

Je remercie par avance tous les lecteurs, étudiants et enseignants,
qui me feraient part de leurs commentaires, critiques et suggestions.

| Thermodynamique 1 |

Tout le cours

Dr : Abdelmoumin MEZRAI

TABLE DES MATIÈRES

PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	1
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE	4
1. INTRODUCTION	4
2. LE SYSTÈME	6
2.1. Définition générale d'un système	6
2.2. Différents types de systèmes	7
2.3. Convention de signe	7
3. LES VARIABLES D'ÉTAT	8
3.1. Variables extensives, intensives	8
3.2. Fonction d'état	9
3.3. Propriétés mathématiques d'une fonction d'état	9
4. TRANSFORMATION THERMOMÉCANIQUE	10
4.1. Transformation réversible	10
4.2. Transformation irréversible	11
5. TEMPÉRATURE	11
5.1. Notion de température	11
5.2. Echelle de température	11
5.3. Principe zéro de la thermodynamique	11
6. PRESSION	12
7. ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME	12
8. ETAT STANDARD	12
8.1. Etat standard d'un corps pur	12
8.2. Etat standard de référence d'une substance	13
9. COMPRESSIBILITÉ ET DILATATION DES GAZ	13
9.1. Compressibilité des gaz (loi de Boyle-Mariotte)	13
9.2. Dilatation des gaz	14
9.2.1. Loi de Gay Lussac	14
9.2.2. Loi de Charles	15
10. MODÈLE DE GAZ PARFAIT	16
10.1. Définition	16
10.2. Représentation d'Amagat et loi des gaz parfaits	16
10.3. Loi d'Avogadro	17
11. MODELE DU GAZ REELS DE Van Der Waals 1873	18
12. PROPRIÉTÉS D'UN GAZ PARFAIT	18
12.1. Masse volumique	18
12.2. Densité	18
13. MÉLANGE DE GAZ PARFAIT	19
CHAPITRE 2 : ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR	22
1. INTRODUCTION	22
2. ÉNERGIE THERMIQUE OU CHALEUR, Q	22

2.1. Transformation avec changement de température	23
2.2. Chaleur de changement d'état	25
2.3. Chauffage d'un corps pur	26
3. CALORIMETRIE	27
2.1. Schématisation d'un calorimètre	28
2.2. Vase Dewar	28
2.3. Calorimètre de Berthelot	28
2.4. Méthode des mélanges	29
2.5. Choix du corps calorimétrique	29
2.6. Mesures calorimétriques	30
4. ÉNERGIE MÉCANIQUE OU TRAVAIL, W	30
4.1. Définition	30
4.2. Calcul du travail pour une détente isotherme	32
4.2.1 Expansion (détente) isotherme réversible	33
4.2.2. Expansion (détente) isotherme irréversible	33
4.3. Calcul du travail pour une compression isotherme	33
4.4. Exercice d'application (Travail)	34
4.5. Conclusion	35
CHAPITRE 3 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	36
1. INTRODUCTION	36
2. CONSERVATION DE L'ÉNERGIE	37
3. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	37
4. ÉNERGIE INTERNE	38
4.1. Signification physique de l'énergie interne U	39
4.2. Energie interne d'un gaz parfait (1 ^{ère} loi de Joule)	39
5. APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES (GAZ PARFAITS)	41
5.1. Transformation isotherme	41
5.2. Transformation isochore	41
5.3. Transformation isobare : l'enthalpie, fonction d'état	42
5.4. Relation entre ΔH et ΔU pour un gaz parfait	43
5.5. Relation de Mayer	44
5.6. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait (loi de Laplace)	45
5.7. Représentation graphique des transformations des gaz parfaits sur un diagramme de Clapeyron	46
CHAPITRE 4 : DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	47
1. INTRODUCTION :	47
2. ÉVOLUTION SPONTANÉE ET NON SPONTANÉE	47
3. NOTION D'ENTROPIE	49
4. DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENTROPIE, FONCTION D'ÉTAT	49
5. CALCUL DE VARIATION D'ENTROPIE (CAS D'UN GAZ PARFAIT)	51

5.1.	<i>Transformation isotherme réversible</i>	51
5.2.	<i>Transformation isotherme irréversible</i>	52
5.3.	<i>Transformation isochore</i>	53
5.4.	<i>Transformation isobare</i>	53
5.5.	<i>Transformation adiabatique réversible</i>	53
5.6.	<i>Transformation adiabatique irréversible</i>	53
5.7.	<i>Transformation cyclique</i>	54
6.	VARIATION D'ENTROPIE D'UN CORPS PUR	54
6.1.	<i>Variation d'entropie avec la température</i>	54
6.2.	<i>Variation d'entropie au cours d'un changement d'état</i>	55
6.3.	<i>Calcul de la variation d'entropie lors d'un chauffage d'un corps pur</i>	55
7.	LE THEOREME DE CARNOT ET LA CONVERSION DE L'ENERGIE	56
7.1.	<i>Cycle de Carnot</i>	56
7.2.	<i>Conséquence du théorème de Carnot</i>	58
8.	INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE	58
9.	TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE : ENTROPIE ABSOLUE	59
9.1.	<i>Énoncé du troisième principe</i>	59
9.2.	<i>Entropie molaire absolue</i>	60
9.3.	<i>Exercice d'application (Entropie molaire absolue)</i>	61
	CHAPITRE 5 : THERMOCHIMIE	62
1.	INTRODUCTION	62
2.	RÉACTION CHIMIQUE	62
3.	CHALEUR DE RÉACTION	63
3.1.	<i>Chaleur de réaction à volume constant Q_v</i>	63
3.2.	<i>Chaleur de réaction à pression constante Q_p</i>	64
3.3.	<i>Relation entre Q_p et Q_v ou $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$</i>	64
4.	DÉTERMINATION INDIRECTE DES CHALEURS DE RÉACTION	66
4.1.	<i>Loi de Hess (1840)</i>	66
4.2.	<i>Exercice d'application (loi de Hess)</i>	66
4.3.	<i>Additivité des chaleurs de réaction : combinaison algébrique d'équations de réaction</i>	67
5.	ENTHALPIES DE FORMATION $\Delta_r H_f$	68
5.1.	<i>Enthalpies standard de formation $\Delta_r H_{f,T}^\circ$</i>	68
5.2.	<i>Convention pour les corps purs simples</i>	68
5.3.	<i>Détermination de $\Delta_r H_T^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation</i>	69
6.	ENTHALPIES STANDARD DE CHANGEMENT D'ETAT	70
7.	ENERGIES (OU ENTHALPIES) DE LIAISON	70
7.1.	<i>Molécules diatomiques</i>	70
7.2.	<i>Molécules polyatomiques</i>	70
7.3.	<i>Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons</i>	72
8.	ÉNERGIE D'IONISATION, ÉNERGIE D'ATTACHEMENT ET AFFINITE ELECTRONIQUES	72
8.1.	<i>Énergie d'ionisation</i>	72
8.2.	<i>Attachement ou fixation électronique</i>	73

9. ENTHALPIES STANDARD DE COMBUSTION	73
10. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES CHALEURS DE RÉACTION, LOI DE KIRCHOFF	74
11. TEMPÉRATURE DE FLAMME, TEMPÉRATURE D'EXPLOSION	77
12. ÉNERGIE D'UN CRISTAL IONIQUE : ÉNERGIE RÉTICULAIRE	78
13. VARIATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE	79
13.1. Entropie de réaction	79
13.2. Influence de la température sur l'entropie standard de réaction	80
CHAPITRE 6 : ENTHALPIE LIBRE - ENERGIE LIBRE	83
1. INTRODUCTION	83
2. ENERGIE LIBRE F, FONCTION D'ÉTAT	83
3. ENTHALPIE LIBRE G, FONCTION D'ÉTAT	84
4. VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE DES SYSTÈMES CHIMIQUES	85
4.1. Sens d'évolution d'une réaction chimique	85
4.2. Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction	85
4.3. Variation de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température	86
5. VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE EN L'ABSENCE DE RÉACTION CHIMIQUE	87
5.1. Expression différentiel	87
5.2. Variation avec la pression à température constante	88
6. POTENTIEL CHIMIQUE	89
BIBLIOGRAPHIE	91

PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

A_i	constituant chimique
A_e	affinité électronique
C	Celsius
C_i	concentration molaire du constituant i
C_{Pm}	capacité calorifique molaire à pression constante
C_{Vm}	capacité calorifique molaire à volume constant
C_P	capacité calorifique à pression constante
C_V	capacité calorifique à volume constant
c	chaleur massique
c_p	chaleur massique à pression constante
c_v	chaleur massique à volume constant
cte	constante
d	densité
D	énergie de dissociation
E	Energie (notation générale)
E_{ret}	énergie réticulaire
EF	état final
EI	état initial
E_l	énergie de liaison
F	énergie libre (fonction de Helmholtz)
G	enthalpie libre (énergie de Gibbs)
G_m	enthalpie libre molaire
g	gaz
H	enthalpie
H_m	enthalpie molaire
I	énergie d'ionisation
K	Kelvin
k	constante de Boltzmann
L	chaleur latente de changement d'état
L_{fus}	chaleur latente de fusion
L_{sub}	chaleur latente de sublimation
L_{vap}	chaleur latente de vaporisation
L	litre
l	liquide
\ln	logarithme népérien
M	masse molaire
m	molalité
m_i	masse du constituant i
n	quantité de matière en moles
n_i	nombre de moles du constituant i dans un mélange
P	Pression, pression totale dans un mélange gazeux
P_i	pression partielle du constituant i
P_r	produit
δQ	quantité de chaleur échangée au cours d'une évolution infinitésimale
Q	quantité de chaleur échangée

Q_p	quantité de chaleur échangée à pression constante
Q_v	quantité de chaleur échangée à volume constant
q	charge électrique
R	constante des gaz parfaits
S	entropie
S	Système surface
S_m	entropie molaire
δS_e	variation d'entropie due aux échanges thermiques système-milieu extérieur
δS_i	variation d'entropie interne à un système (création d'entropie)
s	solide
T	température
T_{ce}	température de changement d'état physique
T_e	température d'équilibre
$T_{éb}$	température d'ébullition
T_{exp}	température d'explosion
T_{flam}	température de flamme
T_{fus}	température de fusion
T_{vap}	température de vaporisation (ébullition)
t	temps
U	énergie interne
V	volume
δW	quantité de travail échangée au cours d'une évolution infinitésimale
W, W_p	travail des forces de pression
W_{ad}	travail effectué de manière adiabatique
$W_{rév}$	travail effectué réversiblement
$W_{irréo}$	travail effectué irréversiblement
x_i	fraction molaire du constituant i
ΔZ	variation de la fonction Z au cours d'une transformation finie
$\Delta_r Z$	grandeur de réaction
γ	Rapport des capacités thermiques
η	rendement ou efficacité
μ	valeur en eau du calorimètre potentiel chimique
μ_i	potentiel chimique du constituant i
ρ	masse volumique
Σ	Somme système
Ω	nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné
Z°	grandeur standard
\rightarrow	réaction chimique évoluant dans le sens direct (de gauche à droite)
\rightleftharpoons	réaction équilibrée, équilibre physico-chimique

Indice inférieur

ad	adiabatique
aq	aqueux
ce	changement d'état physique

<i>comb</i>	<i>combustion</i>
<i>cond</i>	<i>condensation</i>
<i>dis</i>	<i>dissociation</i>
<i>éb</i>	<i>ébullition</i>
<i>eq</i>	<i>équilibre</i>
<i>ext</i>	<i>extérieur</i>
<i>f</i>	<i>formation</i>
<i>fus</i>	<i>fusion</i>
<i>i</i>	<i>grandeur relative au constituant i</i>
<i>irrév</i>	<i>irréversible</i>
<i>l</i>	<i>liaison</i>
<i>m</i>	<i>molaire</i>
<i>P</i>	<i>pression constante</i>
<i>ret</i>	<i>réticulaire</i>
<i>rév</i>	<i>réversible</i>
<i>sys</i>	<i>système</i>
<i>sub</i>	<i>sublimation</i>
<i>T</i>	<i>totale</i> <i>température constante</i>
<i>univ</i>	<i>univers</i>
<i>V</i>	<i>volume constant</i>
<i>vap</i>	<i>vaporisation</i>

Indice supérieur

<i>o</i>	<i>état standard</i>
<i>°</i>	<i>degré Celsius</i>

Alphabet grec

alpha	A	α	êta	H	η	nu	N	ν	tau	T	τ
bêta	B	β	thêta	Θ	θ	xi	Ξ	ξ	upsilon	Y	υ
gamma	Γ	γ	iota	I	ι	omicron	O	o	phi	Φ	ϕ
delta	Δ	δ	kappa	K	κ	pi	Π	π	khi	X	χ
epsilon	E	ϵ	lambda	Λ	λ	rhô	P	ρ	psi	Ψ	ψ
zêta	Z	ζ	mu	M	μ	sigma	Σ	σ	oméga	Ω	ω

milli = 10^{-3}	micron = 10^{-6}	nano = 10^{-9}	pico = 10^{-12}
kilo = 10^3	mega = 10^6	giga = 10^9	tera = 10^{12}

CHAPITRE 1

INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE DÉFINITIONS, CONCEPTS ET NOTIONS DE BASE

1. INTRODUCTION

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques construites, la relation entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques, d'où son nom. Son domaine a rapidement dépassé ce cadre en raison de la portée universelle des principes qui la fondent. Les deux premiers principes ont été énoncés pratiquement en même temps, au cours des années 1850 : dans le premier, énoncé par J. Mayer, on généralise le concept d'énergie mécanique et on postule l'existence d'une grandeur conservative, l'énergie totale d'un système ; dans le deuxième, énoncé sous diverses formes par S. Carnot, R. Clausius et J. Thomson, on introduit une nouvelle grandeur non conservative, l'entropie, dont la production est directement reliée au sens d'écoulement du temps, appelé flèche du temps. Ce n'est donc pas un hasard si la thermodynamique complète les autres disciplines de la physique (mécanique, électromagnétisme, optique, astrophysique) et joue un rôle majeur dans d'autres domaines tels que la chimie et la biologie.

Très vite, les physiciens se sont posés le problème de l'interprétation fondamentale de la thermodynamique, c'est-à-dire de sa compréhension en termes microscopiques. Parmi eux, J. Maxwell et surtout L. Boltzmann ont apporté des contributions décisives: le premier a précisé en terme de collisions de molécules l'équilibre thermodynamique, le second est allé encore plus loin en tentant d'expliquer, dans ces mêmes termes, l'évolution d'un système.

Étymologiquement, le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs :

thermo-, du grec ancien θερμός (thermos) "**chaud**"

dynamique, du grec ancien δυναμικός (dunamicos) "**puissance**"

C'est donc, initialement, la science qui traite des relations entre l'énergie physique (mécanique, *travail* W), les changements d'état de la matière et les phénomènes thermiques (*Chaleur* Q).

Exemple : Soit un cylindre fermé par un piston mobile et rempli par un gaz (Fig.1):

Si on chauffe le cylindre, le gaz s'échauffe et pousse le piston vers l'extérieur (déplacement du piston). Cette expérience est siège d'un phénomène thermodynamique " il existe une relation entre la chaleur (Q) et le travail (W)".

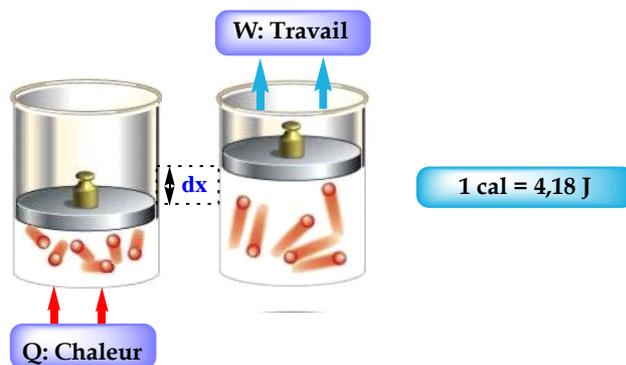


Fig.1. relation entre la chaleur et le travail

Aujourd'hui on la définit plus largement comme la science des transformations de la matière et de l'énergie. La thermodynamique permet, à partir d'outils de nature très différente, d'analyser les phénomènes à deux niveaux :

La thermodynamique phénoménologique (ou classique) : elle est essentiellement macroscopique et elle repose sur un petit nombre de grandeurs mesurables ou repérables (pression P , volume V , température T ...). C'est l'étude expérimentale qui a suggéré un nombre restreint de principes fondamentaux. Les outils mathématiques sont simples et l'expérience a toujours confirmé les conséquences de ces principes, dans les limites de la précision des outils de mesure. On doit se rappeler qu'on ne cherche pas à décrire les mécanismes élémentaires et qu'on ignore à ce stade la nature intime de la matière.

« C'est cette approche qui fait l'objet de ce cours ».

La thermodynamique statistique : elle se base sur une étude microscopique de la matière. Les constituants interviennent et les interactions entre ces constituants sont prises en compte par le biais, en particulier, de lois de distribution. **La théorie cinétique des gaz (Boltzmann)** permet d'obtenir une interprétation macroscopique des grandeurs comme la pression. La théorie statistique des gaz, plus élaborée et

complexe, prend en compte la nature intime des constituants et leurs spécificités propres.

La thermodynamique classique ne s'intéresse pas à l'aspect microscopique de la matière. Elle est donc indépendante de toutes les hypothèses concernant sa structure et s'attache exclusivement à décrire son aspect macroscopique (approche phénoménologique). Son rôle essentiel est de **prévoir si un système physicochimique peut évoluer** dans des conditions données et dans le cas affirmatif **prévoir le sens d'évolution** du système à partir de deux grandeurs fondamentales : **l'énergie** et **l'entropie**.

L'étude thermodynamique porte ainsi essentiellement sur les caractéristiques de **l'état initial (EI)** et **l'état final (EF)** du système qui évolue. Cette étude ne tient pas compte du paramètre de temps (**t**) ni du chemin suivi au cours d'une transformation donnée. La vitesse d'évolution, le mécanisme de transformation et les étapes intermédiaires par lesquelles passe le système pour arriver à l'état final font l'objet d'une autre branche de la chimie : la cinétique chimique.

2. LE SYSTÈME

2.1. Définition générale d'un système

Le **système** (Σ) est une portion d'espace qu'on étudie. Il est limité par une **surface réelle** ou **fictive** (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur (ou environnement). L'ensemble **système** et **milieu extérieur** constitue **l'univers**.

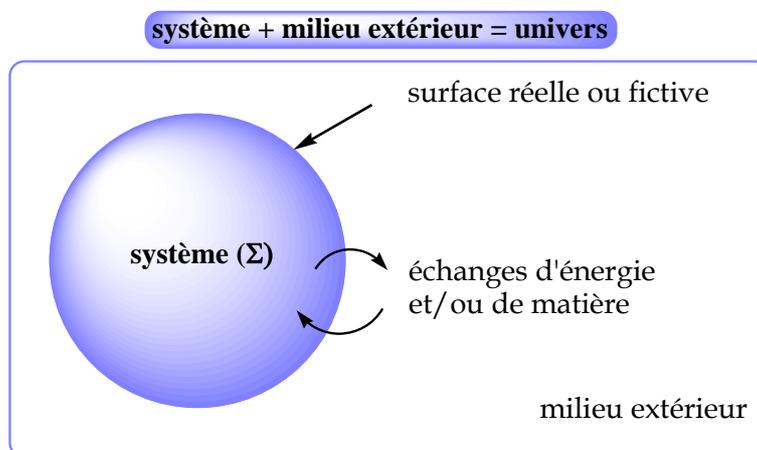


Fig. 2. Système, milieu extérieur et univers.

2.2. Différents types de systèmes

Un système prend différents noms suivant la nature des échanges effectués avec le milieu extérieur :

- **Un système ouvert** peut échanger, avec le milieu extérieur, de **l'énergie** et de **la matière**. Exemple : un réacteur chimique ouvert à l'air, un feu de bois, une cellule d'électrolyse.
- **Un système fermé** peut échanger de **l'énergie** mais pas de matière avec le milieu extérieur. Exemple : un circuit de refroidissement d'un réfrigérateur ou d'un moteur de voiture.
- **Un Système isolé thermiquement (adiabatique)** ne peut pas échanger **d'énergie** avec le milieu extérieur. En pratique, une isolation parfaite est impossible.
- **Système isolé mécaniquement** ne peut pas échanger de travail mécanique avec indéformable)
- **Un système isolé** ne peut échanger **ni énergie ni matière** avec le milieu extérieur. Ici aussi une isolation parfaite est impossible en pratique. Exemple : un réacteur de volume constant isolé thermiquement.

2.3. Convention de signe

On attribue un signe algébrique à la quantité d'énergie ou de matière échangée entre le système et le milieu extérieur afin de préciser le sens de l'échange.

L'attribution de signe se réfère au système en utilisant la convention du banquier :

*Tout ce que le système reçoit est compté positivement (+),
Tout ce que le système cède à l'extérieur est compté négativement (-).*

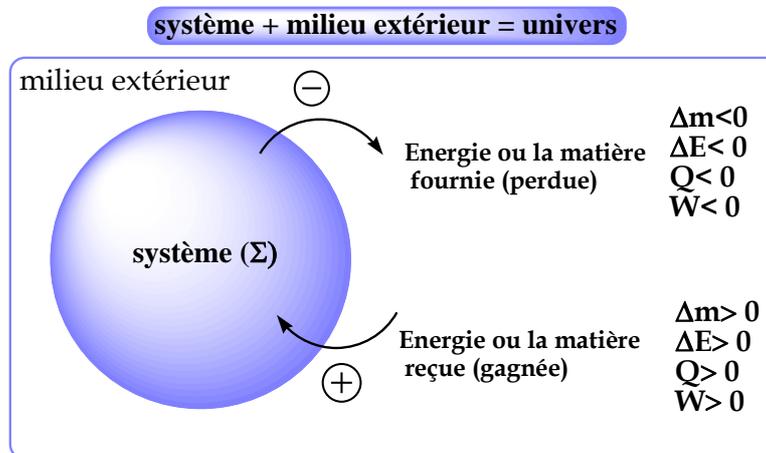


Fig.3. Convention de signe.

3. LES VARIABLES D'ÉTAT

Comme nous l'avons déjà indiqué, la thermodynamique s'occupe des échanges énergétiques accompagnant une transformation qui est le passage d'un système (physique ou chimique) d'un état **initial (EI)** à un **état final (EF)**. Pour définir la transformation, il faut que l'état initial et l'état final du système considéré soient connus.

C'est l'ensemble des valeurs prises par des grandeurs thermodynamiques relatives à l'état macroscopique appelées "**variables d'état**" ou encore "**paramètres d'état**", comme **la masse (m)**, la **pression (P)**, le **volume (V)**, la **concentration (C)**, la **densité (d)**, la **température de changement d'état (T_{ce})**, etc., qui permettent de définir l'état du système.

Un bon nombre de ces variables d'état sont liées entre elles :

Soit par des formules physiques appelées **équations d'état** comme, par exemple, l'équation d'état des gaz parfaits : **PV = nRT**.

Grâce à ces relations, on peut, à partir d'un petit nombre de variables (ou paramètres) d'état, déterminer toutes les autres par le calcul pour décrire complètement le système étudié.

On peut définir complètement un système par un nombre limité de variables d'état : **V, T, P** et **n_i** (variables de Gibbs) par exemple.

3.1. Variables extensives, intensives

On distingue deux types de variables d'état : les variables **extensives** et les variables **intensives**. Les variables *extensives* sont proportionnelles à la quantité de matière du système : masse (**m**), nombre de moles (**n**), volume (**V**), charge électrique (**q**), etc.

*Les variables extensives sont additives.
Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.*

Les variables *intensives* sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière du système : température (**T**), pression (**P**), concentration (**C**), masse volumique (**ρ**), potentiel redox (**E**) et toutes les grandeurs molaires **V_m, C_p, U_m, S_m...**

*Une variable intensive est un facteur de qualité.
Elle possède la même valeur en n'importe quel point du système.*

D'une manière générale, lorsque l'on réunit deux systèmes S_1 et S_2 en un unique système S_3 , une variable Z peut prendre deux valeurs :

$$Z_3 = Z_2 = Z_1 \Rightarrow Z \text{ est une variable } \textit{intensive}.$$

$$Z_3 = Z_2 + Z_1 \Rightarrow Z \text{ est une variable } \textit{extensive}.$$

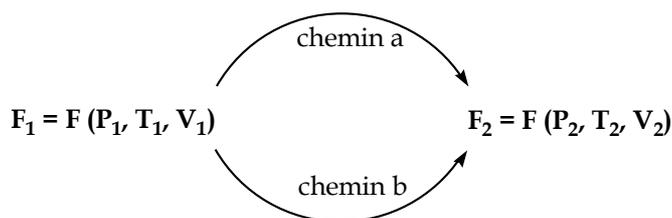
3.2. Fonction d'état

C'est une fonction des variables d'état (T, P, V, \dots) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

La fonction $F(P, T, V)$ est une fonction d'état si sa valeur correspondant à un état du système **dépend uniquement des variables d'état**, mais reste **indépendante des transformations précédemment** subies par le système.

3.3. Propriétés mathématiques d'une fonction d'état

- Si F_2 prend la même valeur lorsque le système suit le chemin a ou b pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



- Soit une fonction d'état $F(x, y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une **différentielle totale exacte** :

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

$(\partial F/\partial x)_y$ étant la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constante.

- Si dF est une différentielle totale exacte, alors on a (conditions de Schwarz) :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \text{ Soit encore } \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right)$$

- La variation de F , dF (ou ΔF pour une transformation finie) est **indépendante** du chemin suivi au cours d'une transformation ; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'état initial et de l'état final du système :

$$\int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dF(x, y) = F[\text{état 2}(x, y)] - F[\text{état 1}(x, y)] = \Delta F$$

4. TRANSFORMATION THERMOMÉCANIQUE

Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges d'énergie thermique Q et d'énergie mécanique W . On parle alors de transformations thermomécaniques. Les plus importantes ainsi que leurs significations sont résumées dans le tableau ci-dessous:

<i>Transformation</i>	<i>Signification</i>
<i>Isotherme</i>	<i>Transformation à température constante ($T = cte$).</i>
<i>Monotherme</i>	<i>Transformation pour laquelle $T_{initiale} = T_{finale}$.</i>
<i>Isobare</i>	<i>Transformation à pression constante ($P = cte$).</i>
<i>Adiabatique</i>	<i>Transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$).</i>
<i>Cyclique</i>	<i>L'état final est identique à l'état initial.</i>

Une transformation thermomécanique peut être effectuée de manière *réversible* ou *irréversible* :

4.1. Transformation réversible

Lorsqu'un système passe d'un état d'équilibre S_a à un état d'équilibre S_b de façon continue, les états successifs ne peuvent pas être des états d'équilibre. Mais si l'on imagine que le passage s'effectue par des changements infinitésimaux des variables d'état, deux états successifs seront très proches l'un de l'autre. La variation d'une fonction d'état caractérisant la transformation sera alors infinitésimale et chaque état, un état d'équilibre. De ce raisonnement, la thermodynamique suppose (théoriquement) qu'on peut caractériser une transformation continue par une suite d'états d'équilibre.

Une transformation réversible est donc une transformation au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état. C'est donc une transformation **réalisable** dans les **deux sens**. Les variables d'état du système doivent, de plus, avoir des valeurs très proches de celle du milieu extérieur à tout moment : une telle transformation suppose donc l'absence de phénomènes dissipatifs (forces de frottement par exemple).

Ainsi, une transformation réversible apparaît comme une opération idéale, difficilement réalisable en pratique.

4.2. Transformation irréversible

Les transformations réelles sont irréversibles. Ce sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en **une (ou plusieurs) étape(s)**, mais **sans retour à l'état initial**. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes. Cependant, comme la variation d'une fonction d'état est indépendante du chemin suivi (c'est-à-dire de la manière de réaliser la transformation), on peut toujours déterminer cette variation en imaginant un chemin d'évolution réversible.

5. TEMPÉRATURE

5.1. Notion de température

La température, notée **T**, est une grandeur macroscopique qui mesure le degré de chaleur d'un système. Du point de vue microscopique, elle représente l'agitation « mouvement » des molécules, des atomes dans le système considéré.

5.2. Echelle de température

- **Echelle linéaire** : C'est l'échelle centésimale appelé aussi **degré Celsius**, notée °C, dont les points de repère sont **0 et 100** correspondant respectivement à la température de fusion et d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique.
- **Echelle Fahrenheit** : Notée °F, Sur cette échelle la température de fusion et ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique est respectivement **32°F et 212 °F**. La relation entre l'échelle Celsius et Fahrenheit est donnée par l'expression : $T (^{\circ}F) = 32 + 1.8T (^{\circ}C)$.
- **Echelle Kelvin** : C'est l'échelle universelle appelé aussi le **degré absolue**, notée °K, « *unité SI de température* ». La relation entre l'échelle Kelvin et l'échelle Celsius est donnée par la relation : $T (^{\circ}K) = T (^{\circ}C) + 273.15$.

5.3. Principe zéro de la thermodynamique

La température permet de savoir si un système peut être en équilibre thermique avec un autre système : *Si deux systèmes ont la même température, alors ils sont à l'équilibre thermique*. On définit ainsi ce qu'on appelle parfois le « *Principe zéro de la thermodynamique* ». Le principe indique que :

« Deux corps (A et B), mis en contact, tendent vers un état d'équilibre thermique. Ils sont alors caractérisés par une même température. Deux corps en équilibre thermique avec un troisième (C) sont en équilibre thermique entre eux ».

$$\left. \begin{array}{l} T_A = T_B \\ T_A = T_C \\ T_B = T_C \end{array} \right\} T_A = T_B = T_C$$

6. PRESSION

La pression, notée P , est définie comme étant la force pressante dF exercée par un fluide en équilibre sur un élément de surface dS :

$$P(\text{pascal}) = \frac{dF(\text{newton})}{dS(\text{m}^2)}$$

Rappel : 1 Pa = 1 N/m²

dF est normale à l'élément de surface dS . Du point de vu microscopique la pression est due uniquement aux chocs des molécules ou des atomes sur la paroi du système.

Unités de pression :

[P]: $N \cdot m^{-2} = Pa$ (Pascal, unité SI)

[P]: bar

[P]: atm (Atmosphere)

[P]: mmHg (Millimètre de mercure)

1 atm = 1.01325 10^5 Pa

1 bar = 10^5 Pa

1 bar = 0.9869 atm

1 atm = 760 mmHg

7. ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque les valeurs des variables d'état sont les mêmes en tout point de système et reste fixe en fonction du temps.

- **Equilibre mécanique** (la somme des forces est nulle).
- **Equilibre thermique** (la température reste constante).
- **Equilibre chimique** (pas de réaction chimique).

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

8. ETAT STANDARD

8.1. Etat standard d'un corps pur

Il est souvent nécessaire de comparer l'état d'un corps pur, défini par des variables d'état, avec celui d'un *état standard* de ce même corps.

Un état standard est un état physique arbitraire du corps considéré à la température T et sous la pression de référence (pression atmosphérique) :

$$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

L'état standard n'étant pas nécessairement l'état le plus stable du corps considéré, il faut préciser son état physique. Ainsi lorsqu'on parle d'état standard de l'eau à la température ambiante (25°C).

Les variables ou les fonctions d'état relatives au corps considéré dans l'état standard seront notées avec le signe ° placé en exposant.

8.2. Etat standard de référence d'une substance

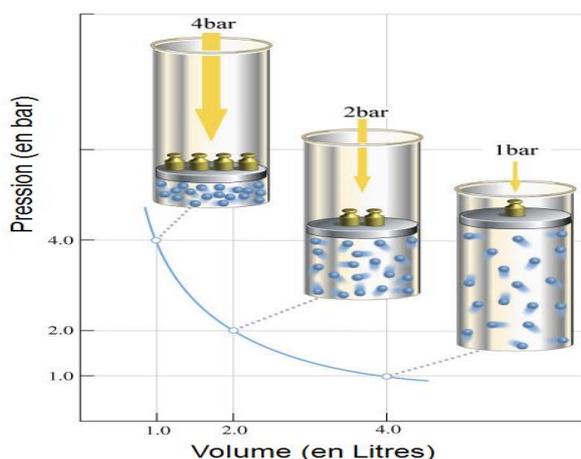
L'état standard de référence d'une substance est, par définition, son état le plus stable à la température T considérée, à la pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (choisie arbitrairement) et pour une activité unité.

On notera que cette définition n'est pas nécessairement liée au corps pur. L'état standard de référence d'un corps est un état standard particulier. Mais contrairement à l'état standard, l'état standard de référence d'un corps pur (pour une température T donnée) est unique. Ainsi l'état standard de référence de l'eau à 25°C est l'eau liquide sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et celui à 120°C est l'eau gazeuse sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

9. COMPRESSIBILITÉ ET DILATATION DES GAZ

9.1. Compressibilité des gaz (loi de Boyle-Mariotte)

Cette étude consiste à faire varier le volume d'une masse gazeuse, lorsque seule la pression change (transformation isotherme) « effet de la pression sur le volume à température constante ».



Sur le graphe « **Diagramme de Clapeyron $P = f(V)$** » on constate que la courbe est hyperbolique. On déduit alors qu'à température constante la pression d'une masse gazeuse est inversement proportionnelle au volume qu'elle occupe : ($P = \frac{1}{V}$).

Loi de Boyle-Mariotte : A température constante, le produit de la pression d'une masse gazeuse par son volume est constant :

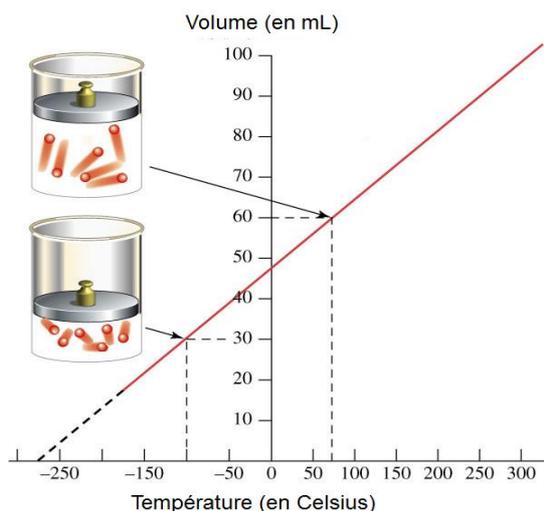
$$PV = cte$$

$$P_{\text{initiale}} V_{\text{initiale}} = P_{\text{finale}} V_{\text{finale}}$$

9.2. Dilatation des gaz

9.2.1. Loi de Gay Lussac

Cette étude consiste à faire varier le volume d'une masse gazeuse, lorsque seule la température change (transformation isobare) « *effet de la température sur le volume à pression constante* ».



Sur ce graphe **$V = f(T)$** » on constate que la courbe est Linéaire. On déduit alors qu'à pression constante, le volume occupé par une masse gazeuse est proportionnel à la température absolue (degré Kelvin) : $V \propto T$.

Loi de Gay Lussac : A pression constante, le quotient du volume d'une masse gazeuse par sa température est constant.

$$\frac{V}{T} = cte$$

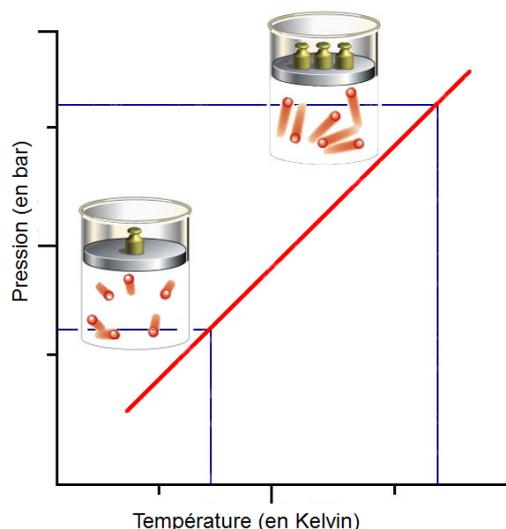
$$V_{\text{initiale}}/T_{\text{initiale}} = V_{\text{finale}}/T_{\text{finale}}$$

Remarque : L'extrapolation de la droite montre un volume qui semble nul à une température de $-273,15$ °C. Cette observation se répète quelle que soit la nature du gaz considéré. Cette

température serait donc le **zéro absolu (0 kelvin)**, c'est-à-dire la température au-delà de laquelle la matière n'existerait plus. Il y aurait alors absence de mouvement des particules de matière et une énergie cinétique nulle.

9.2.2. Loi de Charles

Cette étude consiste à faire varier la pression d'une masse gazeuse, lorsque seule la température change (transformation isochore) « *effet de la température sur la pression à volume constant* ».



Sur ce graphe $P = f(T)$ » on constate que la courbe est Linéaire. On déduit alors qu'à volume constant, la pression d'une masse gazeuse est proportionnelle à la température absolue (degré Kelvin) : $P \propto T$.

Loi de Charles : A volume constant, le quotient de la pression d'une masse gazeuse par sa température est constant.

$$\frac{P}{T} = cte$$

$$P_{initiale}/T_{initiale} = P_{finale}/T_{finale}$$

Conclusion :

Si on combine les trois lois précédentes, on trouve que :

$$\frac{PV}{T} = cte$$

$$\frac{P_{initiale}V_{initial}}{T_{initiale}} = \frac{P_{finale}V_{final}}{T_{finale}}$$

Les trois lois, *Boyle-Mariotte*, *Gay Lussac* et *Charles* sont valables pour tous les gaz.

10. MODÈLE DE GAZ PARFAIT

10.1. Définition

Un gaz parfait est un gaz réel à faible pression où les molécules sont très éloignées les unes par rapport aux autres. Cela signifie que le choc entre les molécules est négligeable « les interactions moléculaires sont négligeables.

10.2. Représentation d'Amagat et loi des gaz parfaits

Une isotherme d'Amagat représente le produit PV_m (PV/n) en fonction de P pour une température T donnée. Cette représentation permet de visualiser les écarts de comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait : pour un gaz parfait, à température fixée, le produit PV_m est constant et les isothermes sont des droites parallèles à l'axe des pressions P :

Domaine des très basses pressions

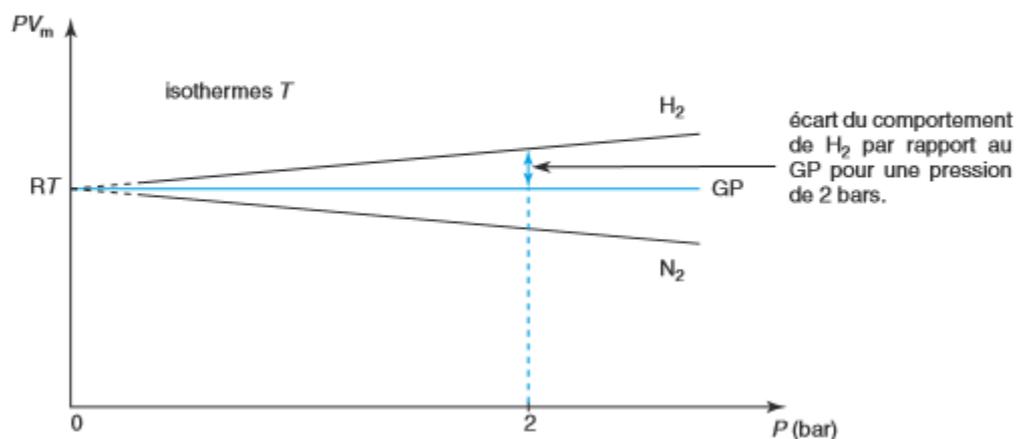


Fig.4. isotherme d'Amagat

A une température donnée et quand la pression tend vers 0 le produit PV_m tend vers une constante quel que soit la nature du gaz. Cette constante est égale à RT .

On peut alors décrire la $\lim_{P \rightarrow 0} PV_m = RT$ comportement du gaz à faible pression par l'expression suivante qu'on appelle équation d'état des gaz parfait :

$$PV = nRT$$

P : Pression, V : Volume, R : Constante des gaz parfaits, T : température absolue (K), et n : nombre de mole.

L'équation d'état des gaz parfaits est en parfait accord avec les lois de *Boyle-Mariotte*, *Gay Lussac* et de *Charles* :

- A température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression (*loi de Boyle-Mariotte*) :

$$P = nRT/V = cte/V \text{ Soit encore } PV = cte$$

- A pression constante, le volume est proportionnel à la température absolue du gaz (*loi de Gay Lussac*) :

$$V/T = nR/P = cte$$

- A volume constant, la pression du gaz est proportionnelle à sa température absolue (*loi de Charles*)

$$P/T = nR/V = cte$$

10.3. Loi d'Avogadro

Pour le même nombre de moles, de différents gaz occupent le même volume dans les conditions identiques de pressions et de température (le volume d'un gaz dépend des conditions opératoire T et P et indépendant de la taille de la molécule) « *Une mole d'un gaz parfait occupe dans les conditions normales un volume de 22.4 litres* ».

Conditions normales : les conditions normales sont caractérisées par : $P = 1\text{atm}$ et $T = 273\text{ K}$.

Conditions standards : les conditions standards sont caractérisées par : $P = P^\circ = 1\text{bar}$ et $T = 298\text{ K}$.

Par conséquent on peut déterminer la constante des gaz parfaits (**R**) :

$$R = 0.082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 62,36 \text{ L.mm de Hg.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,99 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Rappel: $P V = n R T$ avec $n = 1\text{mol}$, $T = 273\text{K}$, $P = 1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$ et $V = 22,4 \text{ L}$, $1\text{J} = 1\text{Pa.m}^3$, $1\text{cal} = 4.18\text{J}$.

11. MODELE DU GAZ REELS DE Van Der Waals 1873

L'équation d'état d'un gaz parfait décrit le comportement des gaz réel à basse pression. En pratique, aucun gaz réel ne suit rigoureusement cette loi surtout à haute pression ou lorsqu'on s'approche de l'état liquide. C'est pourquoi a-t-on cherché à modifier la loi des gaz parfait qui est trop simple pour l'adapter à la réalité des résultats expérimentaux. Parmi les équations proposées dans la littérature nous retiendrons celle de *Van Der Waals* qui est plus ancienne et présente un intérêt historique :

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Avec : **a** et **b** étant des constantes caractéristiques du gaz. $\frac{a}{V^2}$: Terme du à l'effet de pression interne (Pression de cohésion) ; **b** : Terme du au volume propre des molécules (Covolume).

Remarque : si on élimine les deux termes a et b on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits $PV = n RT$.

12. PROPRIÉTÉS D'UN GAZ PARFAIT

12.1. Masse volumique

Par définition la masse volumique d'un gaz est le quotient de sa masse par le volume qu'il occupe : $\rho = m/V$

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ et } m = n.M$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$$

Unité : $[\rho]$: g/l ou kg/m³.

La masse volumique (ρ) d'un gaz parfait est proportionnelle à sa pression et inversement proportionnelle à sa température.

12.2. Densité

Par définition la densité d'un gaz est le quotient de sa masse volumique par la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions de pression et de température :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}}$$

$$d = \frac{PM_{\text{gaz}}/RT}{PM_{\text{air}}/RT} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$$

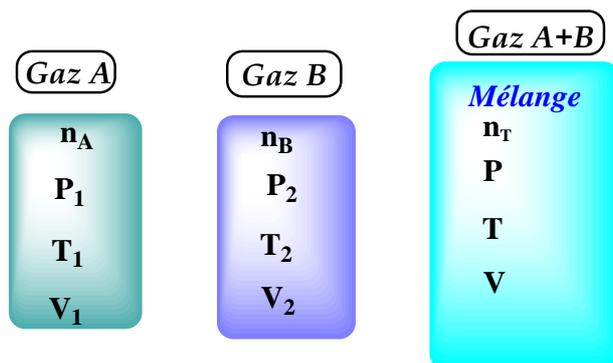
$$d = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

Contrairement à la masse volumique, la densité est indépendante de la pression et de la température.

13. MÉLANGE DE GAZ PARFAIT

Par définition un mélange de plusieurs gaz parfaits chimiquement inertes est un gaz parfait.

Soit un gaz parfait **A** dans les conditions P_1, V_1, T_1 , et un gaz parfait **B** dans les conditions P_2, V_2, T_2 . Le mélange de ces deux gaz parfaits est un gaz parfait dans les conditions n_T, P, V , et T .



$$n_T = n_A + n_B$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1V_1}{RT_1} + \frac{P_2V_2}{RT_2}$$

Si on considère un mélange de n gaz parfaits (1, 2, ..., i, ..., n) dans les conditions n_T, P, V , et T :

$$\frac{PV}{RT} = \sum_{i=1}^n \frac{P_iV_i}{RT_i}$$

- Fraction molaire :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Avec $n_A + n_B = n_T$ et $x_A + x_B = 1$

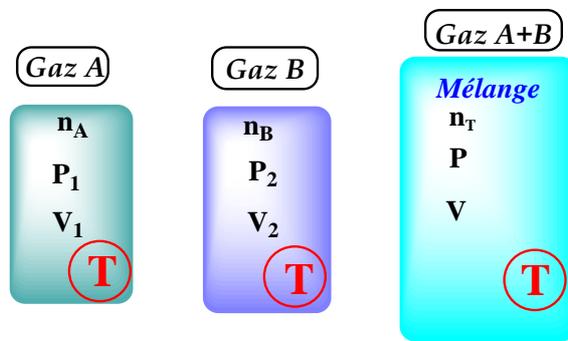
Si on considère un mélange de n gaz parfaits (1, 2, ..., i, ..., n) dans les conditions n_T , P , V , et T :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_T}$$

Avec $n_T =$ nombre total de moles $= \sum_i n_i$ et $\sum_i x_i = 1$

- **Pression partielle (Loi de Dalton)**

Soit un gaz parfait **A** dans les conditions P_1 , V_1 , T , et un gaz parfait **B** dans les conditions P_2 , V_2 , T . Le mélange de ces deux gaz parfaits est un gaz parfait dans les conditions n_T , P , V , et T .



La pression partielle P_A du gaz **A** est la pression du constituant gazeux **A** seul dans le **même volume** que celui occupé par le mélange gazeux (V) :

$$P_A V = n_A RT \quad \dots (1)$$

$$P V = n_T RT \quad \dots (2)$$

$$(1)/(2) \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{n_T} P = x_A P$$

La pression partielle P_B du gaz **B** :

$$P_B V = n_B RT \quad \dots (1')$$

$$P V = n_T RT \quad \dots (2')$$

$$(1')/(2') \Rightarrow P_B = \frac{n_B}{n_T} P = x_B P$$

$$P_A + P_B = (x_A + x_B) P = P$$

Remarque : $P_1 \neq P_A$ et $P_2 \neq P_B$

En général, La pression partielle P_i du gaz A_i dans un mélange de n gaz parfaits dans les conditions n_T , P , V , et T :

$$P_i V = n_i RT \quad \dots (1'')$$

$$PV = n_T RT \quad \dots (2'')$$

$$(1'') / (2'') \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n_T} P = x_i P$$

$$\sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n x_i P = P$$

Avec P = pression totale = $\sum P_i$ et n_T = nombre total de moles = $\sum n_i$

- **Densité du mélange :**

$$d = \frac{M_{\text{mélange}}}{29}$$

- **Masse volumique du mélange :**

$$\rho = \frac{PM_{\text{mélange}}}{RT}$$

- **Concentration molaire ou molarité :** la concentration molaire ou molarité C_i du constituant A_i (nombre de moles de A_i par unité de volume de la solution).

$$C_i = \frac{n_i}{V} = |A_i|$$

L'unité SI de concentration molaire est la **mole par m³ (mol. m⁻³)**. En pratique on utilise plutôt comme unité la mole par litre : **mol. L⁻¹ (ou mol. dm⁻³)**.

- **Concentration molale ou molalité :** la concentration molale ou **molalité m_i** du constituant A_i , c'est-à-dire le nombre de moles de soluté A_i dissous dans **1 kg** du **solvant**. L'unité SI de molalité est la mole par kg (**mol. kg⁻¹**).

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{solvant}}}$$

CHAPITRE 2

ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE
SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR
CHALEUR ET TRAVAIL

1. INTRODUCTION

Un système quelconque possède diverses formes d'énergie aux niveaux microscopique et macroscopique : énergie potentielle, cinétique, mécanique, thermique, électrique, magnétique, etc. Il peut, au cours d'une transformation, échanger cette énergie avec un autre système ou avec le milieu extérieur. L'échange peut s'effectuer sous forme de *chaleur* (énergie thermique Q), de *travail* (énergie mécanique W), énergie électrique, de rayonnement, etc. Dans le cas d'un système chimique, l'échange d'énergie se fait en général avec le milieu extérieur à température ambiante.

2. ÉNERGIE THERMIQUE OU CHALEUR, Q

Selon le **principe zéro** de la thermodynamique, lorsqu'on met en contact deux corps (systèmes) S_1 et S_2 de température respectives T_1 et T_2 , leurs températures tendent à s'égaliser jusqu'à une valeur finale commune dite température d'équilibre T_e . Les corps S_1 et S_2 sont alors en **équilibre thermique**. Au cours de cette opération, le corps chaud refroidit et le corps froid se réchauffe. En effet, un échange d'énergie a lieu entre les deux systèmes en contact : le **refroidissement** de S_2 est une manifestation de perte d'énergie au niveau microscopique. Par contre, le corps froid S_1 gagne de l'énergie : l'énergie cinétique de ses constituants, au niveau microscopique, augmente :

⇒ *La chaleur est une manifestation d'énergie.*

Le transfert d'énergie thermique peut aussi se faire **sans variation de température** du système étudié : vaporisation, fusion, etc. Dans ces cas, il y a changement d'état et l'énergie échangée sert essentiellement à vaincre les forces de cohésion qui retiennent les molécules ou les atomes dans l'état condensé. La quantité de chaleur échangée par

un système peut être déterminée à partir des effets produits au cours de la transformation.

2.1. Transformation avec changement de température

Si l'on met en contact deux corps (systèmes) S_1 et S_2 de masses respectives m_1 et m_2 , aux températures respectives T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$), la quantité élémentaire de chaleur δQ échangée par chaque corps lorsque la température varie de dT est proportionnelle à sa masse et à la variation élémentaire dT .

La quantité de chaleur δQ_1 gagnée par S_1 vaut :

$$\delta Q_1 = m_1 c_1 dT_1$$

La quantité de chaleur δQ_2 perdue par S_2 vaut :

$$\delta Q_2 = m_2 c_2 dT_2 \quad \text{avec:} \quad \delta Q_2 = -\delta Q_1$$

Le coefficient de proportionnalité noté c (respectivement c_1 et c_2) est par définition la **chaleur massique** c'est-à-dire :

La chaleur nécessaire pour élever de un degré la température d'une masse de un gramme du corps considéré. Elle s'exprime en J. g⁻¹. K⁻¹ ou cal. g⁻¹. K⁻¹.

La valeur de la chaleur massique traduit donc la chaleur échangée par un système. Elle est différente selon que la transformation est effectuée à pression constante ou à volume constant. On distinguera :

La chaleur massique à pression constante : c_p

La chaleur massique à volume constant : c_v

D'où les quantités élémentaires de chaleur échangées :

$$\text{À Pression constante: } \delta Q_1 = m_1 c_{p1} dT_1 = -\delta Q_2 = m_2 c_{p2} dT_2$$

$$\text{À Volume constant: } \delta Q_1 = m_1 c_{v1} dT_1 = -\delta Q_2 = m_2 c_{v2} dT_2$$

La quantité totale de chaleur Q_1 gagnée par S_1 au cours de la transformation s'écrit donc :

$$Q_1 = \sum \delta Q_1 = \int_{T_1}^{T_e} m_1 c_1 dT_1$$

Et la quantité totale de chaleur Q_2 perdue par S_2 vaut :

$$Q_2 = \sum \delta Q_2 = \int_{T_2}^{T_e} m_2 c_2 dT_2$$

Avec T_e représente la température d'équilibre.

De façon générale, les chaleurs massiques dépendent de la température. L'intégration des deux équations précédentes nécessite donc la connaissance des variations de c_1 et c_2 avec la température.

Dans de petits intervalles de température et dans de petits intervalles de température uniquement, on considérera souvent que c_1 et c_2 sont **constantes** :

$$Q_1 = m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_e} dT_1 = m_1 c_1 (T_e - T_1) = m_1 c_1 \Delta T_1$$

$$Q_2 = m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_e} dT_2 = m_2 c_2 (T_e - T_2) = m_2 c_2 \Delta T_2 = -Q_1$$

Donc, plus généralement, la quantité de chaleur échangée par chaque système s'écrit :

$$\text{À Pression constante: } Q = m c_p \Delta T$$

$$\text{À Volume constant: } Q = m c_v \Delta T$$

$$\text{Avec } \Delta T = T_e - T$$

Si n corps sont mis en contact, on a :

$$\sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^n m_i c_i (T_e - T_i) = 0$$

On peut alors déduire la valeur de T_e (température d'équilibre) :

$$T_e = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_i T_i}{\sum_{i=1}^n m_i c_i}$$

On remplace souvent, en chimie, la masse par la quantité de matière (**nombre de moles**). Les chaleurs massiques sont alors remplacées par **les capacités calorifiques molaires (chaleurs molaire) C_{Vm} ou C_{Pm}** , qui s'expriment en **J. mol⁻¹ .K⁻¹**. La quantité de chaleur échangée par chaque système s'écrit :

$$\text{À Pression constante: } Q = n C_{Pm} \Delta T$$

$$\text{À Volume constant : } Q = n C_{Vm} \Delta T$$

Le coefficient de proportionnalité noté (C_{Vm} ou C_{Pm}), est par définition la chaleur molaire (capacités calorifiques molaires), c'est-à-dire :

La chaleur nécessaire pour élever de un degré la température d'une quantité d'une mole du corps considéré. Elle s'exprime en J. mol⁻¹. K⁻¹ ou cal. mol⁻¹. K⁻¹.

La **capacité calorifique** ou **thermique**, notée (C) d'un corps pur est définie comme étant le produit de sa chaleur massique par sa masse ($m c$) ou chaleur molaire par son nombre de mole ($n C_{Vm}$) :

C'est la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de la totalité d'un corps. Elle s'exprime en $J \cdot K^{-1}$ ou $cal \cdot K^{-1}$.

À Pression constante: $Q = n C_{Pm} \Delta T = m c_p \Delta T = C_p \Delta T$

À Volume constant: $Q = n C_{Vm} \Delta T = m c_v \Delta T = C_v \Delta T$

Remarque :

Cas des corps purs à l'état gazeux : $C_p \neq C_v$

Cas des corps purs à l'état liquides ou solides : $C_p \cong C_v = C$.

Ce bilan est valable pour un mélange des corps purs sans changement de phase.

2.2. Chaleur de changement d'état

Pour certaines transformations, le transfert d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'**élévation** de température. Par exemple, la glace à 0°C passe à l'état d'eau liquide tout en restant à 0°C .

L'état physique des corps pur existe sous trois phases comme le montre le schéma suivant:

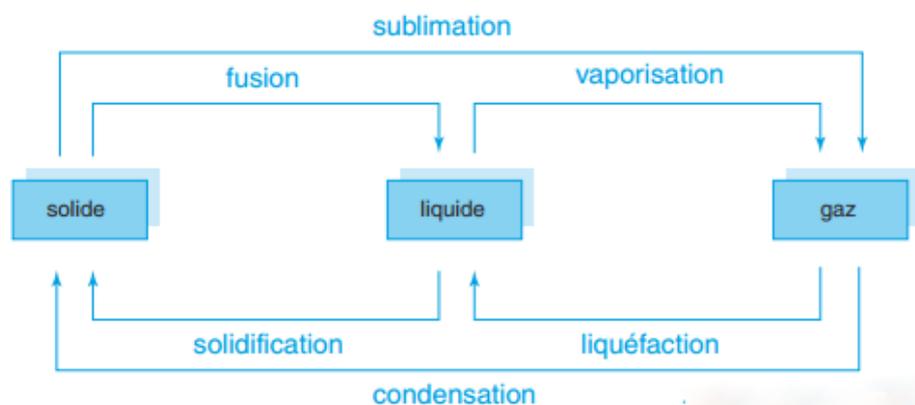


Fig.5. état physique de la matière

La chaleur mise en jeu par mole du corps pur considéré lors d'un changement d'état physique est, par définition, **la chaleur latente** notée L . Elle exprime la quantité de

chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'**une mole** ou (**1g**) du corps pur considéré :

L_{fus} : chaleur latente de fusion (en **J. mol⁻¹** ou **J. g⁻¹**)

L_{vap} : chaleur latente de vaporisation (en **J. mol⁻¹** ou **J. g⁻¹**)

L_{sub} : chaleur latente de sublimation (en **J. mol⁻¹** ou **J. g⁻¹**)

La quantité de chaleur échangée à **T** et **P** constantes pour une quantité quelconque de matière s'écrit :

$$Q_i = m_i L_i = n_i L'_i$$

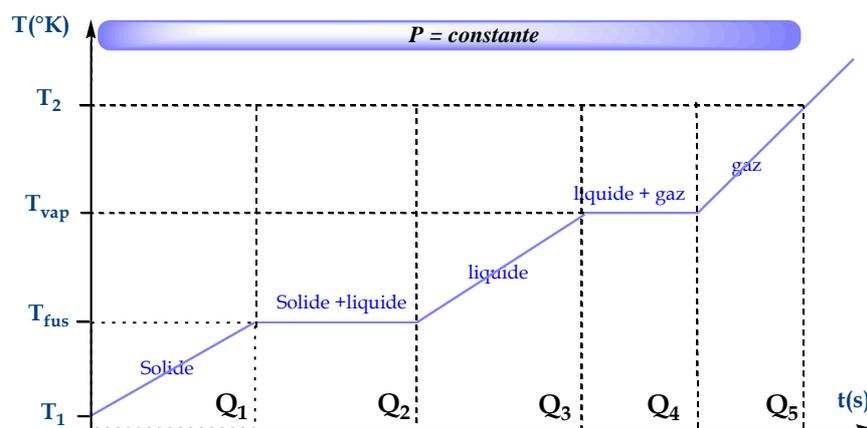
Avec (L_i ou L'_i) représente chaleur latente du corps (A_i) (en **J. mol⁻¹** ou **J. g⁻¹**).

Remarque :

$$\begin{aligned} L_{\text{fus}} &= -L_{\text{sol}} \text{ et } L_{\text{fus}} > 0 \\ L_{\text{vap}} &= -L_{\text{liq}} \text{ et } L_{\text{vap}} > 0 \\ L_{\text{sub}} &= -L_{\text{cond}} \text{ et } L_{\text{sub}} > 0 \end{aligned}$$

2.3. Chauffage d'un corps pur

Soit un corps pur de masse **m** à l'état solide à la température **T₁**. Ce corps reçoit une quantité de chaleur **Q** le conduisant à l'état gazeux à la température **T₂**. Nous avons enregistré l'évolution de la température en fonction du temps. Le résultat est représenté sur le graphe ci-après :



Sur ce graphe on constate l'existence de cinq domaines :

- De T_1 à T_{fus} : la température augmente, c'est le chauffage de la phase solide.

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} m c_{P_{\text{solide}}} dT = m c_{P_{\text{solide}}} (T_{\text{fus}} - T_1)$$

- A T_{fus} : Changement de phase du solide au liquide, c'est la fusion (**un changement de phase s'effectue à température constante**) :

$$Q_2 = m L_{\text{fus}}$$

- De T_{fus} à T_{vap} : la température augmente, c'est le chauffage de la phase liquide.

$$Q_3 = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} m c_{P_{\text{liquide}}} dT = m c_{P_{\text{liquide}}} (T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}})$$

- A T_{vap} : Changement de phase du liquide au gaz, c'est la vaporisation :

$$Q_4 = m L_{\text{vap}}$$

- De T_{vap} à T_2 : la température augmente, c'est le chauffage de la phase gazeuse.

$$Q_5 = \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} m c_{P_{\text{gaz}}} dT = m c_{P_{\text{gaz}}} (T_2 - T_{\text{vap}})$$

La quantité de chaleur Q nécessaire à cette masse pour passer de T_1 à T_2 est :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} m c_{P_{\text{solide}}} dT + m L_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} m c_{P_{\text{liquide}}} dT + m L_{\text{vap}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} m c_{P_{\text{gaz}}} dT$$

Ainsi:

$$Q = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} C_{P_{\text{solide}}} dT + m L_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_{P_{\text{liquide}}} dT + m L_{\text{vap}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} C_{P_{\text{gaz}}} dT$$

Ou :

$$Q = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} n C_{Pm_{\text{solide}}} dT + n L'_{\text{fus}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} n C_{Pm_{\text{liquide}}} dT + n L'_{\text{vap}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} n C_{Pm_{\text{gaz}}} dT$$

Avec : $C_P = n C_{Pm} = m c_P$ et $m L_{ce} = n L'_{ce}$

3. CALORIMETRIE

La calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur ou des transferts thermiques ; on la réalise dans des enceintes spéciales appelées calorimètres.

Elle repose sur le principe de l'égalité des échanges de chaleur. Lorsqu'on met n corps A_i en contact : la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle.

$$\sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

3.1. Schématisation d'un calorimètre

Un calorimètre est un instrument de mesure de la quantité de chaleur échangée en général entre deux corps **A** et **B** mis en contact entre eux où les propriétés calorifique du corps **A** sont connues (corps calorimétrique).

Un calorimètre, représenté sur la figure ci-après, contient un vase calorimétrique où apparaissent la chaleur à mesurer (vase calorimétrique), et une enveloppe protectrice pour minimiser les pertes de chaleur avec l'extérieur :

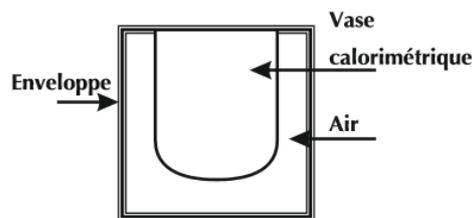


Fig.6. Calorimètre

Il existe plusieurs types de calorimètre comme le calorimètre de BUNSEN, le microcalorimètre, Vase Dewar et le **calorimètre de Berthelot** (à échauffement à eau), etc.

3.2. Vase Dewar

Le vase Dewar (du nom de son inventeur anglais J. Dewar), représenté sur la figure ci-après, est un récipient en verre ou en métal avec deux parois entre lesquelles on a fait le vide, ce qui réduit considérablement les pertes thermiques. En outre, les parois sont argentées afin de réduire les pertes d'énergie par rayonnement.

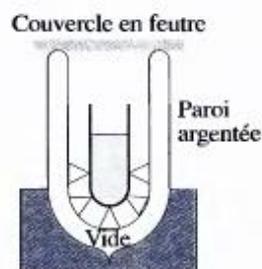


Fig.7. vase Dewar

3.3. Calorimètre de Berthelot

Le **calorimètre de Berthelot**, représenté sur le schéma ci-après, est un système constitué d'un récipient rempli d'eau dont on mesure l'élévation de la température lors de la combustion d'une masse connue d'échantillon :

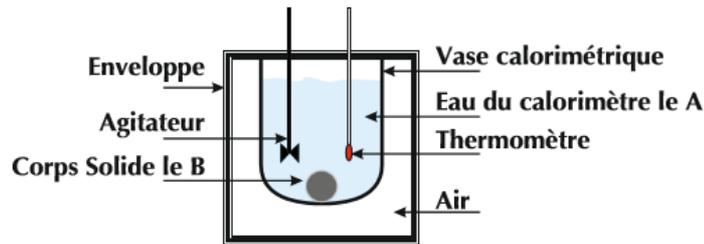


Fig.8. Calorimètre de Berthelot

3.4. Méthode des mélanges

Le système considéré (Fig.6) est un calorimètre et son contenu (exemple de l'eau) à la température initiale T_A . On y ajoute un solide de capacité calorifique massique (chaleur massique) c_B et à la température T_B . Leurs températures tendent à s'égaliser jusqu'à une valeur finale commune dite température d'équilibre T_e . Les corps A et B sont alors en équilibre thermique.

Si $T_B > T_{eau}$ (température du corps solide est supérieure à la température de l'eau du calorimètre) : La chaleur reçue par l'eau du calorimètre + la chaleur reçue par les accessoires du calorimètre + la chaleur cédée par le corps solide = 0

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q_A + Q_{cal} + Q_B = 0$$

$$m_{eau}c_{eau}(T_e - T_A) + C_{cal}(T_e - T_A) + m_Bc_B(T_e - T_B) = 0$$

Avec : C_{cal} représente capacité calorifique du calorimètre. Elle s'exprime en $J.K^{-1}$.

On notera que si les corps en présence sont placés dans un calorimètre, celui-ci verra aussi sa température varier. D'où la nécessaire prise en compte de sa capacité calorifique massique appelée aussi **valeur en eau** ou **équivalent en eau** et généralement exprimée en gramme.

« La valeur en eau d'un calorimètre, notée μ , correspond à la masse d'eau ayant la même capacité calorifique que le calorimètre vide ».

$$C_{cal} = \mu c_{eau}$$

Donc, plus généralement, la quantité de chaleur échangée dans le calorimètre s'écrit :

$$m_{eau}c_{eau}(T_e - T_A) + \mu c_{eau}(T_e - T_A) + m_Bc_B(T_e - T_B) = 0$$

3.5. Choix du corps calorimétrique

Le corps calorimétrique est généralement un liquide, ce qui permet d'accélérer la mise en équilibre du système par agitation ; on utilise le plus souvent Veau car, d'une part,

ce corps est dans la plupart des cas sans action chimique et, d'autre part, sa capacité thermique varie peu avec la température. Pour des mesures de quantité de chaleur aux températures où l'eau ne peut être utilisée, on a recours à d'autres liquides moins volatils ou moins facilement congelables, à condition qu'ils ne modifient pas, par attaque chimique, le corps que l'on y plonge.

Pour des températures très élevées ou très basses, on utilise des solides que l'on choisit pour leur bonne conductivité thermique (aluminium, cuivre, argent, platine). L'équilibre thermique est atteint au bout d'une durée plus longue, mais en revanche la masse du corps calorimétrique est invariable, puisqu'il n'y a pas d'évaporation ; il est alors possible d'étalonner le calorimètre une fois pour toutes.

3.6. Mesures calorimétriques

La mesure calorimétrique est toujours supposée faite dans un calorimètre adiabatique. Lorsqu'on met n corps A_i en contact, la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle :

$$\sum Q_i = 0$$

Avec la mesure calorimétrique on peut déterminer :

- La valeur ou masse en eau du calorimètre,
- la température d'équilibre,
- la capacité calorifique thermique d'un liquide ou solide,
- Calcul de la chaleur de combustion à pression constante Q_p ,
- Calcul de la chaleur de combustion à volume constant Q_v ,
- Chaleurs latente de changement d'état L_{fus} , L_{sol} , L_{vap} ...
- Etc.

4. ÉNERGIE MÉCANIQUE OU TRAVAIL, W

4.1. Définition

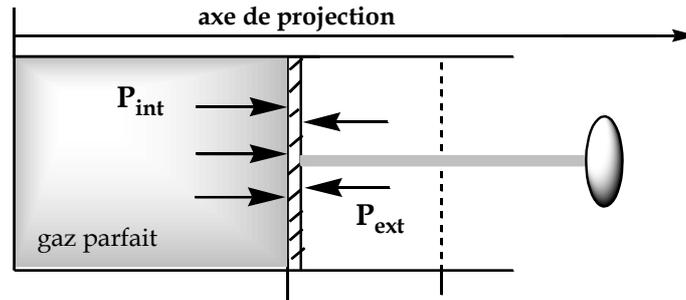
Le travail est, par définition, le produit scalaire du vecteur force par le vecteur déplacement. Le travail élémentaire échangé correspondant à un déplacement élémentaire δl sera noté δW et non dW , de façon à bien indiquer que δW n'est pas égal à la variation élémentaire d'une fonction d'état.

$$\delta W = F \cdot dl$$

Lorsque la force F est colinéaire à dl (F et dl étant des grandeurs algébriques) :

$$\delta W = F dl$$

Considérons **un piston**, représenté sur le schéma ci-après, **infiniment léger** de surface S , se déplaçant sans frottements dans un cylindre contenant n moles d'un gaz parfait :



On suppose que le piston subit un petit déplacement dl , le travail élémentaire échangé δW s'écrit alors :

$$\delta W = F dl$$

La force F s'exerçant sur le piston peut s'exprimer par :

$$F = -P_{ext} S$$

(Le signe moins : car la projection de la force F sur l'axe choisi est négative).

Soit :

$$\delta W = -P_{ext} S dl$$

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

Si $dl > 0$, il y a expansion (détente) du gaz et $dV > 0$; $\delta W < 0$ le système fournit du travail contre P_{ext} .

Si $dl < 0$, il y a compression du gaz et $dV < 0$; $\delta W > 0$ le système reçoit du travail du milieu extérieur.

Si $dl = 0$, le piston est à l'équilibre ; $\delta W = 0$.

Après intégration, le travail échangé W s'écrit alors :

$$W = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} P_{ext} dV$$

Pour une transformation *réversible* on a : $P_{ext} = P_{int} = P_{gaz\ parfait} = P$

Il en résulte que :

$$W = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} P dV$$

- **Transformation isochore** (Volume constant, $dV = 0$) :

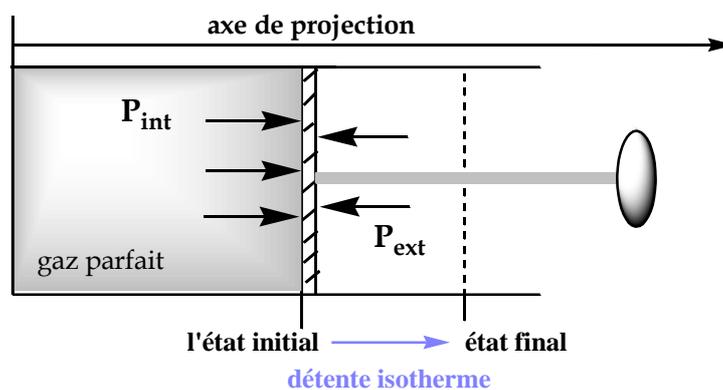
$$W = 0$$

- **Transformation isobare** (Pression constante) :

$$W = -P \int_{V_{initial}}^{V_{final}} dV = -P(V_{final} - V_{initial})$$

4.2. Calcul du travail pour une détente isotherme

Soit n moles d'un gaz parfait, représenté sur le schéma ci-après, enfermé dans un cylindre à l'état initial V_1, P_1, T_1 . Considérons le passage **isotherme** de ce système à un état final défini par V_2, P_2, T_1 .



Cette transformation peut être effectuée de façon réversible ou irréversible :

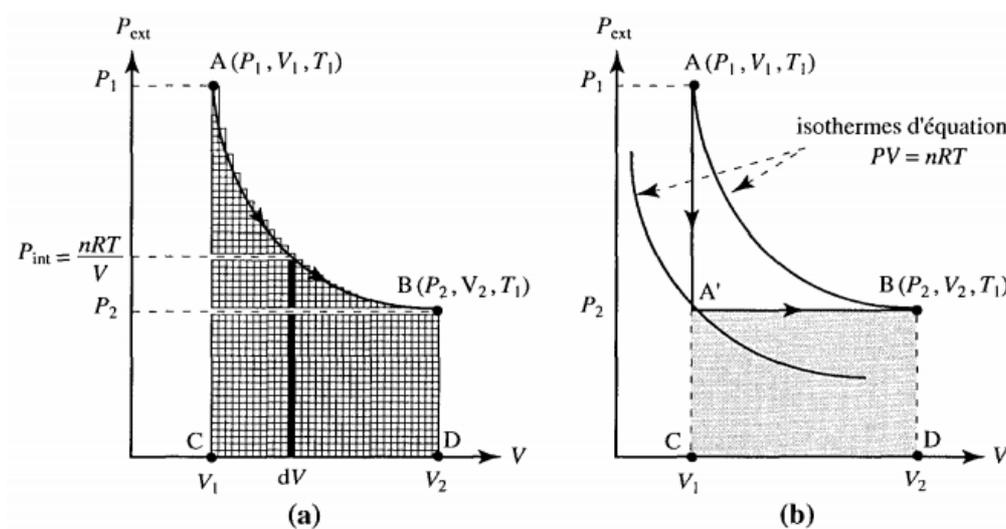


Fig.9. détente réversible (a) et irréversible (b) d'un gaz parfait

4.2.1. Expansion (détente) isotherme réversible

La transformation s'effectue à travers une succession d'étapes. La variation des variables P et V entre deux étapes successives est infinitésimale. Pour une transformation *réversible* on a : $P_{ext} \approx P_{int} = P_{gaz\ parfait} = P$.

Le travail réversible $W_{rév}$ échangé au cours de la transformation est la somme des travaux infinitésimaux $\delta W_{rév}$ échangés au cours des étapes successives. Il s'exprime mathématiquement par l'intégrale suivante :

$$W_{rév}(1 \rightarrow 2) = - \int_{V_1}^{V_2} P_{int} dV \text{ avec } P_{int} = P_{gaz\ parfait} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rév}(1 \rightarrow 2) = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} < 0$$

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ Car la transformation est isotherme, $PV = \text{cte}$.

4.2.2. Expansion (détente) isotherme irréversible

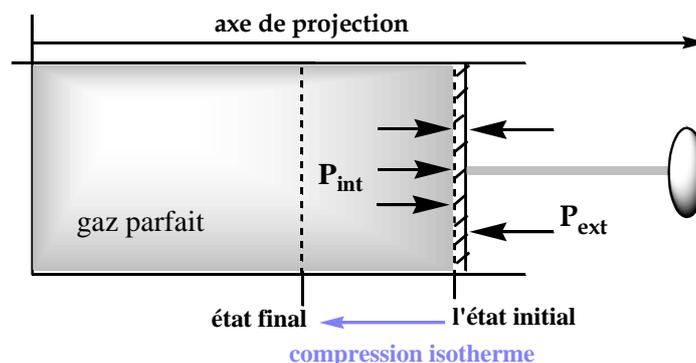
La transformation s'effectue en deux temps. La pression extérieure passe de P_1 à P_2 puis l'expansion du gaz s'effectue de façon irréversible (en une seule étape) contre la pression P_{finale} constante. Le travail irréversible s'exprime mathématiquement par l'intégrale suivante :

$$W_{irrév}(1 \rightarrow 2) = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_{finale} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV$$

$$W_{irrév}(1 \rightarrow 2) = -P_2(V_2 - V_1) < 0$$

4.3. Calcul du travail pour une compression isotherme

La compression isotherme, représenté sur le schéma ci-après, correspond au passage du système de l'état initial (V_2, P_2, T_1) à l'état final (V_1, P_1, T_1) :



Le travail échangé se calcule de la même façon que pour une détente :

$$W_{rév}(2 \rightarrow 1) = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$$

$$W_{irrév}(2 \rightarrow 1) = -P_1(V_1 - V_2) > 0$$

4.4. Exercice d'application (Travail)

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2) :

a) de façon réversible.

b) de façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue :

c) de façon réversible.

d) de façon irréversible.

a) Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme :

$$W_{rév}(1 \rightarrow 2) = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rév}(1 \rightarrow 2) = -(5.1,013.10^5).2.10^{-3} \ln \frac{10}{2} = -1630,4J$$

b) Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme :

$$W_{irrév}(1 \rightarrow 2) = -P_2(V_2 - V_1) \text{ car } P_{finale} = P_2 = Cte$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \text{ Car la transformation est isotherme : } P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 1 \text{ atm}$$

$$W_{irrév}(1 \rightarrow 2) = -1.1.013.10^5.(10 - 2).10^{-3} = -810.4J$$

c) Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme :

$$W_{rév}(2 \rightarrow 1) = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rév}(2 \rightarrow 1) = 1630,4J$$

d) Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme :

$$W_{\text{irr}\acute{e}v}(2 \rightarrow 1) = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{\text{irr}\acute{e}v}(2 \rightarrow 1) = 4052J$$

4.5. Conclusion

En comparant les travaux *réversible* et *irréversible* échangés au cours de l'expansion d'un gaz, on constate que :

- Le travail W dépend du chemin suivi : le travail élémentaire δW échangé n'est donc pas égal à la variation élémentaire dF d'une fonction d'état F .
- $|W_{\text{rév}}| \gg |W_{\text{irr}\acute{e}v}|$: le travail maximal est échangé lors d'une transformation réversible.

Dans le cas spécifique d'une expansion dans le vide : $P_{\text{ext}} = 0$ d'où $W = 0$.

CHAPITRE 3

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ENERGIE INTERNE ET ENTHALPIE

APPLICATION AUX TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES

1. INTRODUCTION

On appelle *principe* une affirmation qui n'est contredite par aucun fait expérimental dans un domaine de validité reconnu et qui permet d'interpréter et d'évaluer les phénomènes réels.

Les principes de la thermodynamique sont les principales lois (principes en fait, car non démontrées) qui régissent la thermodynamique :

- **Premier principe de la thermodynamique** : principe de conservation de l'énergie ; introduction de la fonction énergie interne, **U**.
- **Deuxième principe de la thermodynamique** : principe d'évolution ; création d'entropie, **S**.
- **Troisième principe de la thermodynamique ou principe de Nernst** : l'entropie d'un corps pur est nulle à $T = 0 \text{ K}$.

On parle aussi du **principe zéro** de la thermodynamique et on évoque quelques fois la **théorie d'Onsager** comme le **quatrième principe** de la thermodynamique.

Curieusement, l'énergie est un concept récent. Le mot n'a été introduit qu'en 1807, par T. Young, célèbre pour ses travaux en optique ; il vient du mot grec *énergeia* qui signifie force en action. Il avait déjà été utilisé par W. Leibnitz en 1678, sous la forme d'une quantité qui se conservait dans la chute libre : la somme de la «force vive» (l'énergie cinétique) et de la «force morte» (l'énergie potentielle de pesanteur). De la même façon, le français L. de Lagrange le prend en compte implicitement dans les célèbres équations du mouvement qui portent son nom, «les équations de Lagrange», ainsi que l'Irlandais W. Hamilton dans «les équations canoniques».

Jusqu'en 1850, il n'existe pratiquement aucun lien entre ce point de vue purement mécaniste et celui de chimistes qui manipulent des quantités de chaleur dans les réactions chimiques. Sous l'action de J. Rankine, J. Joule et B. Thompson (futur Comte

de Rumford), l'hypothèse initiale de S. Camot, selon laquelle «la chaleur se conserverait», est abandonnée et l'existence d'un lien entre le travail et la chaleur est admise. C'est alors qu'apparaissent pratiquement en même temps, dans cette période de l'ère industrielle naissante, deux concepts nouveaux, l'énergie totale et l'entropie. En somme, on peut dire que l'histoire du concept d'énergie est celle de la recherche, consciente ou inconsciente, d'une grandeur associée à tout système qui soit conservative, c'est-à-dire qui ne se crée ni se perd mais seulement se transforme.

2. CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

Le *premier principe de la thermodynamique*, encore appelé **principe de conservation de l'énergie** peut s'exprimer de plusieurs façons. En effet toutes ses formulations, faites selon le système et la transformation considérés, sont équivalentes et sont liées au **caractère conservatif de l'énergie**. Un premier énoncé est le suivant :

L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer.

Les différentes formes d'énergie telles que l'énergie thermique (chaleur), l'énergie électrique, l'énergie mécanique, l'énergie chimique, l'énergie rayonnante, l'énergie nucléaire, etc. peuvent se convertir l'une en l'autre.

Il existe une équivalence entre les différentes formes d'énergie.

3. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le caractère non destructif de l'énergie et l'équivalence entre les différentes formes d'énergie nous permet de formuler le premier principe de la thermodynamique, par rapport à :

- *L'univers : L'énergie de l'univers est constante.*
- *Un système isolé : L'énergie d'un système isolé est constante.*

Cette affirmation n'exclut bien sûr pas une transformation à l'intérieur du système isolé (ex. : bombe calorimétrique).

- *Un système non-isolé : l'énergie d'un système non isolé peut varier par échange avec le milieu extérieur. La quantité d'énergie échangée (transformée) est la*

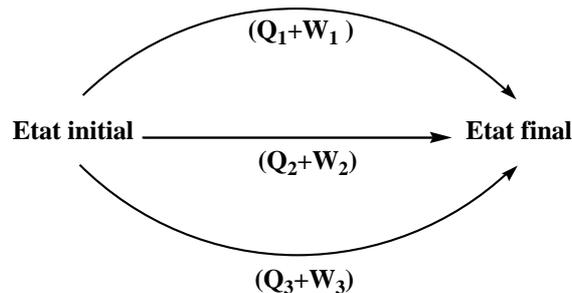
même mais de signe opposé suivant que l'on se réfère au système ou au milieu extérieur.

Si l'on considère que l'échange se fait **seulement** sous forme de **chaleur (Q)** et de **travail mécanique (W)**, l'**énergie totale** échangée au cours de la **transformation** d'un système, d'un état initial (**EI**) à un état final (**EF**), sera égale à leur somme algébrique (**Q + W**).

*L'énergie totale (Q+W) échangée par un système au cours de son passage d'un état initial à un état final est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée :
 ⇒ A cette énergie (Q+W) est associée la variation d'une FONCTION D'ETAT.*

4. ÉNERGIE INTERNE

Considérons la transformation d'un système fermé d'un état initial (**EI**) à un état final (**EF**) en suivant plusieurs chemins différents :



D'après le premier principe, qui affirme que la variation de la quantité d'énergie totale (**Q + W**) est la même quel que soit le chemin suivi, nous pouvons écrire :

$$(Q_1 + W_1) = (Q_2 + W_2) = (Q_3 + W_3) = \text{Cte} = \left| Q + W \right|_{EI}^{EF}$$

On remarquera que la notation $\left| Q + W \right|_{EI}^{EF}$ correspond à la quantité totale d'énergie thermique et de travail échangés par le système entre l'état initial **EI** et l'état final **EF**. Il ne s'agit pas d'une valeur absolue.

A la somme (Q + W) correspond la variation d'une fonction d'état appelée énergie interne et notée U. C'est une fonction extensive.

Pour une transformation finie, on écrit donc :

$$\Delta U = U_{(EF)} - U_{(EI)} = \left| Q + W \right|_{EI}^{EF}$$

Cette définition de l'énergie interne nous permet de reformuler le premier principe d'une façon générale :

Il existe une fonction d'état appelée énergie interne, U . La variation ΔU de cette énergie au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

Pour indiquer le caractère de *fonction d'état* de U nous écrirons, pour une variation infinitésimale :

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

dU est une différentielle totale exacte et a une signification mathématique. Par contre, δQ et δW ne sont pas des différentielles totales exactes. Il s'agit uniquement de grandeurs physiques représentant respectivement les échanges élémentaires de travail et de chaleur mis en jeu lorsque U varie de la quantité élémentaire dU .

4.1. Signification physique de l'énergie interne U

Lorsqu'un corps est amené totalement au repos d'un point de vue macroscopique, son énergie n'est pas nulle pour autant puisque les particules microscopiques qui le constituent continuent à s'agiter et à interagir entre elles. Cette énergie qui subsiste quand le corps est globalement au repos est appelée énergie interne.

L'énergie interne U caractérise le contenu énergétique de la matière. Elle est égale à la somme de toutes les énergies que possèdent les constituants de la matière : noyau, électron, atome, molécule. Il s'agit essentiellement des énergies cinétiques liées aux mouvements des particules (translation, vibration, rotation) et des énergies potentielles liées aux interactions entre ces particules : attractions ou répulsions entre les électrons et le noyau, entre les ions, interactions dipôle-dipôle ou dipôle-ion, etc.

En pratique, il est impossible de déterminer directement la somme de toutes ces énergies. La valeur exacte de l'énergie interne d'un système n'est donc pas connue. Mais la thermodynamique ne s'occupe pas de la détermination de l'énergie interne, elle s'intéresse à la **variation** de cette énergie au **cours d'une transformation**. Cette variation peut être mesurée par les échanges de **chaleur** et/ou de **travail** mis en jeu.

4.2. Énergie interne d'un gaz parfait (1^{ère} loi de Joule)

On peut parfaitement définir l'état d'un gaz parfait en fixant deux des trois variables d'état P , T et V :

$$U_A = U(T_A, P_A) = U(T_A, V_A) = U(P_A, V_A)$$

Les variables adaptées à l'énergie interne U sont T et V . U étant une fonction d'état, sa différentielle s'écrit :

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

Au cours d'une expérience relative à l'expansion d'un gaz contre le vide, représenté sur le schéma ci-après, James Joule a montré (1834) que l'énergie interne d'un gaz parfait était indépendante de son volume à toute température :

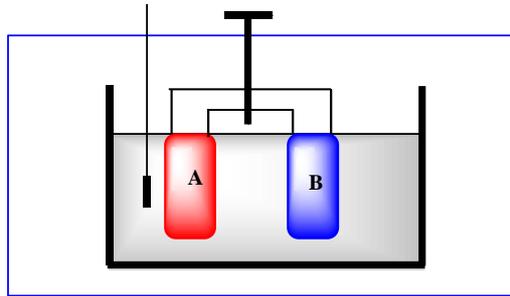


Fig.10. expérience de joule

Un récipient formé de deux parties A et B que l'on peut mettre en communication par un robinet est plongé dans un calorimètre rempli d'eau (rappelons que le calorimètre est entouré d'une enceinte adiabatique interdisant tout échange de chaleur avec le milieu extérieur).

Au début de l'expérience, A est rempli du gaz à étudier, B est vide, le robinet est fermé. On note la température de l'eau du calorimètre. On ouvre le robinet, le gaz se répand dans B et les pressions s'équilibrent en A et B. On observe que la température de l'eau du calorimètre n'a pas changé $\Delta T = 0$. D'où :

$$T = \text{Cte} \Rightarrow Q = 0$$

$$W = 0 \quad (\text{détente contre le vide, } P_{\text{ext}} = 0)$$

$$\text{Il vient : } \Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = 0 \Rightarrow U_{\text{gaz}} = \text{Cte} \neq f(V)$$

En conclusion, l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de la température :

$$T = \text{Cte} \Rightarrow \Delta U_{\text{gaz}} = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT = n C_{Vm} dT$$

$$\Delta U = \int C_V dT = \int n C_{Vm} dT = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T$$

Conclusion : quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T. \text{ C'est la première loi de Joule.}$$

La capacité thermique à volume constant d'un corps est la grandeur suivante définie à partir de son énergie interne U , c'est-à-dire son énergie totale lorsqu'il est macroscopiquement au repos et soumis à aucune action extérieure :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = n C_{Vm}$$

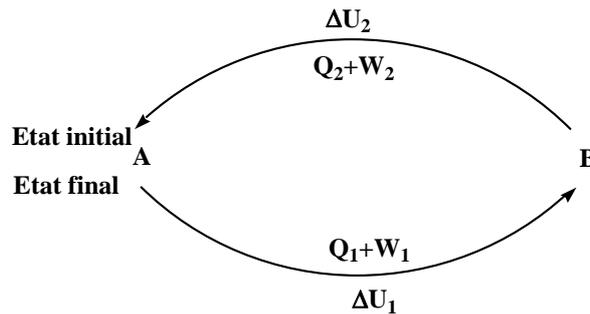
T étant la température du système et V son volume.

Dans le cas d'un gaz suffisamment dilué, on trouve bien des valeurs de C_V proches de $3nR/2$ si le gaz est monoatomique et $5nR/2$, à température ambiante, si le gaz est diatomique.

5. APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES (GAZ PARFAITS)

5.1. Transformation cyclique

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



$$\Delta U = U_A - U_A = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$\Rightarrow (Q_1 + W_1) = -(Q_2 + W_2)$$

5.2. Transformation isotherme

D'après la première loi de Joule : quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :

$$\Delta U = Q + W = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T = 0 \quad \text{car } \Delta T = 0 (T = \text{cte})$$

$$\Rightarrow Q = -W$$

Pour une évolution réversible entre deux états 1 et 2 :

$$Q = -W_{\text{rév}} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

5.3. Transformation isochore

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

$$dU = \delta Q_V + \delta W$$

$$\delta W = -P_{ext} dV = 0 \quad (\text{car } dV = 0)$$

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q_V$$

$$\Delta U = Q_V = C_V \Delta T = n C_{V,m} \Delta T$$

Dans ce cas, l'énergie thermique Q échangée à volume constant ne dépend que de l'état final et l'état initial du système étudié parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état U .

5.4. Transformation isobare : l'enthalpie, fonction d'état

La plupart des transformations sont effectuées à pression constante et le plus souvent sous la pression atmosphérique. Le système peut alors échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta Q_P + \delta W$$

Avec : δQ_P = chaleur échangée à P constante

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P dV \quad (\text{puisque } P = P_{ext} = P_{atmosphérique})$$

$$dU = \delta Q_P - P dV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = Q_P - P \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P V_2 + P V_1$$

$$Q_P = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

$$Q_P = \Delta(U + P V)$$

La quantité de chaleur échangée sous pression constante est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction, définie par :

$$H = U + P V$$

Cette nouvelle fonction, appelée **enthalpie**, est une **fonction d'état** puisqu'elle est définie par des variables qui ne dépendent que de l'état du système (U , P et V). L'enthalpie H est une fonction extensive. Nous pouvons alors écrire pour une transformation élémentaire :

$$\begin{aligned}\delta Q_p &= dH = dU + d(PV) \\ &= dU + PdV \quad \text{Car } VdP = 0 \text{ (P = cte)}\end{aligned}$$

Et pour une transformation finie :

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Cette relation est générale et peut donc être appliquée aux transformations réversibles comme aux transformations irréversibles.

- **Deuxième loi de Joule :**

On peut parfaitement définir l'état d'un gaz parfait en fixant deux des trois variables d'état P , T et V :

$$- H_A = H(T_A, P_A) = H(T_A, V_A) = H(P_A, V_A)$$

Les variables adaptées à l'enthalpie H sont T et p . U étant une fonction d'état, sa différentielle s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

A température constante la variation de l'enthalpie d'un gaz parfait est nulle. Par conséquent, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, est indépendante de P et de V . D'où :

$$\begin{aligned}dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT = n C_{pm} dT \\ \Delta H &= \int C_p dT = \int n C_{pm} dT = C_p \Delta T = n C_{pm} \Delta T\end{aligned}$$

Conclusion : quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :
 $\Delta H = C_p \Delta T = n C_{pm} \Delta T$. C'est la seconde loi de Joule.

Ainsi, en calculant la variation d'enthalpie, on peut en déduire la chaleur reçue Q_p à pression constante et la capacité thermique correspondante :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = n C_{pm}$$

T étant la température du système et V son volume.

5.5. Relation entre ΔH et ΔU pour un gaz parfait

D'après la première loi de Joule :

$$\Delta U = C_v \Delta T = n C_{vm} \Delta T$$

D'après la seconde loi de Joule :

$$\Delta H = C_P \Delta T = n C_{Pm} \Delta T$$

Soit :

$$\frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{C_P \Delta T}{C_V \Delta T} = \frac{n C_{Pm} \Delta T}{n C_{Vm} \Delta T} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \gamma$$

5.6.Relation de Mayer

Au cours d'une transformation élémentaire subie par un gaz parfait :

$$dH = dU + PdV \quad \text{et} \quad PdV = nRdT$$

D'où :

$$dH = dU + nRdT$$

$$\Rightarrow n C_{Pm} \Delta T = n C_{Vm} dT + n R dT$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_{Pm} - C_{Vm} &= R && \text{en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{ou } C_P - C_V &= n R && \text{en } J \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

Ce coefficient supérieur à 1 est défini par :

$$\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \frac{C_P}{C_V}$$

Il en résulte que :

(1) pour un gaz monoatomique : $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$

(2) pour un gaz diatomique à molécules rigides : $\gamma = \frac{7}{5} \approx 1,4$

(3) pour un gaz diatomique à molécules non rigides : $\gamma = \frac{9}{7} \approx 1,28$

En résolvant ce système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} C_{Pm} - C_{Vm} = R \\ \gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} \end{cases}$$

On obtient les expressions à connaître :

$$C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou :

$$C_P = \frac{n \gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_V = \frac{n R}{\gamma - 1} \quad \text{en } J \cdot K^{-1}$$

5.7. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait (loi de Laplace)

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

$$dU = \delta Q^{\text{éch}} + \delta W_{ad} = -P_{ext} dV$$

Et

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

$$\Rightarrow dH = (P - P_{ext})dV + VdP$$

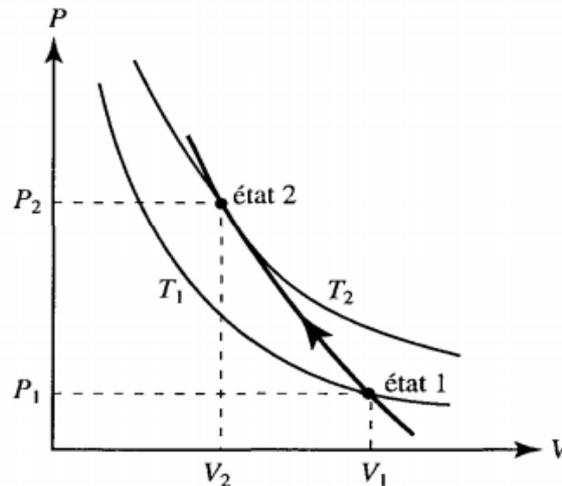


Fig.11. transformation adiabatique d'un gaz

La transformation est mécaniquement réversible, à chaque instant la pression du système équilibre la pression extérieure : $P = P_{ext}$. Ainsi :

$$dU = -PdV$$

$$dH = VdP$$

Le gaz est parfait, il obéit aux deux lois de Joule :

$$dU = -PdV = C_v dT$$

$$dH = VdP = C_p dT$$

Le rapport de ces deux équations donne :

$$\gamma = \frac{VdP}{-PdV}$$

Si γ est supposé constant et indépendant de la température T , on obtient :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = d(\ln P + \gamma \ln V) = 0$$

Ce qui s'intègre en :

$$\ln P + \gamma \ln V = cte$$

D'où la **loi de Laplace** à appliquer en vérifiant les trois hypothèses :

$$PV^\gamma = cte$$

L'utilisation de la loi des gaz parfaits conduit aux équations de couplage pour les couples (T, V) et (T, P) :

$$T V^{\gamma-1} = cte \quad \text{et} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

Attention, cette relation n'est valable que pour la **transformation adiabatique réversible** d'un gaz parfait.

5.8. Représentation graphique des transformations des gaz parfaits sur un diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron, ou diagramme PV, est une représentation où on indique la pression d'un système thermodynamique en fonction de son volume pour suivre l'évolution d'une transformation. Il n'est possible de tracer un tel diagramme que lorsque la pression est définie dans le système. Sur le diagramme de Clapeyron, représenté ci-après, on essaye de représenter les différentes transformations subies par un gaz parfait :

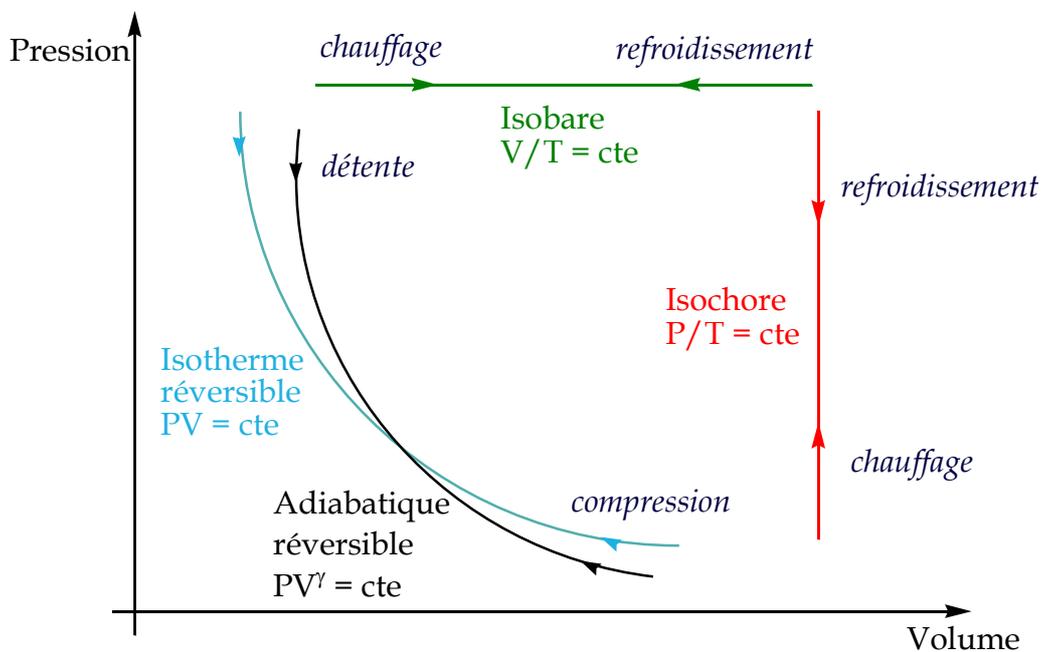


Fig.12. diagramme de Clapeyron

CHAPITRE 4

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ENTROPIE

1. INTRODUCTION :

Le Second Principe (appelé en France Principe de S. Carnot) est né, au début de l'ère industrielle entre 1810 et 1860 des réflexions menées sur le fonctionnement des machines thermiques. En fait, outre S. Carnot, il convient de citer les travaux de R. Clausius, G.A. Hirn et W. Thomson anobli en Lord Kelvin.

L'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le Premier Principe ne se produisent pas, par exemple,

- L'énergie thermique se transfère spontanément du corps chaud vers le corps froid.
- lors du freinage d'une voiture la température des freins s'élèvent ; de l'énergie cinétique a été transférée sous forme thermique au système de freinage. Inversement, il n'est pas possible de mettre en marche une voiture en prenant de l'énergie thermique aux freins.
- un système subissant des évolutions cycliques ne peut transformer de la chaleur en travail (moteur thermique) s'il ne peut être en contact avec au moins deux milieux extérieurs à températures différentes
- etc.

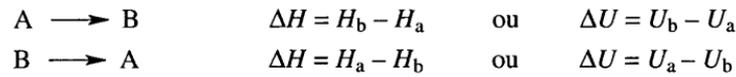
Et qu'il est donc nécessaire d'introduire un Second Principe.

2. ÉVOLUTION SPONTANÉE ET NON SPONTANÉE

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie d'après lequel l'énergie ne peut être ni créée ni détruite mais peut seulement se transformer en différentes formes. Le premier principe nous permet également de prévoir la quantité d'énergie échangée par un système avec le milieu extérieur (voir chapitre 3). Ainsi nous avons relié les échanges calorifiques observés au cours d'une

réaction chimique aux variations des deux fonctions d'état, **énergie interne (U)** et **enthalpie (H)**.

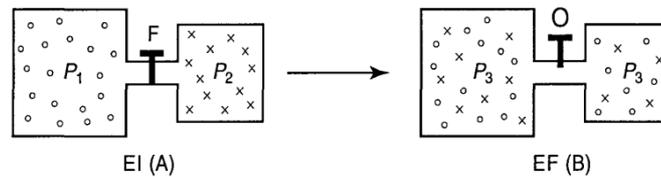
Enfin, le **premier principe** seul permet d'affirmer qu'entre deux états A et B les transformations:



Sont possibles. Or l'expérience montre que lorsqu'une transformation est *spontanée*, *la transformation inverse ne se produit pas spontanément* ; elle ne peut être éventuellement réalisée que par apport d'énergie du milieu extérieur (*intervention extérieure*).

Exemple 01 :

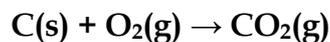
Lorsque l'on met en communication deux récipients contenant chacun un gaz différent, le mélange des deux gaz est **spontané**.



D'après le premier principe, la transformation $B \rightarrow A$ est possible. Mais en réalité on n'observe jamais la séparation de ces deux gaz sans *intervention extérieure*.

Exemple 02 :

Il en est de même pour les systèmes chimiques. Un mélange carbone-oxygène **conduit spontanément** au dioxyde de carbone à 100°C :



La réaction inverse, bien qu'elle soit concevable d'après le premier principe, n'est jamais **spontanée** sans *intervention extérieure*.

On peut généraliser ces constatations sans prolonger la liste des exemples :

Les transformations spontanées (ou naturelles) ne sont pas renversables dans les conditions où elles se produisent.

C'est-à-dire qu'un système isolé évolue toujours vers un même état final. L'évolution du système vers l'état final est une évolution spontanée : elle se déroule sans intervention extérieure.

3. NOTION D'ENTROPIE

Il existe un deuxième facteur qui détermine le *caractère spontané ou non* d'une évolution : *l'état de désordre du système*, avant et après la transformation.

Considérons par exemple la sublimation spontanée du dioxyde de carbone à température ambiante :



Malgré le facteur énergétique défavorable ($\Delta_{\text{sub}}\text{H}^\circ \gg 0$: transformation endothermique), la sublimation de CO_2 est *spontanée*. En effet, cette transformation est accompagnée d'une augmentation du *désordre* du système. Dans le solide, les molécules de CO_2 sont rangées dans un réseau moléculaire organisé. Or la distribution des molécules de CO_2 en phase gazeuse est complètement irrégulière : l'état final du système est plus désordonné que l'état initial. Le facteur de désordre prédomine donc vis-à-vis du facteur énergétique.

La quantité de désordre d'un système telle qu'on vient de la définir peut être quantifiée par une grandeur thermodynamique appelée « Entropie ».

4. DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENTROPIE, FONCTION D'ÉTAT

Le deuxième principe de la thermodynamique introduit en 1854 par Clausius (physicien allemand) traduit l'effet du facteur de *désordre* pour une *transformation spontanée*. Ce principe affirme que tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée *entropie* et notée S . Cette fonction est définie de la façon suivante :

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + milieu extérieur) ne peut que croître. Sa variation est nulle pour une transformation réversible et positive pour une transformation irréversible.

Cette triple affirmation se traduit par l'inégalité :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

$\Delta S_{univ} = 0$ pour une transformation réversible.
 $\Delta S_{univ} > 0$ pour une transformation irréversible.

Soit :

$$dS_{sys} = dS_i + dS_e \geq 0$$

Avec :

dS_i : Variation d'entropie liée aux modifications internes au système (= création d'entropie). $dS_i = 0$: Pour une transformation réversible.

$dS_i > 0$: Pour une transformation irréversible.

dS_e : Variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur :

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

Où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système à la température T .

Pour une transformation finie :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_i + \Delta S_e \geq 0$$

S étant une fonction d'état, la variation d'entropie du système est toujours la même pour les mêmes EI et EF d'un système au cours d'une transformation, quel que soit la façon d'effectuer cette transformation. La variation d'entropie d'un système peut donc être calculée en considérant un chemin d'évolution fictif ayant les mêmes états initial et final :

Quelle que soit la transformation, sauf exception* :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

* transformation adiabatique irréversible

Du point de vue microscopique, le désordre moléculaire d'un système et de son environnement reste constant si la transformation est réversible et qu'il augmente si la transformation est irréversible. La notion d'entropie et de chaos moléculaire peut être déduite à partir de deux autres énoncés du deuxième principe :

Enoncé de Clausius : La chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

Enoncé de Kelvin : Il est impossible d'extraire de la chaleur d'une substance et de la convertir intégralement en travail.

5. CALCUL DE VARIATION D'ENTROPIE (CAS D'UN GAZ PARFAIT)

5.1. Transformation isotherme réversible

La détente (expansion) isotherme réversible d'un gaz parfait constitue un exemple illustratif simple. Sachant que $\Delta U = f(T)$ (d'après la loi de Joule) :

$$\Delta U = Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T = 0 \quad \text{car } \Delta T = 0 (T = \text{cte})$$

$$\Rightarrow Q_{\text{rév}} = -W_{\text{rév}}$$

Pour une évolution réversible entre deux états 1 et 2 :

$$Q_{\text{rév}} = -W_{\text{rév}} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

La variation d'entropie du système qui accompagne l'expansion du gaz s'écrit donc :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_e \quad \text{car } \Delta S_i = 0$$

La transformation étant réversible, le travail fourni par le système sera égal au travail reçu par le milieu extérieur. Par conséquent la chaleur reçue par le système est égale à la chaleur cédée par le milieu extérieur :

$$Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{sys}} = -Q_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

D'où :

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{-Q_{\text{rév}}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Et :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

L'augmentation de l'entropie du système est égale à la diminution de l'entropie du milieu extérieur, par conséquent l'entropie de l'univers reste constante. *Il y a conservation de l'entropie de l'univers au cours d'une transformation réversible.*

5.2. Transformation isotherme irréversible

Considérons cette fois-ci la détente isotherme et irréversible d'un gaz parfait. *La variation d'entropie du système au cours de cette transformation irréversible sera la même que celle de la transformation réversible évoluant du même état initial au même état final :*

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Puisque la transformation est isotherme, on a aussi :

$$\Rightarrow Q_{\text{irrév}} = -W_{\text{irrév}}(1 \rightarrow 2) = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Et donc pour le milieu extérieur :

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{-Q_{\text{irrév}}}{T} = -\frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} < 0$$

Sachant que $|W_{\text{rév}}| \gg |W_{\text{irrév}}|$ et $Q_{\text{rév}} > Q_{\text{irrév}}$:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} = \Delta S_i > 0$$

On retrouve donc l'affirmation du second principe selon lequel il y a création d'entropie pour une transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

Cet exemple montre qu'il n'y a pas conservation de l'entropie au cours d'une transformation irréversible (ou spontanée). Il y a une création d'entropie notée ΔS_i :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_i + \Delta S_e$$

$$\Delta S_i = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_e$$

Et :

$$\delta S_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_e = \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} = \frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T}$$

D'où :

$$\Delta S_i = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} > 0$$

5.3. Transformation isochore

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

$$dU = \delta Q_V + \delta W$$

$$\delta W = -P_{ext} dV = 0 \quad (\text{car } dV = 0)$$

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q_V = n C_{Vm} dT$$

Pour une évolution réversible entre deux états 1 et 2, la variation d'entropie du système s'écrit donc :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{Vm} dT}{T} = n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

5.4. Transformation isobare

D'après le premier principe, une variation élémentaire dH de H s'écrit :

$$dH = \delta Q_P = n C_{Pm} dT$$

Pour une évolution réversible entre deux états 1 et 2, la variation d'entropie du système s'écrit donc :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{Pm} dT}{T} = n C_{Pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

5.5. Transformation adiabatique réversible :

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

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} = 0 \quad \text{car } \Delta S_i = 0$$

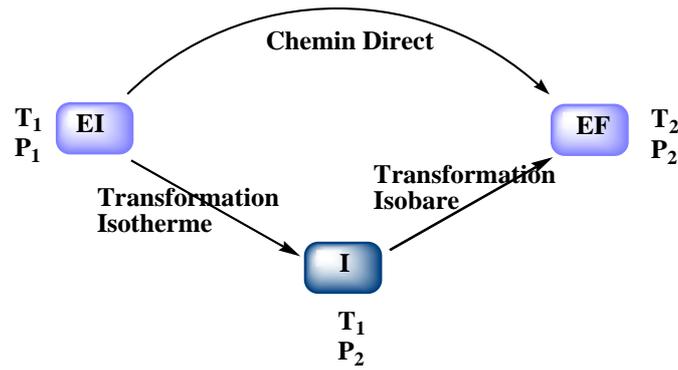
5.6. Transformation adiabatique irréversible :

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

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_i + \Delta S_e \geq 0$$

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} = 0 \quad \text{mais } \Delta S_i > 0 \quad (\text{transformation irréversible})$$

D'où on est en désaccord avec le principe de l'état initial et l'état final, parce que normalement ΔS (réversible) = ΔS (irréversible). C'est pourquoi le calcul de ΔS dans le cas de la transformation adiabatique irréversible se fait par les chemins intermédiaires et non pas par le chemin directe :



$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{isotherme}} + \Delta S_{\text{isobare}}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_{Pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + n C_{Pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Remarque :

$$\Delta S_{\text{isotherme}} + \Delta S_{\text{isobare}} = \Delta S_{\text{isotherme}} + \Delta S_{\text{isochore}} = \Delta S_{\text{isochore}} + \Delta S_{\text{isobare}}$$

5.7. Transformation cyclique

Pour une transformation cyclique, nous avons $\Delta S_{\text{sys}} = 0$ (S est fonction d'état) il en résulte que :

$$\Delta S_{\text{sys}} = 0 \geq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_e}{T} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_e}{T} \leq 0 \quad \text{Relation de Clausius}$$

6. VARIATION D'ENTROPIE D'UN CORPS PUR

6.1. Variation d'entropie avec la température

Considérons l'augmentation de température d'un corps pur de $[T_1 \text{ à } T_2]$ sans changement d'état. Si cette transformation s'effectue à pression constante, la chaleur élémentaire δQ_P fournit au système pour une variation dT vaut :

$$dH = \delta Q_P = n C_{Pm} dT$$

Pour déterminer la variation d'entropie, considérons un chemin d'évolution réversible, Si C_{Pm} est constante dans l'intervalle $[T_1 \text{ à } T_2]$, il vient :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{Pm} dT}{T} = n C_{Pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si cette transformation s'effectue à pression constante, la chaleur élémentaire δQ_V fournit au système pour une variation dT vaut :

$$\delta Q_V = n C_{Vm} dT$$

Pour déterminer la variation d'entropie, considérons un chemin d'évolution réversible, Si C_{Vm} est constante dans l'intervalle $[T_1 \text{ à } T_2]$, il vient :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{Vm} dT}{T} = n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

6.2. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état

Un changement d'état physique (ou de phase) d'un corps pur est une transformation renversible qui s'effectue à température constante sous pression constante. Au cours de cette transformation, la chaleur échangée avec le milieu extérieur à la température T_{ce} par mole de corps pur est appelée chaleur latente de changement d'état et notée L ou encore enthalpie de changement d'état, ΔH_{ce} .

La variation d'entropie qui accompagne un changement d'état s'écrit donc :

$$\Delta S_{ce} = \int \frac{\delta Q_{ce}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{ce} = \frac{Q_{ce}}{T} = \frac{\Delta H_{ce}}{T} = \frac{n L_{ce}}{T}$$

La variation d'entropie peut être positive ou négative suivant le changement effectué :

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{n L_{fus}}{T_{fus}} > 0 ; \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{n L_{vap}}{T_{vap}} > 0 ; \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}} = \frac{n L_{sub}}{T_{sub}} > 0$$

Dans ces trois cas, une augmentation de désordre accompagne le changement d'état. Par contre la condensation d'un gaz ou la solidification d'un liquide amène le système vers un état plus ordonné et la variation d'entropie est alors négative :

6.3. Calcul de la variation d'entropie lors d'un chauffage d'un corps pur

Soit n moles d'un corps pur à l'état solide à la température T_1 . Ce corps reçoit une quantité de chaleur Q le conduisant à l'état gazeux à la température T_2 comme le montre la figure suivante :

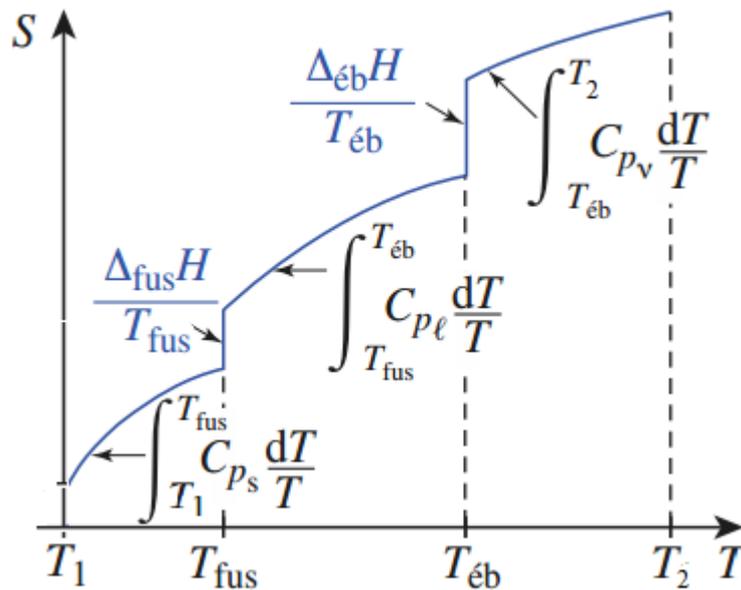


Fig.13. variation d'entropie lors d'un chauffage d'un corps pur

La variation d'entropie du système s'écrit donc :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} n C_{Pm \text{ solide}} \frac{dT}{T} + n \frac{L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} n C_{Pm \text{ liquide}} \frac{dT}{T} + n \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} n C_{Pm \text{ gaz}} \frac{dT}{T}$$

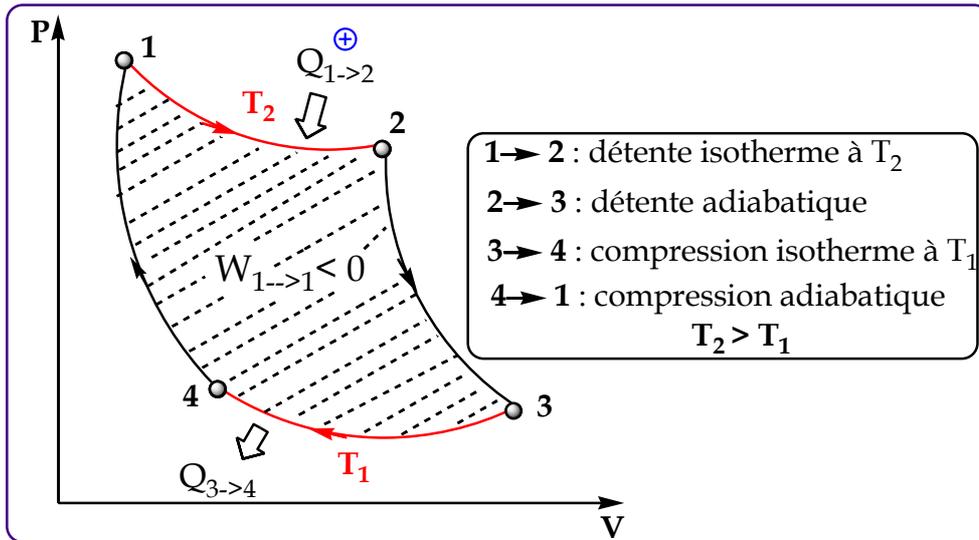
7. LE THEOREME DE CARNOT ET LA CONVERSION DE L'ENERGIE

L'application du second principe à une machine thermique réversible idéale montre que le rendement d'un moteur (convertissant de la chaleur en travail mécanique) est toujours inférieur à 100%. Dans les moteurs thermiques réels, exemple les moteurs des voitures automobiles, les frottements et les turbulences ne sont jamais tout à fait absents. D'où le caractère irréversible des processus qui se déroulent dans ces engins et des rendements encore plus bas.

Cette propriétés des moteurs thermiques fut découverte par **Sadi Carnot** en 1824 et appelée *théorème de Carnot*.

7.1. Cycle de Carnot

La démonstration du théorème de Carnot est basée sur la considération d'un moteur thermique réversible appelé **moteur de Carnot** ou **cycle de Carnot**. Ce cycle consiste en une suite de 4 processus **réversibles** illustrés dans la figure suivante :



$$\begin{aligned}
 \Delta U_{1 \rightarrow 2} &= Q_{1 \rightarrow 2}^{\oplus} + W_{1 \rightarrow 2}^{\ominus} \\
 \Delta U_{2 \rightarrow 3} &= Q_{2 \rightarrow 3}^{\oplus} + W_{2 \rightarrow 3}^{\ominus} \\
 \Delta U_{3 \rightarrow 4} &= Q_{3 \rightarrow 4}^{\ominus} + W_{3 \rightarrow 4}^{\oplus} \\
 \Delta U_{4 \rightarrow 1} &= Q_{4 \rightarrow 1}^{\oplus} + W_{4 \rightarrow 1}^{\oplus} \\
 &= 0 \\
 &= W_{1 \rightarrow 1} < 0
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow W_{1 \rightarrow 1} = -Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{3 \rightarrow 4}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 1} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$$

$$\frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_2} + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T_1} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{Q_{3 \rightarrow 4}} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Rendement:

$$\eta = \frac{|W_{1 \rightarrow 1}|}{|Q_{1 \rightarrow 2}|} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 0$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}} \quad \frac{T_2}{T_1} \nearrow \Rightarrow \eta \nearrow$$

L'efficacité d'un moteur ditherme est maximale lorsque le cycle est décrit de façon réversible ; l'efficacité maximale ou efficacité de Carnot ne dépend que des températures des sources T_1 et T_2 et par la relation :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{est toujours inférieur à 1}$$

7.2. Conséquence du théorème de Carnot

Le rendement du cycle de Carnot est indépendant de la substance constituant le système. Le calcul est basé uniquement sur le fait que le cycle est constitué de 2 isothermes et 2 adiabatiques :

⇒ η Ne peut être augmenté en changeant la substance de travail.

Carnot a montré également qu'aucune machine thermique, opérant de façon cyclique entre deux réservoirs de température, n'a un rendement supérieur à celui du cycle de Carnot. Les moteurs réels ont des rendements inférieurs à ceux des cycles de Carnot à cause des frottements et des turbulences.

Pour augmenter le rendement des machines thermiques il faut rendre le rapport $\frac{T_2}{T_1}$ aussi grand que possible :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}}$$

8. INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

Un système est dans un état macroscopique donné et est défini par un petit nombre de paramètres. Cet état masque la complexité microscopique.

Pour une substance donnée, les particules constituantes sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux :

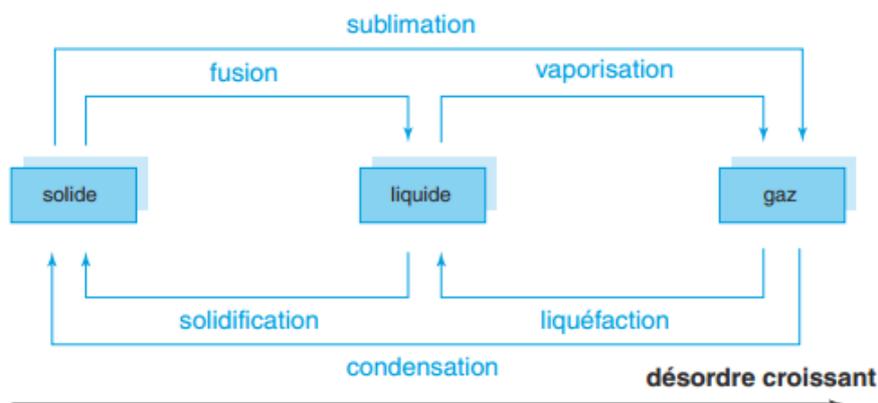


Fig.15. état physique de la matière et désordre.

Un très grand nombre d'états microscopiques conduisant à une même observation macroscopique, on peut limiter la description microscopique d'un système dans l'état macroscopique ε au « simple » décompte du nombre $\Omega(\varepsilon)$ des états microscopiques qui peuvent lui être associés. Plus ce nombre d'états est élevé et plus le système est désordonné. L'interprétation statistique de l'entropie est fournie par la **formule de Boltzmann** pour un système isolé :

$$S = k \ln \Omega$$

Ω : désigne le nombre d'états microscopiques compatibles avec l'état macroscopique d'équilibre du système et k est la constante de Boltzmann :

$$k = 1,38 * 10^{-23} JK^{-1}$$

L'entropie est une *mesure du désordre* du système, de son état de désorganisation. On comprend qu'il s'agit d'une fonction croissante de la température.

9. TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE : ENTROPIE ABSOLUE

9.1. Énoncé du troisième principe

L'énergie interne et l'enthalpie sont définies à une constante additive près à cause du terme d'énergie potentielle d'interaction. Nous n'avons calculé que des variations de ces grandeurs, la constante disparaissant dans le calcul de la différence. L'entropie est-elle, elle aussi, définie à une constante additive près ?

Nous n'avons jusqu'ici calculé que des variations d'entropie, mais les tables thermodynamiques donnent des valeurs d'entropie des corps purs dans un état donné, ce qui suppose une valeur commune de référence pour l'entropie.

Le **crystal parfait** à la température de **0 K** correspond au cas d'un **seul microétat** $\Omega = 1$: toutes les molécules sont « figées » dans leur état fondamental et l'ordre est maximal. L'entropie de ce système est donc :

$$S = k \ln \Omega = 0$$

Ce résultat constitue le *troisième principe* de la thermodynamique (ou *principe de limite thermique de Nernst*) qui affirme que l'entropie tend vers la même valeur pour tous les systèmes, quels qu'ils soient, lorsque la température tend vers zéro :

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers zéro lorsque la température thermodynamique T tend vers le zéro absolu.

Le troisième principe permet d'affirmer qu'une valeur d'entropie est absolue : il n'existe pas de constante additive arbitraire.

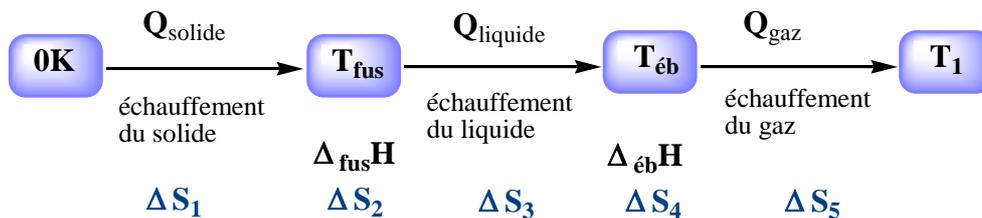
9.2. Entropie molaire absolue

Le troisième principe, qui détermine une *origine* pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur quelconque à toute température. A pression constante :

$$\Delta S_m = S_{m,T} - S_{m,0k} = \int_0^T \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_0^T C_{pm} \frac{dT}{T}$$

L'entropie molaire absolue $S_{m,T}$ d'un corps pur à une température T quelconque peut donc être calculée en prenant en compte tous les termes d'entropie, à partir de l'état initial ($T=0\text{ K}$, $S_0=0$) jusqu'à la température considérée.

Soit par exemple le calcul de l'entropie d'un corps pur à l'état gazeux. On prendra en compte les transformations suivantes :



Ces changements sont illustrés sur la figure au-dessous (Fig.14). Cette figure montre la relation entre l'entropie et l'état physique du corps pur considéré :

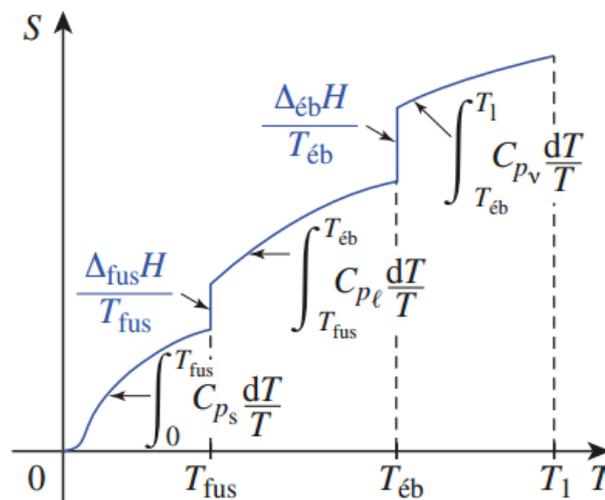


Fig.16. évaluation de l'entropie absolue d'un corps pur gazeux à la température T

L'entropie absolue à la température T est la somme de différentes contributions :

$$S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_{P_s} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éb}}} C_{P_l} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{éb}}H}{T_{\text{éb}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^{T_1} C_{P_v} \frac{dT}{T}$$

9.3. Exercice d'application (Entropie molaire absolue)

Calculer l'entropie molaire standard d'une mole d'eau gazeuse surchauffée à 110°C. On donne les enthalpies de changement d'état et les capacités calorifiques standards moyennes supposées indépendantes de la température :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}}^0 &= 6,02 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (à 273 K)} ; \Delta H_{\text{vap}}^0 = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (à 373 K)} \\ C_p^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} &= 36,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; C_p^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{liquide}} = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ C_p^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{gaz}} &= 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

D'après la relation précédente, on écrit :

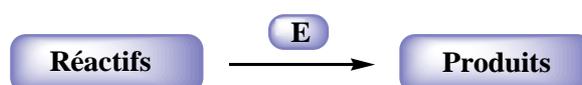
$$\begin{aligned} S_{383}^0 &= \int_0^{273} C_{P_{\text{solide}}}^0 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}^0}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{373} C_{P_{\text{liquide}}}^0 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{T_{\text{vap}}} + \int_{373}^{383} C_{P_{\text{gaz}}}^0 \frac{dT}{T} \\ &= 36,4 \ln 273 + \frac{6,02 \cdot 10^3}{273} + 75,3 \ln \frac{373}{273} + \frac{40,7 \cdot 10^3}{373} + 33,6 \ln \frac{383}{373} \\ &= 204,2 + 22,0 + 23,5 + 109,1 + 0,9 \\ &\Rightarrow S_{383}^0 = 359,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

CHAPITRE 5

THERMOCHIMIE APPLICATION DU PREMIER ET SECOND PRINCIPES AUX RÉACTIONS CHIMIQUES

1. INTRODUCTION

Une réaction chimique est le plus souvent accompagnée d'un échange d'énergie sous diverses formes : énergie thermique (chaleur), énergie mécanique (travail mécanique), énergie électrique, énergie rayonnante, etc.



L'énergie électrique constitue l'objet d'étude de l'*électrochimie*. L'énergie rayonnante est étudiée en *photochimie*. La chaleur et le travail mécanique échangés par un système, siège d'une réaction chimique avec le milieu extérieur, font l'objet de la **thermochimie**.



La thermochimie traite les lois qui gouvernent les transformations d'un système avec réactions chimiques. Ces lois nous permettent de déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors d'une réaction chimique et aussi nous renseignent sur l'évolution de cette réaction sous des conditions opératoires imposées (T et P).

2. RÉACTION CHIMIQUE

Une réaction chimique correspond à la transformation d'espèces chimiques (molécules, atomes ou ions) en d'autres espèces chimiques.

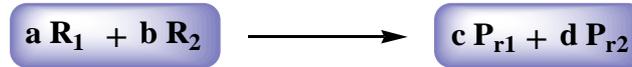
Soit la réaction chimique :



- a, b, c et d désignent les **coefficients stœchiométrique**.
- R₁ et R₂ sont des espèces chimiques qui désignent les **réactifs**.
- P_{r1} et P_{r2} sont des espèces chimiques qui désignent les **produits**.
- a moles de R₁ régissent avec b moles de R₂ pour donner c moles de P_{r1} et d moles de P_{r2}.

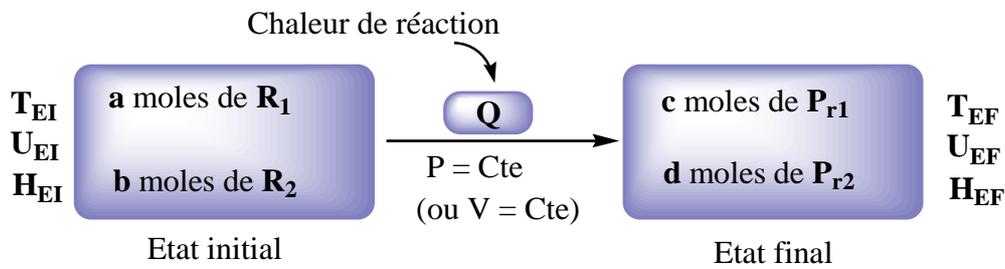
3. CHALEUR DE RÉACTION

Soit la réaction chimique :



On supposera le système fermé et la transformation monotherme ($T_{EI} = T_{EF} = T_{ext} = T$).

Soit Q la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur (à pression constante ou à volume constant) lors du passage du système chimique de l'état initial à l'état final. On appelle **chaleur de réaction** la quantité de chaleur élémentaire échangée (consommée ou libérée) par le système chimique considéré, à la température T .



Si la chaleur est fournie par la réaction ($Q < 0$) on dit que cette réaction est **Exothermique** (dégagement de la chaleur).

Si au contraire, la chaleur est reçue par la réaction chimique ($Q > 0$) on dit que cette réaction est **Endothermique** (besoin de la chaleur).

Si ($Q = 0$) la réaction est **athermique** (pas d'échange de chaleur).

3.1. Chaleur de réaction à volume constant Q_v

D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne est donnée par la relation :

$$\Delta U = Q_v - \int P dV = Q_v \quad \text{car } dV = 0$$

La chaleur d'une réaction qui se développe à volume constant est égale à la variation d'énergie interne et ne dépend pas du chemin suivi :

$$\boxed{Q_v = \Delta_r U = U_{\text{produits}} - U_{\text{réactifs}}}$$

Le terme $\Delta_r U$, **variation de l'énergie interne de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isochore.

3.2. Chaleur de réaction à pression constante Q_p

D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne est donnée par la relation :

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta H$$

La chaleur d'une réaction qui se développe à pression constante est égale à la variation de l'enthalpie et ne dépend pas du chemin suivi :

$$Q_p = \Delta_r H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$$

Le terme $\Delta_r H$, **variation de l'enthalpie de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isobare.

3.3. Relation entre Q_p et Q_v ou $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$

La transformation d'un système chimique d'un état initial (état 1) à un état final (état 2) peut être caractérisée par la variation de son enthalpie $H = U + PV$:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + P \Delta_r V \quad \text{ou} \quad Q_p = Q_v + P \Delta_r V$$

a) Réaction chimique en phase condensée :

Dans le cas des systèmes chimiques en phase condensée (solide ou liquide) et des réactions en solution aqueuse, le volume de réaction $P \Delta_r V$ est très faible ($P \Delta_r V \rightarrow 0$).

$$\Delta_r H \cong \Delta_r U \quad \text{ou} \quad Q_p \cong Q_v$$

b) Réaction chimique en phase gazeuse :

Si la réaction met en jeu des phases gazeuses (gaz parfait) :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + P \Delta_r V \quad \text{et} \quad PV = nRT$$

Ainsi :

$$P \Delta_r V = \Delta_r n_g (RT)$$

Après réarrangement on trouve :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r n_g (RT) \quad (J. mol^{-1})$$

$$Q_p = Q_v + \Delta_r n_g (RT) \quad (J. mol^{-1})$$

Avec :

$$\Delta_r n_g = n_{\text{produits}(g)} - n_{\text{réactifs}(g)}$$

c) Réaction mettant en jeu des phases condensées et des gaz :

Le terme $P \Delta_r V$ relatif aux constituants solides ou liquides étant très faible, il peut être négligé devant $P \Delta_r V_g = \Delta_r n_g (RT)$. On a alors :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r n_g (RT) \quad (J.mol^{-1})$$

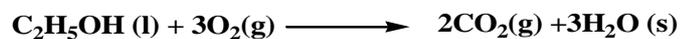
$$Q_{P(T)} = Q_{V(T)} + \Delta_r n_g (RT) \quad (J.mol^{-1})$$

Dans ces deux dernières expressions, le terme $\Delta_r n_g$ ne concerne que les constituants gazeux.

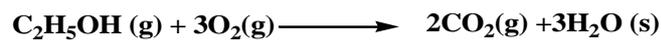
d) Exercice d'application :

- Calculer la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante dans les deux cas suivants :

- a) à la température de 0°C :



- b) à la température de 25°C :



- $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r n_g (RT) \Rightarrow \Delta_r n_g (RT) = \Delta_r H - \Delta_r U$

Le terme $\Delta_r n_g$ ne concerne que les constituants gazeux :

- a) à la température de 0°C :

$$\Delta_r n_g = 2 - 3 = -1$$

$$\Delta_r H - \Delta_r U = \Delta_r n_g (RT) = -1.8,31.273 = -2.27KJ$$

- a) à la température de 25°C :

$$\Delta_r n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta_r H - \Delta_r U = \Delta_r n_g (RT) = -2.8,31.298 = -4.95KJ$$

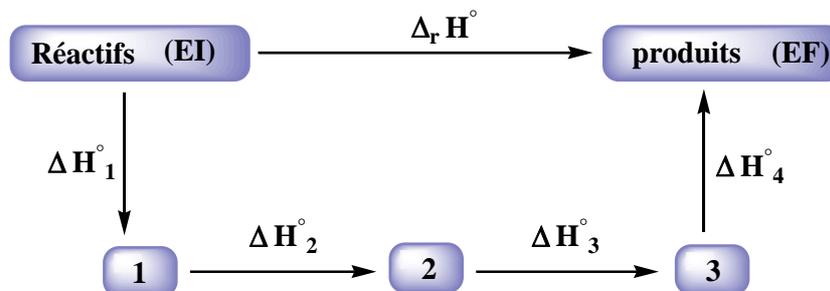
Remarque : En générale, sauf exception, la chaleur de réaction à pression constante (ΔH) est très voisine de la chaleur de réaction à volume constant (ΔU). C'est pourquoi on utilisera de préférence au mot chaleur celui d'enthalpie ; on dit enthalpie de réaction. La valeur de ΔH est indiquée à droite de l'équation de la réaction chimique ou bien sur la flèche qui figure l'évolution.

4. DÉTERMINATION INDIRECTE DES CHALEURS DE RÉACTION

4.1. Loi de Hess (1840)

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final, elle est indifférente à la succession des transformations subies.

Soit $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie de réaction à la température T :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4 \quad \text{À la température } T.$$

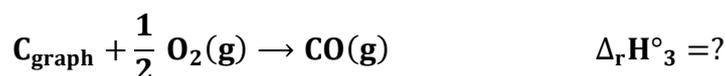
Avec le même état initial et le même état final, on envisage des chemins différents pour réaliser la réaction : un chemin direct et un chemin particulier indirect composé généralement de plusieurs étapes. Le chemin indirect doit contenir l'équation-bilan de la réaction dont la chaleur est recherchée.

4.2. Exercice d'application (loi de Hess)

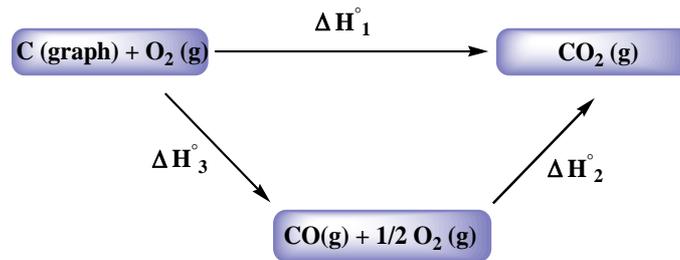
Les enthalpies standard des réactions suivantes peuvent être déterminées expérimentalement à 298 K :



Par contre, on ne peut pas mesurer directement l'enthalpie de formation du monoxyde de carbone :



Imaginons un cycle thermochimique (diagramme de Hess) correspondant à la formation de $\text{CO}_2(\text{g})$, et comprenant deux chemins différents : un chemin direct (formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ à partir de ses éléments constitutifs) et un chemin indirect passant par la formation de $\text{CO}(\text{g})$:



La loi de Hess nous permet d'écrire :

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r H^\circ_2$$

Soit :

$$\Delta_r H^\circ_3 = -110.7 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

4.3. Additivité des chaleurs de réaction : combinaison algébrique d'équations de réaction

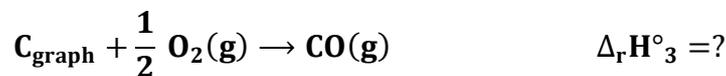
Cette méthode consiste à combiner algébriquement les équations bilan des réactions dont les enthalpies sont connues, de façon à obtenir l'équation bilan de la réaction recherchée. Les enthalpies de réaction sont combinées de la même manière que les équations bilan.

Exemple :

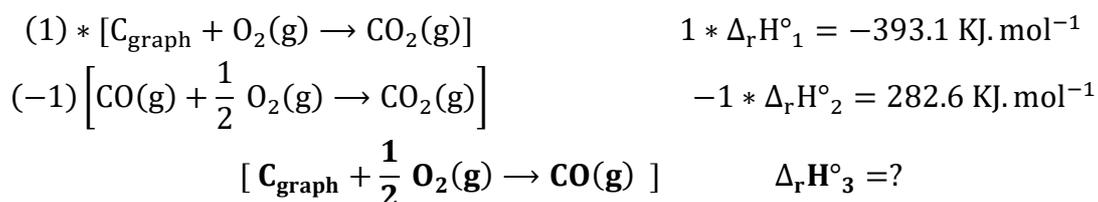
Les enthalpies standard des réactions suivantes peuvent être déterminées expérimentalement à 298 K :



Par contre, on ne peut pas mesurer directement l'enthalpie de formation du monoxyde de carbone :



Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue :



$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_1 - 1 * \Delta_r H^\circ_2$$

Soit :

$$\Delta_r H^\circ_3 = -110.7 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

5. ENTHALPIES DE FORMATION $\Delta_r H_f$

L'enthalpie de formation d'un composé chimique est par définition la variation d'enthalpie associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à pression constante, à partir de ses corps purs simples constitutifs pris dans leur état physique le plus stable dans les conditions de la réaction.

Exemple :

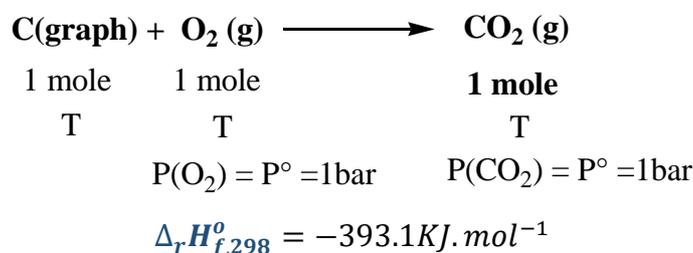


$$\Delta_r H = \Delta_r H_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_l = -277,7 \text{ KJ. mol}^{-1} \text{ (Sous } P = 1 \text{ bar à } 298 \text{ K).}$$

5.1. Enthalpies standard de formation $\Delta_r H_{f,T}^\circ$

C'est l'enthalpie de formation d'une mole d'une substance chimique dans un état standard à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence.

Exemple :



On rappelle que l'état standard de référence d'un corps chimique est la phase thermodynamiquement stable de ce corps sous la pression standard de référence $P^\circ = 1\text{bar}$, à la température T et pour une activité unité.

Exemple :

- Pour le carbone, l'état standard de référence est le **graphite** à toute température.
- Pour l'oxygène, l'état de référence est le **dioxygène O₂** et non le trioxygène O₃ ou le monoxygène O, car ces espèces ne sont pas stables par rapport à O₂.
- Pour l'Hydrogène, l'état de référence est le **dihydrogène H₂** et non le monohydrogène H, car cet espèce n'est pas stable par rapport à H₂.

5.2. Convention pour les corps purs simples

Un corps est une substance formée de molécules et la molécule est une union d'atomes:

- Si ces atomes sont identiques, la substance est un corps simple (C (graph), O₂, H₂...).
- Si ces atomes sont différents, la substance est un corps composé (NH₃, H₂O ...).

L'enthalpie molaire standard H_m° de tout corps pur simple pris dans son état standard de référence est, par convention, nulle à 298,15 K.

Cette définition fixe une origine pour toutes les enthalpies standards de formation des corps composés. Il en résulte à 298,15 K pour un corps composé i quelconque :

$$\Delta_r H_{f,i}^\circ(298.15) = H_{m,i}^\circ(298.15)$$

$$\Delta_r H_{f, \text{ corps pur simple}}^\circ(298.15) = 0$$

5.3. Détermination de $\Delta_r H_T^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation :

Soit la réaction chimique :



La connaissance des enthalpies de formation permet de déterminer la variation d'enthalpie accompagnant une réaction chimique.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [c \Delta_r H_{f,298}^\circ(P_{r1}) + d \Delta_r H_{f,298}^\circ(P_{r2})] - [a \Delta_r H_{f,298}^\circ(R_1) + b \Delta_r H_{f,298}^\circ(R_2)]$$

D'une façon générale :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i n_i \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum_j n_j \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{réactifs})$$

En effet les produits d'une réaction chimique peuvent être obtenus :

- soit directement à partir des corps purs simples :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{produit})$$

Exemple :



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_l = -277,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Car : $\Delta_r H_{f, \text{ corps pur simple}}^\circ(298.15) = 0$

- soit à partir des réactifs, eux-mêmes formés à partir des corps purs simples.

Exemple :



$$\Delta_r H_{298}^\circ = [2 * \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2)_g + 3 * \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O})_l] - \Delta_r H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_l$$

6. ENTHALPIES STANDARD DE CHANGEMENT D'ÉTAT

Un changement d'état s'accompagne d'une variation de l'énergie interne et de l'enthalpie du corps pur.

On appelle enthalpie standard de changement d'état $\Delta_{c.e}H^\circ_T$, ou chaleur latente de changement d'état $L_{c.e}(T)$, la variation d'enthalpie massique du corps pur lors de la transition de phase. Cette grandeur est tabulée en fonction de la température, car elle ne dépend que de T .

Exemple :



Les solides possèdent une forme propre, les positions relatives des atomes sont "fixes". Ils sont très peu compressibles. Ils peuvent être cristallisés ou amorphes. Il peut exister plusieurs variétés cristallines (ou allotropiques).

Exemple :

$C_s(\text{graphite}) \rightarrow C_s(\text{diamant})$ $\Delta_r H^\circ$ Est l'enthalpie standard de changement de structure cristalline.

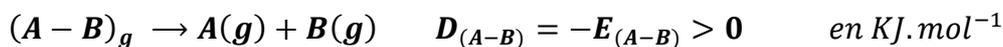
7. ENERGIES (OU ENTHALPIES) DE LIAISON

7.1. Molécules diatomiques

On appelle **énergie de liaison covalente** d'une molécule diatomique, l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de cette molécule à l'état gazeux, à partir des atomes constitutifs pris à l'état gazeux.

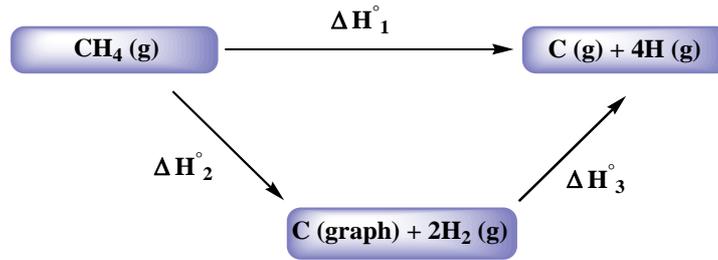


L'enthalpie de la réaction inverse est appelée enthalpie de rupture de liaison ou **énergie de dissociation de liaison**, notée $D_{(A-B)}$. Pour une liaison donnée :



7.2. Molécules polyatomiques

Dans le cas des molécules polyatomiques contenant un seul type de liaison covalente, l'énergie de liaison peut être déterminée à partir de la réaction de dissociation. Prenons l'exemple d'une liaison C-H dans le méthane CH_4 :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3$$

Avec:

$$\Delta_r H^\circ_1 = 4 * D_{(C-H)} = -4 * E_{(C-H)}$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = -\Delta_r H^\circ_f(CH_4)$$

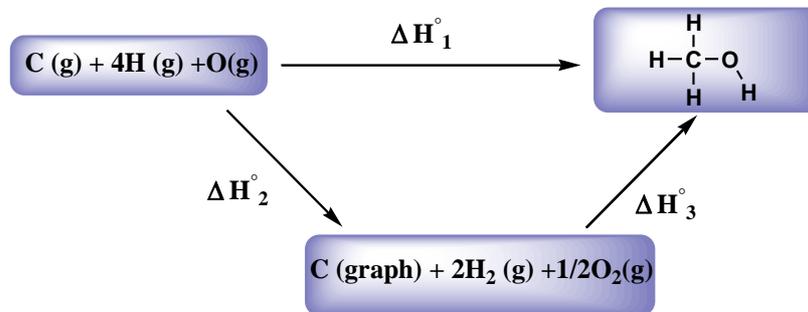
$$\Delta_r H^\circ_3 = L_{sub}(C_{graph}) + 2 * D_{(H-H)}$$

$$-4 * E_{(C-H)} = -\Delta_r H^\circ_f(CH_4) + L_{sub}(C_{graph}) + 2 * D_{(H-H)}$$

Soit :

$$E_{(C-H)} = (\Delta_r H^\circ_f(CH_4) - L_{sub}(C_{graph}) - 2 * D_{(H-H)}) / 4$$

Lorsque la molécule possède plusieurs types de liaison, prenons par exemple le cas d'une liaison C-O dans le méthanol CH₃OH :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = 3 * E_{(C-H)} + E_{(C-O)} + E_{(O-H)}$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = -L_{sub}(C_{graph}) + 2 * E_{(H-H)} + \frac{1}{2} * E_{(O=O)}$$

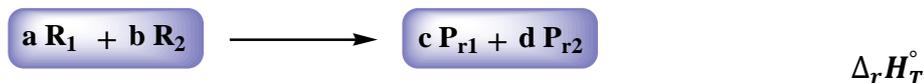
$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_f(CH_3OH)$$

$$3 * E_{(C-H)} + E_{(C-O)} + E_{(O-H)} = -L_{sub}(C_{graph}) + 2 * E_{(H-H)} + \frac{1}{2} * E_{(O=O)} + \Delta_r H^\circ_f(CH_3OH)$$

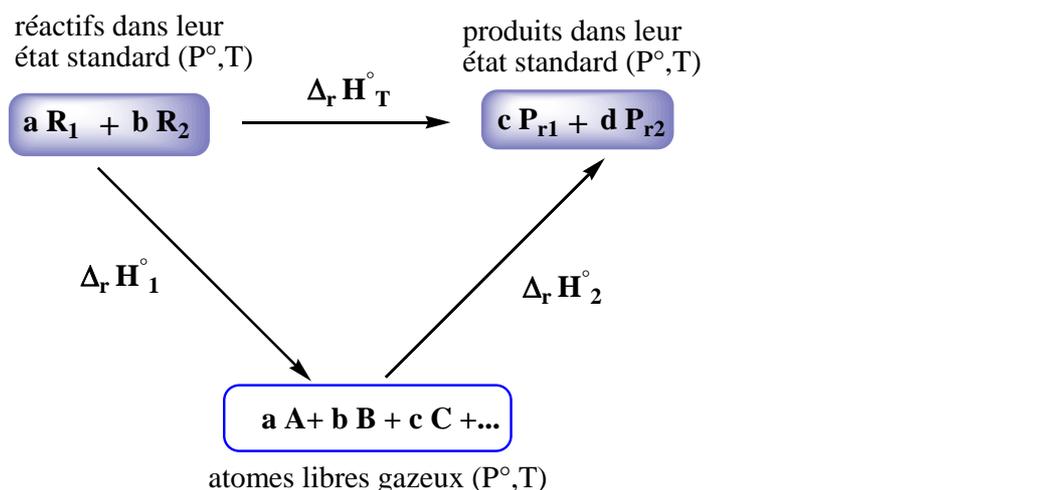
$$E_{(C-O)} = [-L_{sub}(C_{graph}) + 2 * E_{(H-H)} + \frac{1}{2} * E_{(O=O)} + \Delta_r H^\circ_f(CH_3OH)] - 3 * E_{(C-H)} - E_{(O-H)}$$

7.3. Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons

Soit la réaction chimique en phase gazeuse :



Les valeurs moyennes des énergies de liaisons étant connues il sera donc possible de déterminer l'enthalpie d'une réaction chimique quelconque :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -a \left(\sum_i E_l \text{ dans } R_1 \right) - b \left(\sum_i E_l \text{ dans } R_2 \right)$$

$$\Delta_r H_2^\circ = c \left(\sum_i E_l \text{ dans } P_{r1} \right) + d \left(\sum_i E_l \text{ dans } P_{r2} \right)$$

$$\Delta_r H_T^\circ = [c (\sum_i E_l \text{ dans } P_{r1}) + d (\sum_i E_l \text{ dans } P_{r2})] - [a (\sum_i E_l \text{ dans } R_1) + b (\sum_i E_l \text{ dans } R_2)]$$

D'une façon générale : l'enthalpie d'une réaction chimique quelconque est égale à la différence entre les énergies des liaisons des molécules des produits et les énergies des liaisons des molécules des réactifs :

$$\Delta_r H_T^\circ = n_i \sum_i E_l (\text{produits}) - n_j \sum_j E_l (\text{réactifs})$$

8. ÉNERGIE D'IONISATION, ÉNERGIE D'ATTACHEMENT ET AFFINITÉ ELECTRONIQUES

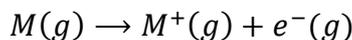
8.1. Énergie d'ionisation

L'ionisation est le processus d'obtention de *cations* à partir d'atomes, de molécules ou d'ions gazeux par perte d'un électron.

Par définition, l'énergie d'ionisation, notée I , d'une espèce M est égale à l'énergie *minimale* qu'il faut fournir à M au cours du processus d'ionisation :



L'enthalpie standard d'ionisation de l'espèce M , à la température T , est pratiquement égale à l'énergie interne standard, à 0 K, du processus d'ionisation :

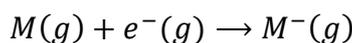


$$\Delta_{ion}H_T^\circ = \Delta_{ion}U_{0K}^\circ = I$$

8.2. Attachement ou fixation électronique

On entend par *attachement ou fixation électronique*, notée E_{att} , la formation d'*anions*, à partir d'atomes, de molécules ou d'ions *gazeux*, par capture d'*un* électron.

L'enthalpie standard d'attachement électronique à la température T est pratiquement confondue avec l'énergie interne standard, à 0 K, du processus :



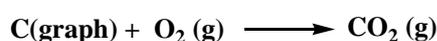
$$\Delta_{att}H_T^\circ = \Delta_{att}U_{0K}^\circ = E_{att}$$

Par définition, l'*affinité électronique* (A_e) d'une espèce est l'opposée de l'énergie interne standard de la réaction d'attachement électronique permettant de transformer l'espèce M en l'ion M^- .

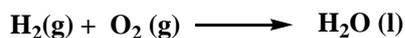
$$A_e = -E_{att}$$

9. ENTHALPIES STANDARD DE COMBUSTION

On appelle enthalpie de combustion $\Delta_{comb}H_{298}^\circ$ la variation de l'enthalpie de la réaction d'une mole d'un corps pur avec le dioxygène (O_2) :



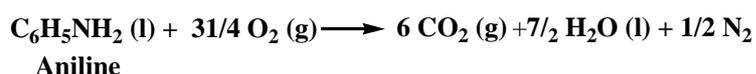
$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_{comb} H_{298}^\circ(C_{\text{graph}})$$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_{comb} H_{298}^\circ(H_2(g))$$

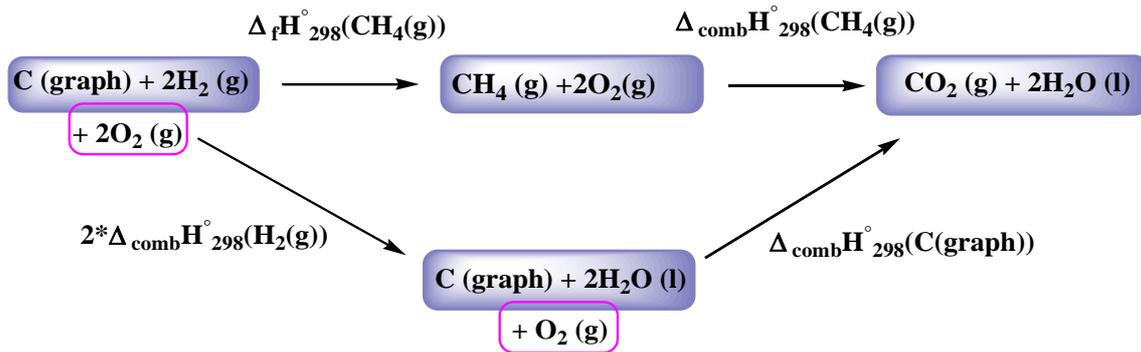


$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_{comb} H_{298}^\circ(CH_4(g))$$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_{comb} H_{298}^\circ(\text{aniline})$$

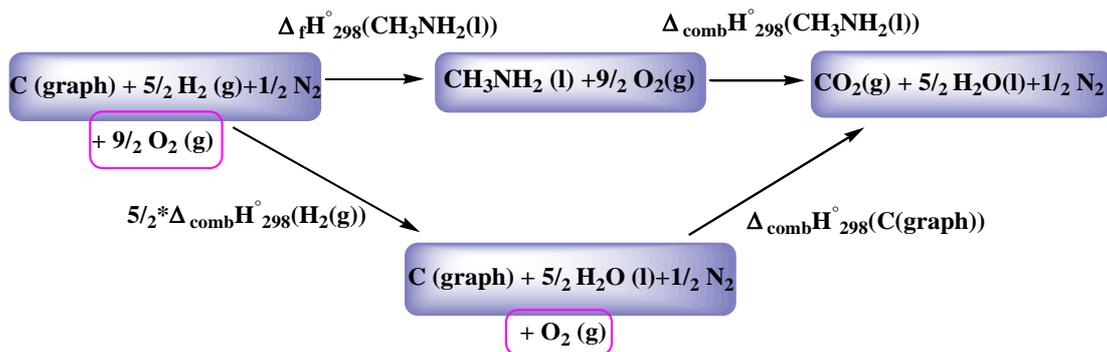
Les enthalpies de combustion du C_{graphite} et $H_2(g)$, et l'enthalpie de formation d'un composé organique étant connues il sera donc possible de déterminer l'enthalpie de combustion de ce dernier, Prenons l'exemple du méthane CH_4 :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_{\text{comb}} H^{\circ}_{298}(\text{CH}_4(g)) = 2 * \Delta_{\text{comb}} H^{\circ}_{298}(\text{H}_2(g)) + \Delta_{\text{comb}} H^{\circ}_{298}(\text{C}(graph)) - \Delta H^{\circ}_{f,298}(\text{CH}_4(g))$$

Dans le cas des molécules contenant de l'azote (N), ce dernier ne réagit pas avec le dioxygène pour donner une molécule de type NO_x . Il se transforme en N_2 , Prenons l'exemple de CH_3NH_2 :

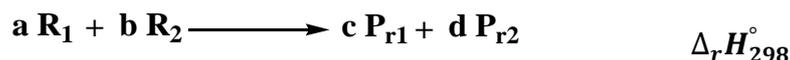


D'après la loi de Hess :

$$\Delta_{\text{comb}} H^{\circ}_{298}(\text{CH}_3\text{NH}_2(l)) = \frac{5}{2} \Delta_{\text{comb}} H^{\circ}_{298}(\text{H}_2(g)) + \Delta_{\text{comb}} H^{\circ}_{298}(\text{C}(graph)) - \Delta H^{\circ}_{f,298}(\text{CH}_3\text{NH}_2(l))$$

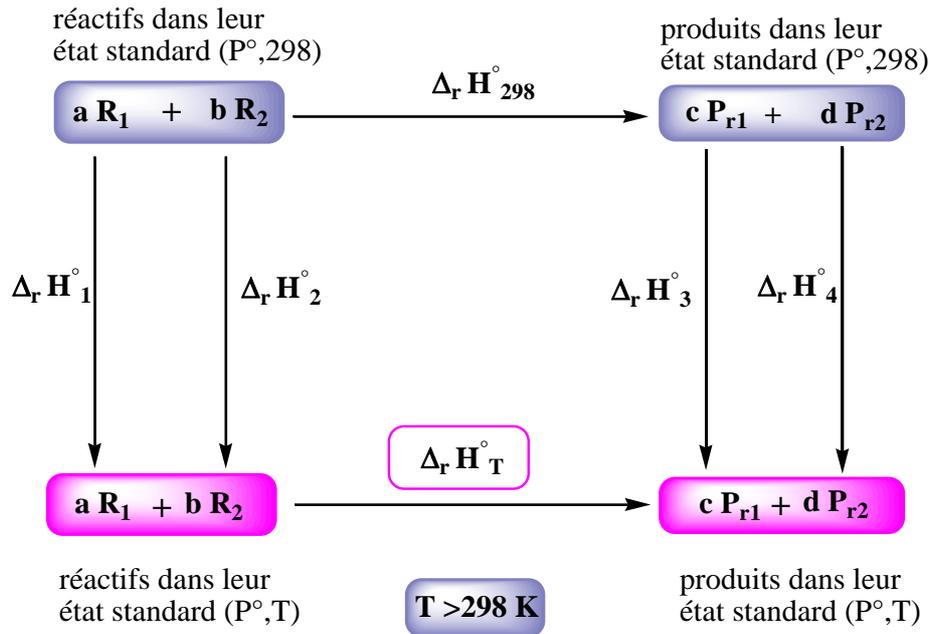
10. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES CHALEURS DE RÉACTION, LOI DE KIRCHOFF

Considérons la réaction suivante dans les conditions standards :



Nous cherchons la variation de $\Delta_r H^{\circ}$ avec la température :

Nous pouvons facilement retrouver cette relation à l'aide d'un cycle thermochimique composé de deux chemins différents. Connaissant $\Delta_r H^{\circ}_{298}$, déterminons $\Delta_r H^{\circ}_T$, (avec $T > 298 \text{ K}$ par exemple) :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4 - \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r H^\circ_2$$

Avec :

$$\Delta_r H^\circ_1 = \int_{298}^T a C_{Pm(R_1)} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = \int_{298}^T b C_{Pm(R_2)} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = \int_{298}^T c C_{Pm(P_{r1})} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_4 = \int_{298}^T d C_{Pm(P_{r2})} dT$$

D'où :

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \left[\int_{298}^T c C_{Pm(P_{r1})} dT + \int_{298}^T d C_{Pm(P_{r2})} dT \right] - \left[\int_{298}^T a C_{Pm(R_1)} dT + \int_{298}^T b C_{Pm(R_2)} dT \right]$$

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T [(c C_{Pm(P_{r1})} + d C_{Pm(P_{r2})}) - (a C_{Pm(R_1)} + b C_{Pm(R_2)})] dT$$

En généralisant, nous obtenons la **loi isobare de Kirchhoff** :

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{Pm} dT$$

Avec :

$$\Delta C_{Pm} = [(c C_{Pm(P_{r1})} + d C_{Pm(P_{r2})}) - (a C_{Pm(R_1)} + b C_{Pm(R_2)})]$$

$$\Delta C_P = \sum_i n_i C_{Pm}(\text{produits}) - \sum_j n_j C_{Pm}(\text{réactifs})$$

Dans le cas de réactions réalisées à volume constant, on obtient, par un raisonnement identique, la **loi isochore de Kirchhoff** :

$$\Delta_r U^\circ_T = \Delta_r U^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{V_m} dT$$

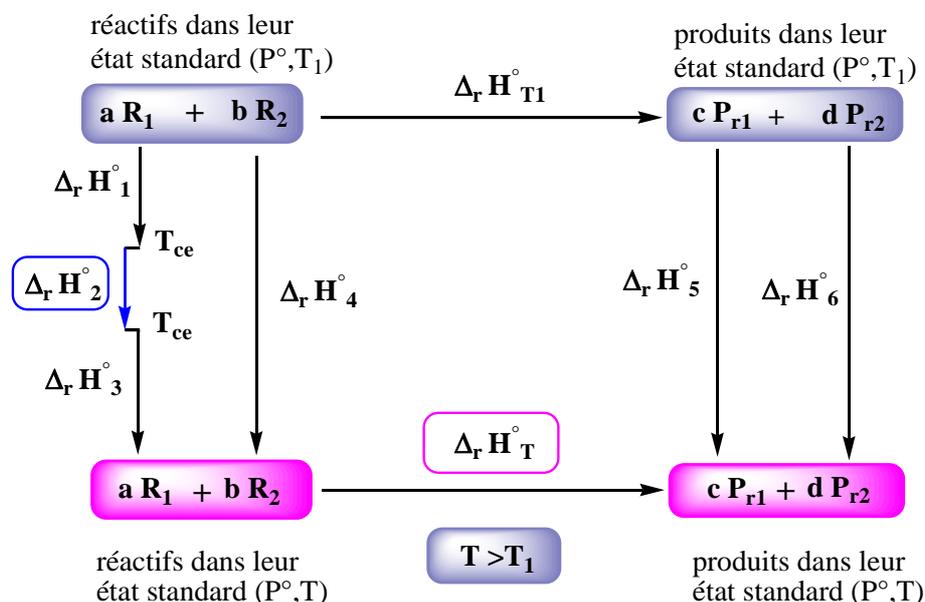
La loi de Kirchhoff permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction en fonction de la température, lorsqu'aucun des constituants ne change d'état physique.

Cas particulier :

Lorsque dans l'intervalle $[T_1; T_2]$ un des constituants du système subit un changement d'état physique, il faut introduire dans le calcul la chaleur latente L_i correspondante.

Reprenons la réaction précédente pour laquelle nous supposons que le constituant R_1 change d'état physique (passage de R_1 à R_1') lors du réchauffement des réactifs de T_1 à T . Le cycle thermochimique doit-être modifié :

R_1 est réchauffé de T_1 à $T_{\text{changement d'état}} (T_{ce})$, puis R_1 change d'état physique à T_{ce} (chaleur latente : L_{R1}) et enfin R_1' est réchauffé de T_{ce} à T .



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \Delta_r H^\circ_5 + \Delta_r H^\circ_6 - [\Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4]$$

Avec :

$$\Delta_r H^\circ_1 = \int_{298}^{T_{ce}} a C_{Pm(R_1)} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = a L_{ce(R_1)}$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = \int_{T_{ce}}^T \mathbf{a} C_{Pm(R'_1)} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_4 = \int_{T_1}^T \mathbf{b} C_{Pm(R_2)} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_5 = \int_{T_1}^T \mathbf{c} C_{Pm(P_{r1})} dT$$

$$\Delta_r H^\circ_6 = \int_{T_1}^T \mathbf{d} C_{Pm(P_{r2})} dT$$

On fera bien attention en utilisant cette formule à tenir compte des changements des valeurs des capacités calorifiques lorsque les constituants changent de phase :

$$C_{Pm(R_1)} \neq C_{Pm(R'_1)}$$

11. TEMPÉRATURE DE FLAMME, TEMPÉRATURE D'EXPLOSION

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température.

Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières :

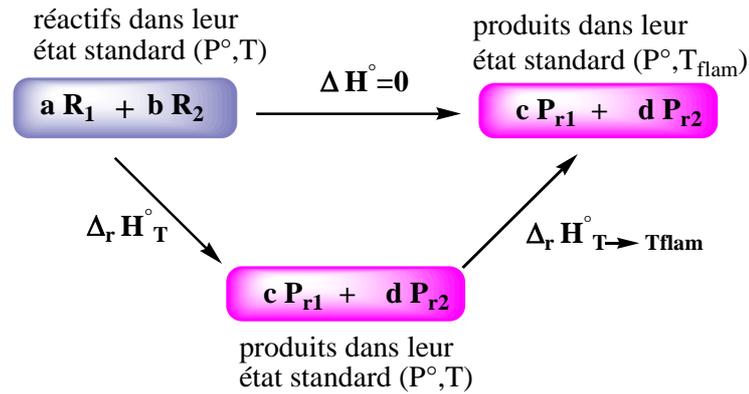
- La température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante
- La température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant.

Dans le cas d'une réaction d'inflammation *monobare*, la température finale atteinte par le système est appelée **température de flamme** :

$$\sum Q_p = Q = \Delta H = 0$$

On décompose le processus d'inflammation en deux étapes :

- réaction chimique monotherme et monobare à T ,
- échauffement des gaz de combustion, des produits résiduels et inertes de T à la température de flamme (T_{flam}) par absorption de la chaleur dégagée par la réaction chimique.



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_T + \Delta_r H^\circ_{T \rightarrow T_{\text{flam}}} = 0$$

La température de flamme T_f est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^\circ_T + \left[\int_T^{T_{\text{flam}}} c C_{Pm(P_{r1})} dT + \int_T^{T_{\text{flam}}} d C_{Pm(P_{r2})} dT \right] = 0$$

$$\Delta_r H^\circ_T + \int_T^{T_{\text{flam}}} \left[\sum_i n_i C_{Pm}(\text{produits}) \right] dT = 0$$

Dans le cas d'un processus à volume constant nous avons, par un raisonnement et un calcul identiques :

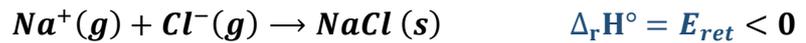
$$\Delta_r U^\circ_T + \left[\int_T^{T_{\text{exp}}} c C_{Vm(P_{r1})} dT + \int_T^{T_{\text{exp}}} d C_{Vm(P_{r2})} dT \right] = 0$$

$$\Delta_r U^\circ_T + \int_T^{T_{\text{exp}}} \left[\sum_i n_i C_{Vm}(\text{produits}) \right] dT = 0$$

T_{exp} , température finale du système, est appelée **température d'explosion**.

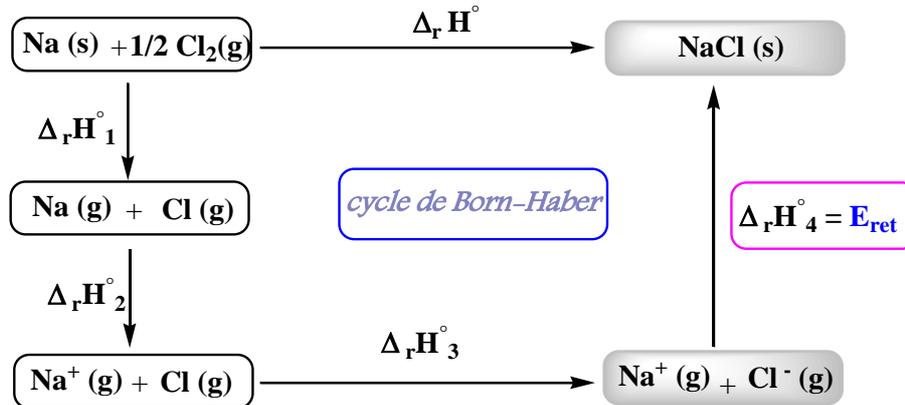
12. ÉNERGIE D'UN CRISTAL IONIQUE : ÉNERGIE RÉTICULAIRE

Un solide ionique possède une structure cristalline dans laquelle les ions positifs et négatifs s'alternent. Ils sont liés par des forces d'attraction coulombiennes. Ces composés possèdent une forte énergie de cohésion, appelée "énergie réticulaire" et notée E_{ret} . Cette énergie correspond essentiellement à la variation d'enthalpie associée à la formation d'une mole du solide cristallin (ionique) à partir de ses ions pris à l'état gazeux et infiniment loin l'un de l'autre. Soit par exemple l'énergie de réticulation de NaCl:



Cette énergie réticulaire n'est pas directement accessible par l'expérience, mais peut être déterminée par application de la loi de Hess utilisant une série de réactions. Le cycle thermochimique ainsi formé s'appelle *cycle de Born-Haber*.

Considérons la formation de NaCl solide par deux chemins différents :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_4 = E_{\text{ret}} = \Delta_r H^\circ - [\Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3]$$

Avec :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{s})$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = L_{\text{sub}}(\text{Na}) + \frac{1}{2} D_{(\text{Cl}-\text{Cl})}$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = I(\text{Na})$$

$$\Delta_r H^\circ_3 = E_{\text{att}}(\text{Cl})$$

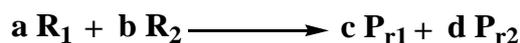
D'où :

$$E_{\text{ret}} = \Delta_r H_f^\circ(\text{NaCl}, \text{s}) - \left[L_{\text{sub}}(\text{Na}) + \frac{1}{2} D_{(\text{Cl}-\text{Cl})} + I(\text{Na}) + E_{\text{att}}(\text{Cl}) \right]$$

13. VARIATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

13.1. Entropie de réaction

Soit une réaction chimique dans un *système idéalisé* :



L'entropie de réaction $\Delta_r S$ qui accompagne cette réaction est égale, par définition, à la différence entre la somme des entropies absolues des produits et la somme des entropies absolues des réactifs dans les conditions de température et de pression de la

réaction. Le système étant idéal, les entropies à considérer sont les entropies molaires des constituants purs :

$$\Delta_r S = [(c S_{m(P_{r1})} + d S_{m(P_{r2})}) - (a S_{m(R_1)} + b S_{m(R_2)})]$$

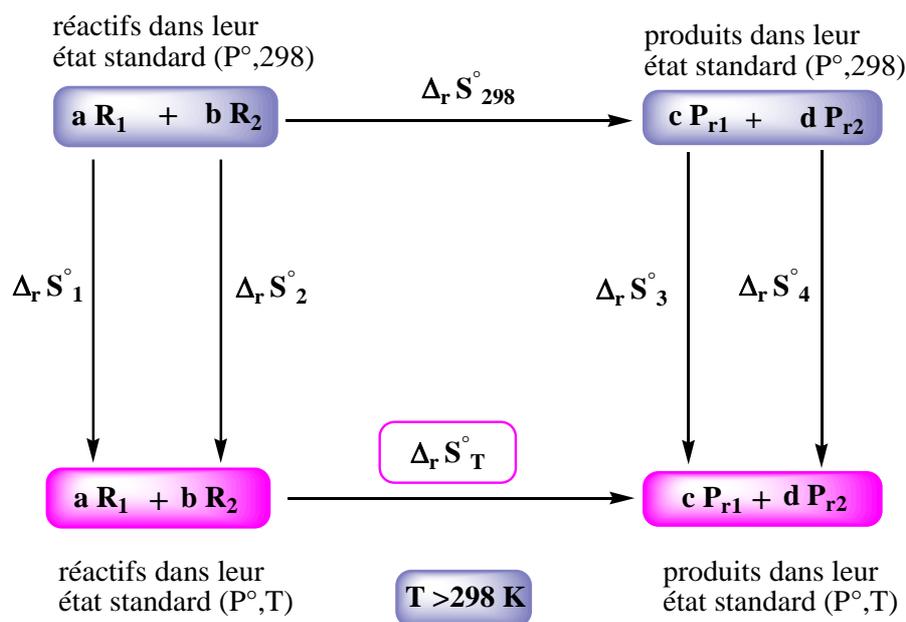
$$\Delta_r S = \sum_i n_i S_m(\text{produits}) - \sum_j n_j S_m(\text{réactifs})$$

Si la réaction s'effectue dans les conditions standards, l'entropie standard de réaction s'écrit:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i n_i S^\circ_{m(T)}(\text{produits}) - \sum_j n_j S^\circ_{m(T)}(\text{réactifs})$$

13.2. Influence de la température sur l'entropie standard de réaction

Pour évaluer $\Delta_r S^\circ$ à une température quelconque, nous écrivons la loi de Hess en utilisant un cycle thermochimique qui tient compte des changements d'état physique éventuels. Dans le cas où la réaction a lieu sans changement d'état :



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \Delta_r S^\circ_3 + \Delta_r S^\circ_4 - \Delta_r S^\circ_1 - \Delta_r S^\circ_2$$

Avec :

$$\Delta_r S^\circ_1 = \int_{298}^T a C_{Pm(R_1)} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_2 = \int_{298}^T b C_{Pm(R_2)} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_3 = \int_{298}^T c C_{Pm(P_{r1})} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_4 = \int_{298}^T d C_{Pm(P_{r2})} \frac{dT}{T}$$

D'où :

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \left[\int_{298}^T c C_{Pm(P_{r1})} \frac{dT}{T} + \int_{298}^T d C_{Pm(P_{r2})} \frac{dT}{T} \right] - \left[\int_{298}^T a C_{Pm(R_1)} \frac{dT}{T} + \int_{298}^T b C_{Pm(R_2)} \frac{dT}{T} \right]$$

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T [(c C_{Pm(P_{r1})} + d C_{Pm(P_{r2})}) - (a C_{Pm(R_1)} + b C_{Pm(R_2)})] \frac{dT}{T}$$

En généralisant, nous obtenons :

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

Avec :

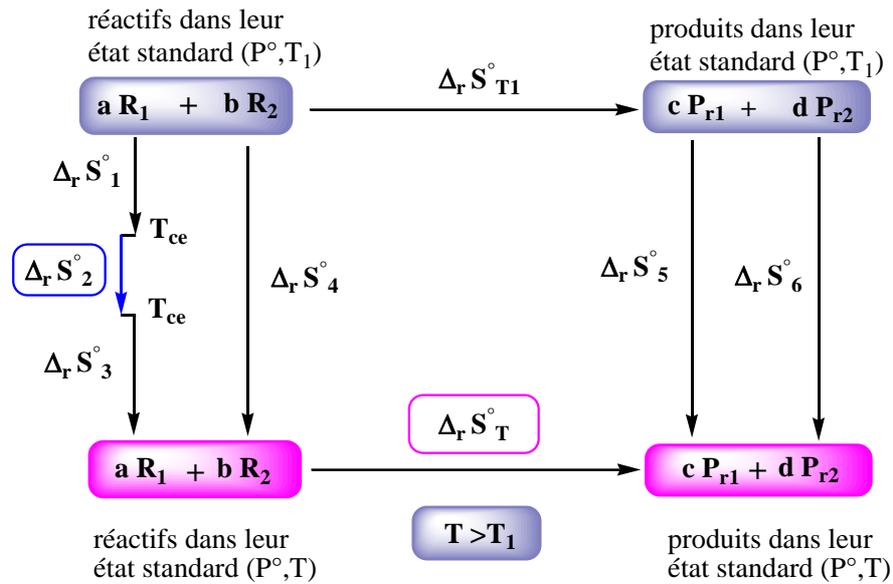
$$\Delta C_P = [(c C_{Pm(P_{r1})} + d C_{Pm(P_{r2})}) - (a C_{Pm(R_1)} + b C_{Pm(R_2)})]$$

$$\Delta C_P = \sum_i n_i C_{Pm}(\text{produits}) - \sum_j n_j C_{Pm}(\text{réactifs})$$

Lorsque dans l'intervalle $[T_1; T_2]$ un des constituants du système subit un changement d'état physique, il faut introduire dans le calcul la chaleur latente L_i correspondante.

Reprenons la réaction précédente pour laquelle nous supposons que le constituant R_1 change d'état physique (passage de R_1 à R_1') lors du réchauffement des réactifs de T_1 à T . Le cycle thermochimique doit-être modifié :

R_1 est réchauffé de T_1 à $T_{\text{changement d'état}} (T_{ce})$, puis R_1 change d'état physique à T_{ce} (chaleur latente : L_{R1}) et enfin R_1' est réchauffé de T_{ce} à T .



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{T1} + \Delta_r S^\circ_5 + \Delta_r S^\circ_6 - [\Delta_r S^\circ_1 + \Delta_r S^\circ_2 + \Delta_r S^\circ_3 + \Delta_r S^\circ_4]$$

Avec :

$$\Delta_r S^\circ_1 = \int_{298}^{T_{ce}} a C_{Pm(R_1)} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r H^\circ_2 = a \frac{L_{ce(R_1)}}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_3 = \int_{T_{ce}}^T a C_{m(PR'_1)} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_4 = \int_{T_1}^T b C_{Pm(R_2)} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_5 = \int_{T_1}^T c C_{Pm(P_{r1})} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ_6 = \int_{T_1}^T d C_{Pm(P_{r2})} \frac{dT}{T}$$

On fera bien attention en utilisant cette formule à tenir compte des changements des valeurs des capacités calorifiques lorsque les constituants changent de phase :

$$C_{Pm(R_1)} \neq C_{Pm(R'_1)}$$

CHAPITRE 6

ENTHALPIE LIBRE - ENERGIE LIBRE
CRITÈRE D'EVOLUTION SPONTANÉE

1. INTRODUCTION

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

$\Delta S_{univ} = 0$ pour une transformation réversible.

$\Delta S_{univ} > 0$ pour une transformation irréversible.

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur à côté de celle du système.

Dans le cas des systèmes isolés, $\Delta S_{ext} = 0$ et donc $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys}$. Or, la plupart des systèmes qui intéressent le chimiste sont des systèmes non isolés échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqué, notamment lorsque le milieu extérieur est composé de plusieurs sous-systèmes. Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système, c'est-à-dire *indépendants de l'extérieur*. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples : *l'énergie libre F* et *l'enthalpie libre G*.

2. ENERGIE LIBRE F, FONCTION D'ÉTAT

Soit un système subissant une transformation à volume V constant et à température T constante (on supposera également que la seule forme de travail mise en jeu est le travail des forces de pression) :

La chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système est égale à ΔU_{sys} . La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc :

$$\delta_{ext} Q_V = dU_{ext} = -dU_{sys}$$

La condition de spontanéité s'écrit :

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} = dS_{sys} + \frac{dU_{ext}}{T} = dS_{sys} - \frac{dU_{sys}}{T} \geq 0$$

$$dU_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

En posant:

$$F = U - TS$$

On obtient une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié :

$$dF_{sys} \leq 0$$

Cette nouvelle fonction est appelée **énergie libre** ou encore *fonction de Helmholtz* et notée **F**. L'énergie libre F est par construction une fonction d'état. On peut donc écrire, pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \leq 0$$

3. ENTHALPIE LIBRE G, FONCTION D'ÉTAT

Soit un système évoluant à pression constante et n'échangeant aucune autre forme de travail que le travail des forces de pression. La chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système est égale à ΔH_{sys} . La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc :

$$\delta_{ext} Q_P = dH_{ext} = -dH_{sys}$$

La condition de spontanéité s'écrit :

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} = dS_{sys} + \frac{dH_{ext}}{T} = dS_{sys} - \frac{dH_{sys}}{T} \geq 0$$

$$dH_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

En posant:

$$G = H - TS$$

On obtient une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié :

$$dG_{sys} \leq 0$$

Cette nouvelle fonction est appelée **enthalpie libre** ou encore **fonction de Gibbs** et notée **G**. L'enthalpie libre G est par construction une fonction d'état. On peut donc écrire, pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Les conditions de spontanéité sont résumées dans le tableau ci-après :

Signe de ΔG	Type de transformation
$\Delta G < 0$	Irréversible spontanée
$\Delta G = 0$	Réversible
$\Delta G > 0$	Non spontanée (impossible)

Remarque :

On peut remplacer, dans l'expression $G = H - TS$, la fonction enthalpie par son expression $H = U + PV$. Il vient alors:

$$G = U + PV - TS = (U - TS) + PV = F + PV$$

D'où l'analogie existant entre les expressions $H = U + PV$ et $G = F + PV$ et le nom d'enthalpie libre choisi pour la fonction G .

4. VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

4.1. Sens d'évolution d'une réaction chimique

Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique est déterminé par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ au cours d'une transformation donnée. $\Delta_r G$ s'exprime en fonction des grandeurs de réaction associées à l'enthalpie et à l'entropie :

$$G = H - TS$$

Il vient, par différenciation à T constante :

$$dG = dH - TdS$$

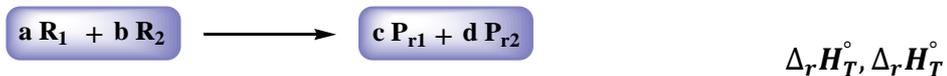
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Les conditions de spontanéité sont résumées dans le tableau ci-après :

Signe de $\Delta_r G$	Type de transformation
$\Delta_r G < 0$	Irréversible spontanée \rightarrow
$\Delta_r G = 0$	Réversible (équilibre) \rightleftharpoons
$\Delta_r G > 0$	Non spontanée (impossible)

4.2. Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction

Soit la réaction chimique :



L'enthalpie libre standard de réaction ($\Delta_r G_T^\circ$) associée à une réaction chimique à une température donnée T peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$$

Et :

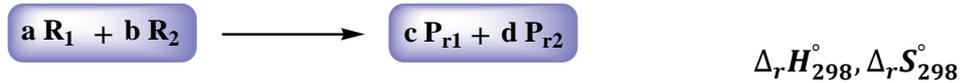
$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_i n_i \Delta_r G_{f,T}^\circ(\text{produits}) - \sum_j n_j \Delta_r G_{f,T}^\circ(\text{réactifs})$$

Avec :

$$\Delta_r G_{f,T}^\circ = \Delta_r H_{f,T}^\circ - T \Delta_r S_{f,T}^\circ$$

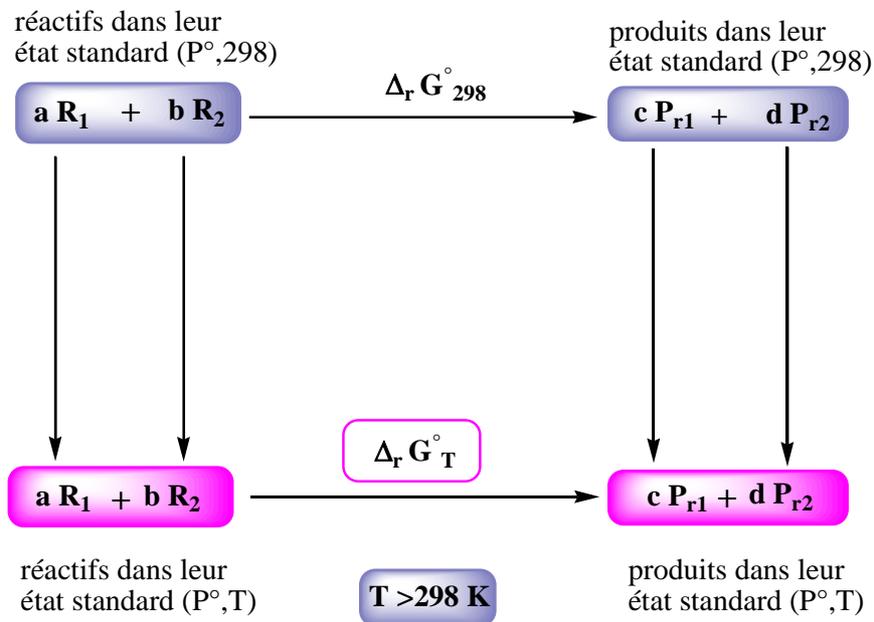
4.3. Variation de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température

Considérons la réaction suivante dans les conditions standards :



Nous cherchons la variation de $\Delta_r G^\circ$ avec la température :

Nous pouvons facilement retrouver cette relation à l'aide d'un cycle thermochimique composé de deux chemins différents. Connaissant $\Delta_r G_{298}^\circ$, déterminons $\Delta_r G_T^\circ$, (avec $T > 298 \text{ K}$ par exemple) :



L'enthalpie libre standard de réaction ($\Delta_r G_{298}^\circ$) associée à une réaction chimique à 298K s'écrit :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \Delta_r S_{298}^\circ$$

L'enthalpie libre standard de réaction ($\Delta_r G_T^\circ$) associée à une réaction chimique à une température donnée T peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

Avec :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

Et :

$$\Delta C_P = [(c C_{Pm(P_{r1})} + d C_{Pm(P_{r2})}) - (a C_{Pm(R_1)} + b C_{Pm(R_2)})]$$

$$\Delta C_P = \sum_i n_i C_{Pm}(\text{produits}) - \sum_j n_j C_{Pm}(\text{réactifs})$$

Attention : cette loi permet de déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction en fonction de la température, lorsqu'aucun des constituants ne change d'état physique.

Lorsque l'intervalle de température considéré n'est pas important, les variations de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$ peuvent être négligées. Dans ce cas, on écrit :

$$\Delta_r G^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_2} - \Delta_r S^\circ \quad \dots (1)$$

$$\Delta_r G^\circ_{T_1} = \Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_1} - \Delta_r S^\circ \quad \dots (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette équation permet de déterminer l'enthalpie libre de réaction à une température T_2 différente de T_1 .

5. VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE EN L'ABSENCE DE RÉACTION CHIMIQUE

5.1. Expression différentiel

Considérant une transformation élémentaire, **réversible**, d'un système fermé, sans réaction physico-chimique au cours de laquelle le seul travail mis en jeu et celui des forces de pression. Dans ces conditions :

$$\delta W = -PdV \text{ et } dS_i = 0$$

$$\delta Q = TdS$$

D'où :

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

$$dU = TdS - PdV$$

Et :

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

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

$$\boxed{dH = TdS - VdP}$$

Et :

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$\boxed{dF = -PdV - SdT}$$

Et :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

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

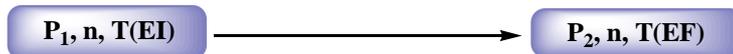
dG étant une différentielle totale exacte, il résulte de la relation précédente, les deux relations suivantes :

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

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

5.2. Variation avec la pression à température constante

Considérons la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait :



Comme :

$$dG = VdP - SdT$$

A température constante :

$$dG = VdP \quad \text{Et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

D'où :

$$\int_{EI}^{EF} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad \text{avec} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Delta G_T = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\boxed{\Delta G_T = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et on écrit : G_T°

$$\Delta G_T = G_{P,T} - G_T^\circ = nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$G_{P,T} = G_T^\circ + nRT \ln P$$

$G_{P,T}$: enthalpie libre de n moles de gaz parfait à la température T sous la pression P .

G_T° : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T .

Pour un gaz parfait dans un mélange :

$$\Delta G_T = G_{P,T} - G_T^\circ = nRT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = nRT \ln \frac{x_i P}{P^\circ}$$

$$G_{P,T} = G_T^\circ + nRT \ln P_i = G_T^\circ + nRT \ln x_i P$$

Avec : x_i : représente la fraction molaire du gaz dans le mélange et P_i : sa pression partielle.

6. POTENTIEL CHIMIQUE

Considérons un système homogène (monophasé) constitué de n_1 moles d'une substance A_1 , n_2 moles de A_2 , ..., n_i moles de A_i . L'enthalpie libre G d'un tel système étant une fonction extensive, elle dépend de la composition chimique du système considéré :

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

La dérivée partielle de G par rapport à n_i (nombre de moles du constituant A) à P , T et n_j constants est, par définition, le potentiel chimique μ_i du constituant A_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

D'où :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Dans le cas particulier des transformations à P et T constantes, on retrouve la condition d'évolution spontanée définie par l'équation :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Cette expression est une des expressions clé de la thermodynamique chimique.

L'enthalpie libre totale d'un système chimique est reliée directement aux potentiels chimiques de ses constituants. La fonction G étant une fonction extensive, on a, dans le cas d'un système chimique comprenant un seul constituant :

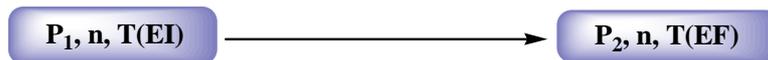
$$G_i = n_i \mu_i$$

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i} = G_{m,i}$$

On constate donc que :

Le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire G_m

Soit la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait à composition constante:



Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$$\Delta G_T = G_{P,T} - G_T^\circ = nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\boxed{G_{P,T} = G_T^\circ + nRT \ln P}$$

D'où :

$$\Delta \mu_T = \mu_{P,T} - \mu_T^\circ = nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\boxed{\mu_{P,T} = \mu_T^\circ + nRT \ln P}$$

$\mu_{P,T}$: potentiel chimique de n moles de gaz parfait à la température T sous la pression P .

μ_T° : potentiel chimique standard de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T .

Pour un gaz parfait dans un mélange :

$$\Delta \mu_T = \mu_{P,T} - \mu_T^\circ = nRT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = nRT \ln \frac{x_i P}{P^\circ}$$

$$\boxed{\mu_{P,T} = \mu_T^\circ + nRT \ln P_i = \mu_T^\circ + nRT \ln x_i P}$$

Avec : x_i représente la fraction molaire du gaz dans le mélange et P_i : sa pression partielle.

BIBLIOGRAPHIE

- J.R.W. Warn and A.P.H. Peters, *Concise Chemical Thermodynamics*, Second edition, Thomson Press, **1999**. India. (ISBN 0 7487 4445 2).
- B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète, V. Prévost, *Chimie tout-en-un*, Dunod, **2008**, Paris. (ISBN 978-2-10-053789-1).
- E. Brian Smith, *Basic Chemical Thermodynamics*, Fifth edition, Imperial College Press, London, **2004**. (ISBN 1-86094-445-0).
- H. Donald Brooke Jenkins, *Chemical Thermodynamics at a Glance*, first edition, Blackwell Publishing, **2008**. (ISBN: 978-1-4051-3997-7).
- Leo Lue, *Chemical Thermodynamics*, Ventus Publishing ApS, **2009**. (ISBN: 978-87-7681-497-7).
- M.A. Oturan, M. Robert, *THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE*, Presses Universitaires de Grenoble, **1997**.
- S, Stølen, T. Grande, *Chemical Thermodynamics of materials: Macroscopic and Microscopic Aspects*, John Wiley & Sons Ltd, **2004**. (ISBN 0-471-49230-2).
- P.W. Atkins, *Chaleur et désordre : Le deuxième principe de la thermodynamique*, Pour la Science, **1987**, (ISBN 2-84245-018-2).
- J.P. PÉREZ, I. PRIGOGINE, *Thermodynamique : Fondements et applications*, Deuxième édition, Masson, Paris, **1997**. (ISBN : 2-225-85572-2).
- Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil, *Chimie PCSI*, hachette supérieur, Paris, **2010**, (I.S.B.N. 978-2-0118-1752-5).
- M. Pullicino, tout le cours-*Thermodynamique PCSI, MPSI, PTSI*, Nathan, classe prépa, **2012**.
- Durupthy, J. Estienne, A. Jaubert, O. Durupthy, *chimie 2^e année MP-MP*-PT-PT**, hachette supérieur, Paris, **2004**, (I.S.B.N. 978-2-0118-1760-0).
- M. Announ, *cours de chimie 2 (thermodynamique et cinétique chimique)*, HarounB, **2013**. Disponible sur www.harounb.fr.gd , consulté le 10/02/2016.