Dissociation de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$:



$$C = 2 - 1 = 1$$

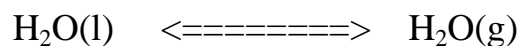
$$\Phi = 1$$

$$V = C + 2 - \Phi = 2$$

Donc le système est divariant, on peut fixer deux variables indépendantes P et T.

IV-6 Application de la règle des phases aux équilibres de changement d'état. Equation de Clapeyron.

L'étude est limitée uniquement aux équilibres entre deux phases pures d'un composé :



Le système est univariant, en effet, dans ce cas on a :

$$C = 1, \Phi = 2 \text{ d'où } V = 1 + 2 - 2 = 1$$

Les facteurs de l'équilibre sont P et T ; si on choisit T comme variable indépendante la pression est donc déterminée.

La relation entre les variables P et T du système en équilibre est donnée par la relation dite de **Clapeyron** :

$$dP/dT = \Delta H^\circ_\Phi / T_\Phi \Delta V$$

où

ΔH°_Φ : Enthalpie de changement de phase.

T_Φ : Température de changement de phase.

ΔV : Variation de volume du système ($\Delta V = V_2 - V_1$).

Cette relation s'applique à tous les équilibres d'un corps pur qui sont :

Solide <=====> gaz

Solide <=====> liquide

Liquide <=====> gaz

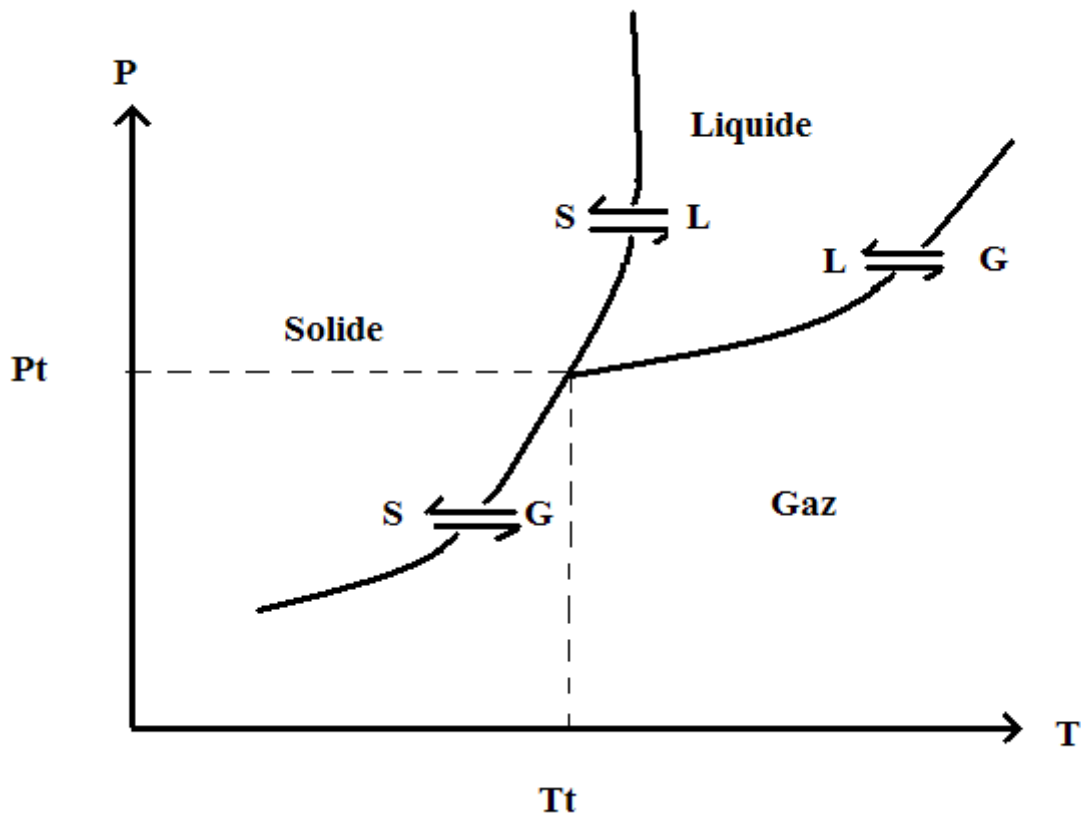
Dans le cas de l'équilibre :

Liquide <=====> Gaz

L'équation précédente peut se simplifier moyennant certaines approximations ; elle prend la forme :

$$d \log p / dT = \Delta H^\circ_v / RT^2$$

dP/dT est la pente de la courbe $P = f(T)$



Les trois courbes $P = f(T)$ représentent les « équilibres de changement de phases pour un corps pur, forment dans les coordonnées (P,T) le diagramme d'état d'un corps pur ; La figure ci-dessus représente celle de l'eau.

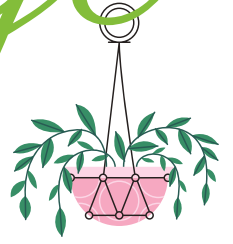
Les 3 courbes délimitent 3 domaines qui sont les domaines de stabilité de l'eau liquide, solide et gaz.

Le diagramme est caractérisé par 2 points remarquables. Le point T est dit « point triple » (il est caractéristique d'un composé donné) ; Au point T, la variance est nulle ; Il y a coexistence des 3 phases :

$$V = C + 2 - \Phi = 1 + 2 - 3 = 0$$

Pour l'eau, le point triple (T) : $T_t = 0,01^\circ\text{C} = 273,16^\circ\text{K}$ et $P_t = 0,006\text{ atm}$
 $= 4,58\text{ mmHg}$.

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

