

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran**

**Thermodynamique**  
**Cours et exercices corrigés**

**Proposée par :**  
**Dr. ZEGHADA Sarah**

**Année universitaire**  
**2020/2021**

## **AVANT-PROPOS**

Cet ouvrage est destiné aux étudiants des classes préparatoires aux grandes écoles et du premier cycle de l'enseignement supérieur (ST, SM). Il comporte des cours détaillés en thermodynamique ainsi que des exercices corrigés.

Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur les gaz parfaits et sur les différents types d'énergie et comprendre leurs échanges afin de permettre aux étudiants d'acquérir les définitions de base de la thermodynamique.

Dans le deuxième chapitre, le cours proposé traite le premier principe de la thermodynamique et savoir l'appliquer aux gaz parfaits.

Le troisième chapitre est basé sur le second principe de la thermodynamique, la notion d'entropie, le cycle de Carnot ainsi que le fonctionnement des moteurs thermiques.

Dans le quatrième chapitre, le cours est consacré sur l'application du premier principe et du second principe aux réactions chimiques.

Enfin le Chapitre V définit deux nouvelles fonctions thermodynamiques, l'enthalpie libre et l'énergie libre et comprendre leurs importance dans l'évolution des systèmes en général et des réactions chimiques en particulier.

Ce manuscrit est la synthèse de nombreux ouvrages et documents accessibles en ligne en respectant le programme proposé par le ministère d'enseignement supérieur et la recherche scientifique aux classes préparatoires.

**Chapitre I : Notions générales de la thermodynamique**

I.	Introduction à la thermodynamique : .....	1
1.	Notion de système : .....	1
a.	Définition : .....	1
b.	Les différents types de systèmes : .....	1
c.	Paramètres d'état : .....	2
d.	Fonction d'état : .....	2
e.	Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système : .....	3
f.	Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur : .....	4
g.	Transformation de l'état d'un système : .....	4
2.	Modèle de gaz parfait : .....	5
a.	Définition : .....	5
b.	Equation d'état des gaz parfaits : .....	5
c.	Masse volumique et densité des gaz parfaits : .....	6
d.	Les lois des gaz parfaits : .....	6
e.	Mélanges des gaz parfaits : .....	7
3.	Comportement des gaz aux basses pressions : .....	8
a.	Diagramme de Clapeyron : .....	8
b.	Variation des coordonnées d'Amagat en fonction de la pression : .....	8
c.	Notion de température .....	9
4.	Les gaz réels .....	10
II.	Echanges d'énergie.....	10
1.	Notions de chaleurs ou de quantité de chaleur Q .....	10
a.	Capacité thermique C (J/K ou cal/k) .....	11
b.	Différentes expressions de la chaleur pour les systèmes $f(P, V, T) = 0$ .....	12
c.	Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations : .....	12
d.	Calcul de la température d'équilibre .....	13
e.	Calorimétrie .....	14
2.	Le travail : .....	15
a.	Calcul du travail pour les différentes transformations : .....	15
	Exercices corrigés.....	17
I.	Principe d'équivalence entre la chaleur et le travail : .....	23
1.	Principe de l'équivalence : énoncé 1 .....	23
2.	Principe de l'équivalence : énoncé 2.....	23
3.	Principe de l'état initial et de l'état final : .....	23

II. Energie interne .....	24
1. Définition .....	24
2. Signification physique de l'énergie interne U : .....	24
3. Expérience de Joule (1843) .....	25
III. Application du premier principe au gaz parfait .....	25
1. Transformation à volume constant .....	25
2. Transformation à pression constante .....	25
3. Expression différentielle de l'énergie interne : .....	26
4. Expression différentielle de l'enthalpie : .....	27
5. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait .....	28
a. Première méthode : .....	28
b. Deuxième méthode : .....	29
6. Transformation adiabatique irréversible d'un gaz parfait : .....	30
7. Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique .....	30
8. Relation entre $\Delta H$ et $\Delta U$ pour un gaz parfait : .....	30
9. Relation de Mayer : .....	30
10. Tableau récapitulatif : .....	31
Exercices corrigés .....	32
I. Introduction : Evolution spontanée et non spontanée .....	37
II. Enoncé du second principe : .....	38
1. Enoncé de Clausius : .....	38
2. Enoncé de Kelvin : .....	38
3. Machine thermodynamique : .....	38
a. Machine monotherme : .....	39
b. Machine ditherme : .....	40
➤ Moteur ditherme : .....	40
➤ Récepteur ditherme : .....	40
c. Etude du cycle de Carnot : .....	40
d. Le rendement des moteurs thermiques réversibles .....	42
4. Définition d'entropie : .....	43
III. Calcul des variations d'entropie dans le cas des gaz parfaits : .....	44
1. Transformation isobare : .....	44
2. Transformation isochore: .....	44
3. Transformation isotherme : .....	44
4. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V): .....	44
5. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, V): .....	45
6. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, V): .....	46

7.	Transformation adiabatique.....	46
a.	Transformation adiabatique réversible:.....	46
b.	Transformation adiabatique irréversible:.....	46
IV.	Variation d'entropie des corps purs : .....	47
1.	Variation d'entropie lors avec la température : .....	47
2.	Variation d'entropie lors des changements d'états :.....	47
3.	Interprétation statistique de l'entropie : .....	48
V.	Troisième principe de la thermodynamique .....	49
1.	Enoncée du 3ème principe : .....	49
2.	Entropie molaire absolue :.....	49
	Exercices corrigés.....	51
I.	Thermochimie relative au premier principe :.....	55
1.	La chaleur de la réaction : .....	55
a.	Relation entre $Q_V$ et $Q_P$ :.....	55
b.	Etat standard :.....	56
c.	Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^\circ$ : .....	57
d.	Enthalpie de dissociation $\Delta H_d^\circ$ :.....	57
2.	Calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique :.....	57
a.	Détermination indirecte des enthalpies de réaction : loi de Hess .....	57
b.	Cycle de Hess :.....	59
3.	Enthalpie de formation d'une liaison : $\Delta H_l$ ou énergie de liaison $E_l$ .....	59
a.	Enthalpie de formation des atomes gazeux : .....	60
4.	Effet de température : loi de Kirchhoff.....	61
5.	Energie réticulaire :.....	64
6.	Température de flamme et température d'explosion :.....	65
II.	Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique : .....	66
1.	Entropie d'une réaction : .....	66
2.	Influence de la température sur l'entropie standard de réaction :.....	67
	Exercices corrigés.....	68
I.	Introduction :.....	73
1.	Evolution à volume constant : .....	73
2.	Evolution à pression constante :.....	74
II.	Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique :.....	75
1.	Variation avec la pression à température constante.....	75
2.	Variation avec la température à pression constante.....	75
III.	Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques : .....	76
1.	Sens d'évolution d'une réaction chimique :.....	76

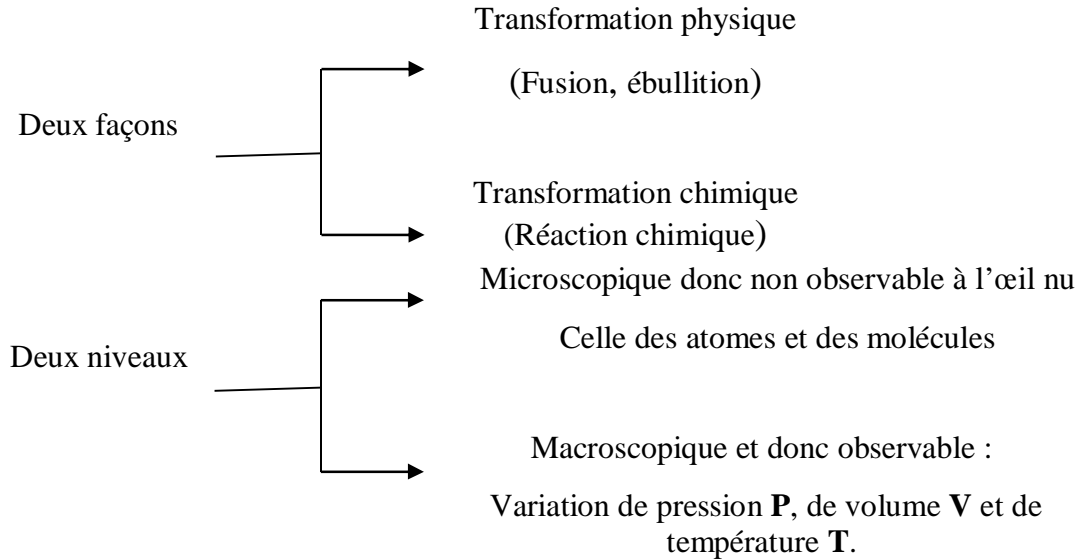
2. Détermination de $\Delta G_R$ à partir des grandeurs standard de réaction : .....	76
3. Détermination de $\Delta G_R$ à partir de l'enthalpie libre standard de formation, $\Delta G_f^\circ$ : .....	77
4. Variation de $\Delta G_R$ avec la température : .....	77
Exercices corrigés.....	79
Références bibliographiques .....	82

**Chapitre I :**  
**Notions générales en thermodynamique**

## I. Introduction à la thermodynamique :

Est-il possible de prévoir une réaction chimique ? Et si oui, comment ?

Or dans toute transformation de la matière, il existe **deux façons de faire** et **deux niveaux** :



La thermodynamique, science phénoménologique s'intéresse au deuxième niveau. Elle prévoit l'évolution, d'un système en s'appuyant sur deux notions : **l'énergie** et **l'entropie**.

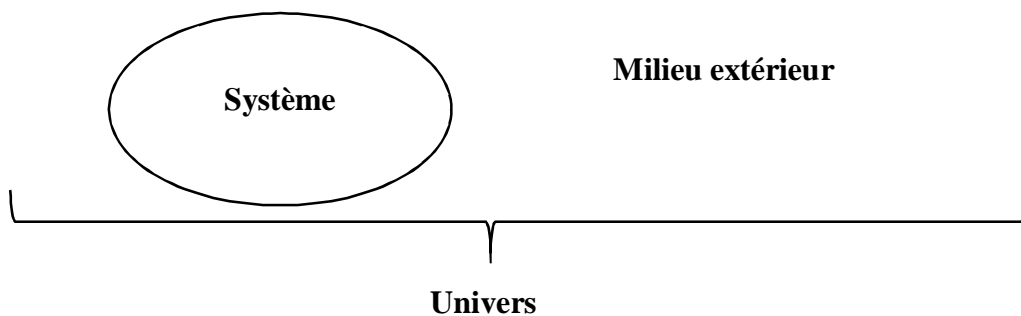
« Dans l'univers, la première se conserve et la deuxième ne peut qu'augmenter »

### 1. Notion de système :

#### a. Définition :

Le système est une partie de l'univers dans laquelle s'effectue la transformation étudiée, et qui est délimitée par des frontières réelles ou fictives. Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue l'extérieur.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers.



#### b. Les différents types de systèmes :

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes.

- 1) **Système ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur. Exemple : feu de bois, marmite, une cellule vivante, ballon de distillation.



## Notions générales de la thermodynamique

- 2) **Système fermé** : se dit d'un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur mais peut échanger de l'énergie sous forme de travail ou de chaleur. Exemple : réfrigérateurs, montage à reflux, réaction chimique dans un récipient clos.
- 3) **Système isolé** : aucun transfert avec le milieu extérieur (ni d'énergie, ni de matière). Exemple : réaction chimique dans un récipient scellé isolé de l'extérieur, univers.

Système	Nature des transferts		Exemples
	Energie	Matière	
Isolé	Non	Non	<b>Univers</b>
Fermé	Oui	Non	<b>Réfrigérateurs</b>
Ouvert	Oui	Oui	<b>Feu de bois</b>

### c. Paramètres d'état :

Un système est caractérisé par son état. L'état est décrit par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées paramètres d'état. Exemple : température **T**, pression **P**, volume **V**, nombre de moles **n**. Certains de ces paramètres ne sont pas indépendants mais peuvent être reliés par une ou plusieurs équations d'états. Elles sont liées par une relation appelée équation d'état du système. Exemple : **PV = nRT**

#### Paramètres intensifs et extensifs :

- Un paramètre extensif est proportionnel à la quantité de matière. Il est défini pour l'ensemble du système.

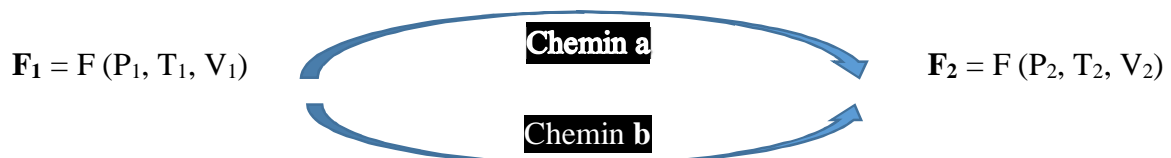
Exemples : Volume, masse, quantité de matière.

- Un paramètre intensif est défini en chaque point d'un système et est indépendant de la quantité de la matière.

Exemple : masse volumique, la pression, la concentration, la température.

### d. Fonction d'état :

Est une fonction dont la valeur ne dépend que de l'état macroscopique du système. La variation d'une fonction d'état ne dépend donc pas du chemin suivi. La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et l'état final.



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.

**Propriétés d'une fonction d'état :** Trois conditions doivent être réalisées pour qu'une fonction  $F(x, y)$  soit une fonction d'état :

- Les dérivées secondes croisées doivent être égales :

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

- 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 :

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

$\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y$  étant la dérivée partielle de  $F$  par rapport à  $x$ ,  $y$  étant constant.

La variation de  $F$ ,  $dF$  (ou  $\Delta F$  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 :

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

- $\int_{\text{cycle}} dF = 0$

**Exemple :** démontrer que la température est une fonction d'état

$$PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$$

$$A = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{nR} \Rightarrow \frac{\partial A}{\partial V} = \frac{1}{nR}$$

$$B = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{nR} \Rightarrow \frac{\partial B}{\partial P} = \frac{1}{nR}$$

$$\text{Donc } \frac{\partial^2 T}{\partial P \partial V} = \frac{\partial^2 T}{\partial V \partial P} = \frac{1}{nR}$$

La température  $T$  est une fonction d'état et  $dT = \frac{V}{nR} dP + \frac{P}{nR} dV$  est une différentielle totale exacte **DTE**.

### e. Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système :

Sous l'influence d'échange ou de transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Le système évolue et il est variable. L'état du système est modifié. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

### *Etat d'équilibre d'un système :*

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et lorsqu'il n'y a aucun transfert (matière, énergie) entre le système et le milieu extérieur.

- ✓ **Equilibre thermique** : **T** constant
- ✓ **Equilibre mécanique** : **P** Constante
- ✓ **Equilibre chimique** : composition constante.

### f. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur :

- **Différents types de transferts :**

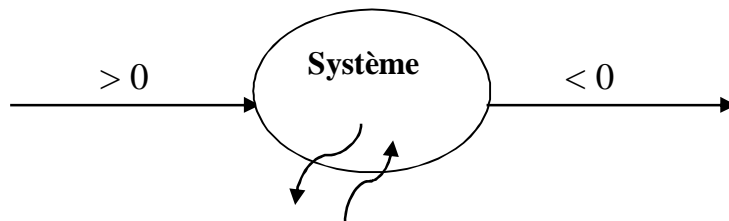
- Transfert d'énergie sous forme de chaleur notée  $Q$  ou sous forme de travail mécanique noté  $W$ .

$Q, W$  s'expriment en joule (J).

- Transport de matière.

- **Convention**

- ✓ Les quantités (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.
- ✓ Les quantités **cédées** au milieu extérieur sont comptées **négativement**.



### g. Transformation de l'état d'un système :

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état initial à un état final.

Les différents types de transformations :

- **Transformations à pression constante**  $P_{\text{initiale}} = P_{\text{finale}}$  : **isobare**
- **Transformations à température constante**  $T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$  : **isotherme**
- **Transformations à volume constant**  $V_{\text{initial}} = V_{\text{final}}$  : **isochore**
- **Transformations adiabatique** :  $Q = 0$ , pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- **Transformations réversible** :

Transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisée en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct. Ceci est un modèle (n'existe pas réellement), c'est le cas limite où la transformation resterait toujours près de l'état d'équilibre soit une transformation infiniment lente. A ne pas confondre avec équilibre.

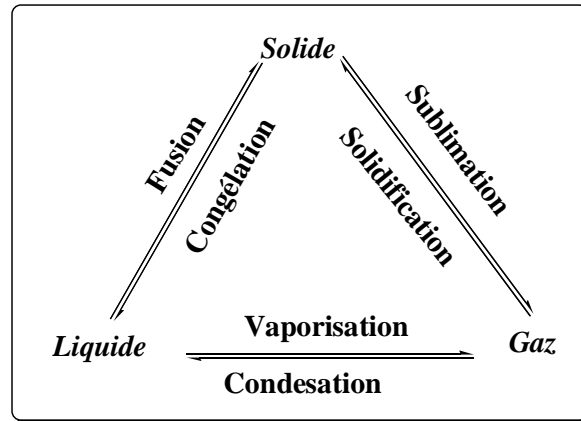
- **Transformation irréversible** :

Toute transformation réelle est irréversible ce sont des transformations rapides et brutales, les variables d'état intermédiaires ne sont pas connues à chaque instant sauf pour l'état initial et l'état final.

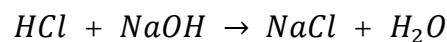
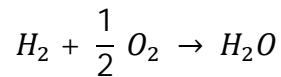
- **Transformation naturelle** : spontanée, elle est irréversible, elle ne peut évoluer que dans un seul sens.

• **Transformation physique ou transformation de changement d'état :**

Les changements d'état se font à pression et à température constante.



• **Transformation chimique :**



2. **Modèle de gaz parfait :**

a. **Définition :**

On appelle un gaz parfait un ensemble de molécules sans interaction entre elles en dehors des chocs élastiques qui occupe le maximum de volume offert. Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression et il obéit à la loi d'état :  $PV = nRT$ .

b. **Equation d'état des gaz parfaits :**

$$PV = nRT$$

**P** : Pression à l'intérieur du système en pascal (**Pa**)

**V** : Volume du système en mètre cube (**m<sup>3</sup>**)

**n** : Nombre de mole de gaz du système en moles (**mol**)

**R** : constantes des gaz parfaits (**J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>**)

**T** : Température du système en Kelvin (**K**)

La constante des gaz parfaits a pour valeur : **R=8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>**

**Remarque :**

- Conditions normales de température et pression (CNTP)  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  à  $0^\circ\text{C}$  et on peut calculer  $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ l. mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
- $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ .

**c. Masse volumique et densité des gaz parfaits :**

$$\rho = \frac{MP}{RT}$$

$\rho$ : Masse volumique (**Kg.m<sup>3</sup>**)

**M**: masse molaire (**Kg. mol<sup>-1</sup>**)

**P**: pression du gaz (**Pa**)

**R**: constante des gaz parfaits (**J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>**)

**T**: température absolue (**K**)

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

La masse molaire moyenne de l'air vaut 29 g.mol<sup>-1</sup>. On en déduit la formule :

$$M_{gaz} = 29d_{gaz}$$

**d. Les lois des gaz parfaits :**

- **Loi de Boyle Mariotte :**

A température constante, la pression d'une masse d'un gaz parfait est inversement proportionnelle à son volume.

$$PV = \text{cte}$$

Une autre formulation de cette loi peut être utile :

$$P_i V_i = P_f V_f$$

- **Loi de Gay-Lussac**

L'échauffement (ou refroidissement) à pression constante d'une quantité fixe d'un gaz parfait permet d'écrire :

$$\frac{V}{T} = \text{cte} = \frac{nR}{P}$$

On peut écrire aussi :

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$$

A pression constante, le volume d'une masse d'un gaz parfait est proportionnel à sa température.

- **Loi de Charles :**

A volume constant, la pression d'une masse d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température.

$$\frac{P}{T} = \text{cte} = \frac{nR}{V}$$

On peut écrire aussi :

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$

**e. Mélanges des gaz parfaits :**

- **Définition d'un mélange idéal :**

Un mélange de gaz parfait est dit idéal quand toutes les particules (qu'elles soient identiques ou non) ne subissent que des chocs élastiques et aucune autre interaction. La pression totale d'un mélange ne dépend alors pas de la nature des gaz présents, mais uniquement de la quantité totale de matière.

- **Fraction molaire du constituant d'un mélange**

Quantité de matière totale dans le mélange :

$$n_{\text{totale}} = \sum_i n_i$$

Fraction molaire de chaque constituant :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}}$$

- **Masse molaire moyenne d'un mélange**

La masse molaire moyenne d'un mélange est définie par :

$$M_{\text{mélange}} = \frac{m_{\text{totale}}}{n_{\text{totale}}} = \sum_i x_i M_i$$

- **Masse volumique et densité d'un mélange**

$$\rho = \frac{M_{\text{mélange}} P}{RT} \quad M_{\text{mélange}} = 29 d_{\text{mélange}}$$

- **Loi de Dalton, les pressions partielles :**

On appelle  $P_i$  : pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz, la pression que ce gaz exerce sur les parois du récipient s'il était seul à occuper à la même température.

$$P_{\text{totale}} = \sum_{i=1}^n P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

➤ Quel est la relation entre la pression totale  $P_{\text{totale}}$  et la pression partielle  $P_i$  ?

Pour un gaz, on a:

$$P_i V = n_i R T \quad (1)$$

Et pour le mélange :

$$P_{\text{totale}} V = n_{\text{totale}} R T \quad (2)$$

(1) / (2), nous donne:

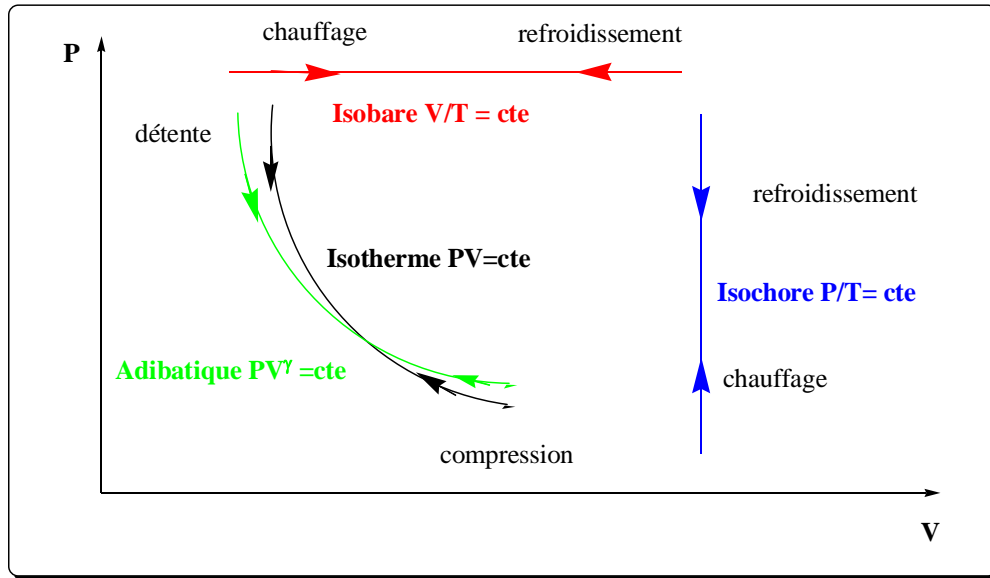
$$\frac{P_i}{P_{\text{totale}}} = \frac{n_i}{n_{\text{totale}}}$$

$$\Rightarrow P_i = x_i P_{\text{totale}}$$

3. Comportement des gaz aux basses pressions :

a. Diagramme de Clapeyron :

Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression  $P$  en ordonnée et le volume  $V$  en abscisse.



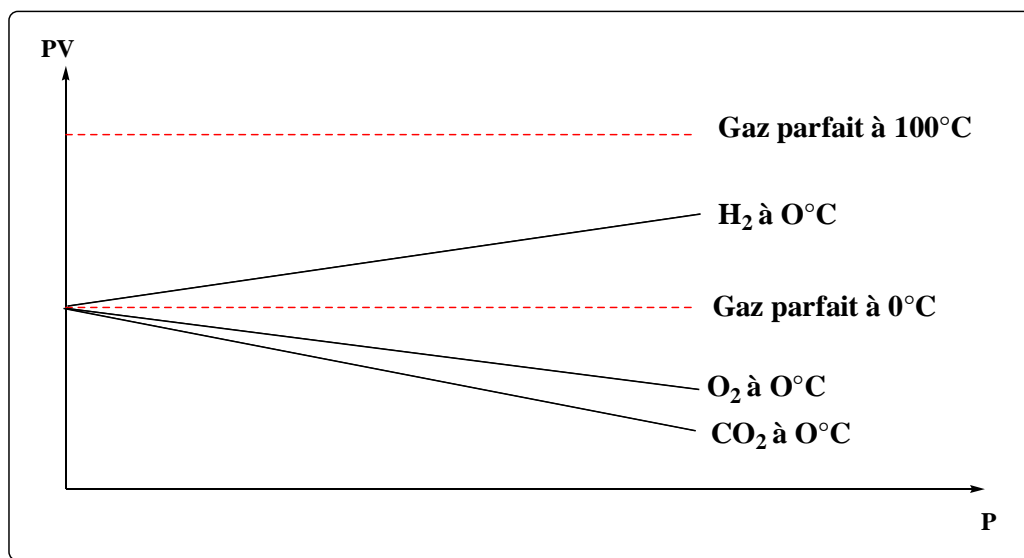
b. Variation des coordonnées d'Amagat en fonction de la pression :

Le diagramme d'Amagat est un diagramme thermodynamique représentant, pour un fluide donné et à température constante, la variation du  $PV$  en fonction de la pression.

Ce diagramme permet de distinguer facilement un comportement de type gaz parfait : dans ce diagramme les isothermes du gaz parfait sont des droites horizontales ( $PV = nRT_0 = Cte$ ). La différence de comportement entre gaz réel et gaz parfait est donc plus facile à visualiser.

On constate qu'à basse pression toutes les isothermes convergent vers le même point correspondant au gaz parfait.

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV = nRT$$



Pour diminuer la pression à T fixée, il faut augmenter le volume. À basse pression les molécules sont ainsi plus éloignées les unes des autres et donc leurs interactions deviennent négligeables.

La loi des gaz parfaits est une loi approchée qui ne représente correctement le comportement des gaz qu'aux faibles pressions.

### c. Notion de température

- **Définition :**

La température est la grandeur physique qui montre l'énergie thermique d'un corps à celle d'un autre. Cette propriété qui montre ne décrit qu'un état macroscopique. C'est une propriété qui renseigne sur son état d'équilibre thermique avec un autre système. Deux systèmes en équilibre thermique sont à la même température.

- **Echelle de température :**

Les quatre échelles les plus courantes sont :

- L'échelle Celsius dans laquelle son unité est le degré Celsius.
- L'échelle Kelvin dans laquelle son unité est le kelvin.
- L'échelle Fahrenheit qui utilise les degrés Fahrenheit. L'échelle de Rankine fait référence à l'échelle de température. Il est défini en mesurant en degrés Fahrenheit au-dessus du zéro absolu, il n'a donc pas de valeurs négatives.
- **Échelle Celsius et échelle Kelvin**

L'échelle Celsius est l'échelle la plus utilisée pour exprimer la température. Presque tout le monde utilise l'échelle Celsius (degrés Celsius) pour la mesure de la plupart des mesures. La variation entre un degré et le suivant sur une échelle Celsius est la même que sur une échelle Kelvin. La différence entre les échelles Celsius et Kelvin réside dans la fixation de leur point nul :

- ❖ Sur l'échelle Celsius, 0°C correspond au point de congélation de l'eau.
- ❖ Sur l'échelle Kelvin, le zéro degré correspond au niveau minimum qu'un corps pourrait théoriquement atteindre. Les échelles Kelvin sont mesurées en kelvin mais étaient auparavant appelées degrés Kelvin.
- **Échelle Fahrenheit et échelle de Rankine**

Cependant, notamment aux États-Unis, quelques pays utilisent encore quotidiennement l'échelle Fahrenheit. C'est une échelle historique. Dans cette échelle, le point de congélation de l'eau est de 32 ° F et le point d'ébullition de l'eau est de 212 ° F.



L'échelle de Rankine fait référence à l'échelle de température définie en mesurant en degrés Fahrenheit au-dessus du zéro absolu.

Le physicien et ingénieur écossais William Rankine a proposé l'échelle de Rankine en 1859.

*Exemple de température :*

La description	Kelvin	Degrés Celsius	Degrés Fahrenheit	Degrés Rankine
Zéro absolue	0	- 273.15	-495,67	0
Température de fusion de l'eau	273,15	0	+32	491,67
Température de l'eau bouillante	373,15	100	+212	671,67

#### 4. Les gaz réels

Equation d'état des gaz réels (**Vander Waals, Berthelot**)

- Vander Waals

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

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

- Berthelot

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

Avec a et b des constantes caractéristiques du gaz.

## II. Echanges d'énergie

### 1. Notions de chaleurs ou de quantité de chaleur Q

La chaleur est une forme d'énergie qui apparaît au cours de transfert d'énergie entre corps ou système qui ne sont pas à la même température.

Exemple :

$$\begin{array}{cc} \text{Corps A} & \text{Corps B} \\ T_A & T_B \end{array}$$

$T_A \neq T_B \rightarrow$  Echange de chaleur

$T_A = T_B \rightarrow$  pas d'échange de chaleur entre A et B

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT$$

dT : représente l'accroissement de température

C : la capacité thermique ou Chaleur thermique ou chaleur spécifique exprimée en J. K<sup>-1</sup> ou cal K<sup>-1</sup>.

**a. Capacité thermique C (J/K ou cal/k)**

L'énergie qu'il faut fournir à un corps pour augmenter sa température d'un degré (ou d'un Kelvin)

On distingue les capacités thermiques suivantes :

$$C = n c_n = m c_m$$

- C<sub>n</sub> : capacité thermique molaire ; elle est exprimée par J/mol.K ou cal/mol.K
- C<sub>m</sub> : capacité thermique massique ; elle est exprimée par J/g.K ou cal/g.K
- C<sub>p</sub> : capacité à pression constante ; elle peut être molaire ou massique
- C<sub>v</sub> : capacité à volume constant ; elle peut être molaire ou massique.

Les capacités thermiques à pression constante C<sub>p</sub> et à volume constant C<sub>v</sub> dépendent de la nature du corps et son état :

➤ Pour les solides : C<sub>p</sub> ≈ C<sub>v</sub>

Dans le cas des solides, on considère que les chaleurs thermiques massiques ne varient pas en fonction de la pression, la chaleur massique des solides dépend de la nature du corps.

*Exemple:*

$$c_{\text{glace}} = 0,5 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}; c_{\text{cuivre}} = 0,095 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

➤ pour les liquides : C<sub>p</sub> ≈ C<sub>v</sub>

Comme pour les solides, on considère que les chaleurs thermiques massiques des liquides ne varient pas en fonction de la pression

*Exemple:*

$$c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}; c_{\text{ethanol}} = 0,581 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

➤ Pour les gaz parfaits : C<sub>p</sub> ≠ C<sub>v</sub>

Les chaleurs thermiques C<sub>p</sub> et C<sub>v</sub> sont indépendants de la température.

**C<sub>p</sub>** : chaleur thermique massique à pression constante.

**C<sub>v</sub>** : chaleur thermique massique à volume constant.

✓ Pour les gaz monoatomiques

$$c_v = \frac{3}{2} R \text{ et } c_p = \frac{5}{2} R$$

✓ Pour les gaz diatomiques

$$c_v = \frac{5}{2} R \text{ et } c_p = \frac{7}{2} R$$

✓ Pour les gaz parfaits

$$c_p - c_v = R \text{ ou } C_p - C_v = nR \text{ Relation de Mayer}$$

**Remarque :**

Pour la plupart des gaz réels, les capacités thermiques varient avec la température. On peut alors représenter les variations des chaleurs massiques sous la forme d'un polynôme du type :

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

Exemples :

$$c_p (Br_2, g) = 35,2 + 4,2 \cdot 10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$$

$$c_p (CO_2, g) = 32,22 + 22,2 \cdot 10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$$

**b. Différentes expressions de la chaleur pour les systèmes f (P,V,T)= 0**

On peut exprimer la chaleur par différentes formules mathématiques en fonction des variables P,T et V :

$$Q = f(T,P) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP = C_p dT + h dP$$

$$Q = f(T,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + l dV$$

$$Q = f(P,V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV = \lambda dP + \alpha dV$$

$C_p, C_v, h, l, \lambda, \alpha, \dots$  ...ce sont des coefficients calorimétriques

**c. Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations :**

La quantité de chaleur dépend de chemin suivi (elle n'est pas une fonction d'état). Pour calculer la quantité de chaleurs, il faut déterminer le chemin suivi.

- **Transformation à volume constant :**

$$\partial Q = \partial Q_v = C_v dT$$

$$Q = Q_v = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT$$

- **Transformation à pression constante**

$$\partial Q = \partial Q_p = C_p dT$$

$$Q = Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

- **Transformation adiabatique :**

$Q = 0 \Rightarrow$  Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

- **Chaleurs latentes de changements d'état physique :**

C'est la quantité de chaleur notée **L** nécessaire pour effectuer à température constante, le changement d'état physique d'une mole ou d'un gramme (**1g**) du corps pur considéré, la pression reste constante et égale à la pression d'équilibre entre les deux états.

$L_{fus}$  : la chaleur latente de fusion

$L_{vap}$  : la chaleur latente de vaporisation

$L_{sub}$  : la chaleur latente de sublimation

Exprimés en  $J.mol^{-1}$  ;  $cal. mol^{-1}$  ;  $J. g^{-1}$  ;  $cal. g^{-1}$ .

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

$$Q_{fus} = m L_{fus} = n L_{fus}$$

$$Q_{vap} = m L_{vap} = n L_{vap}$$

$$Q_{sub} = m L_{sub} = n L_{sub}$$

Remarque :

$$L_{fus} = -L_{congélation} ; L_{vap} = -L_{condensation} ; L_{sub} = -L_{solidification}$$

- **Signe de Q :**

$Q < 0$  : le système libère de la chaleur, la réaction est dite exothermique.

Exemple : la soude NaOH dans l'eau

$Q > 0$  : le système gagne de la chaleur, la réaction est dite endothermique.

Exemple : nitrate de potassium  $KNO_3$  dans l'eau

$Q = 0$  : pas d'échange avec l'extérieur, la réaction est dite athermique

Exemple : Equilibre d'estérification

**d. Calcul de la température d'équilibre**

Les échanges de la quantité de chaleur se font dans des récipients isolé thermiquement (il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur)

$$\sum_{i=0}^n Qi = 0$$

$$\Sigma Qi = Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0$$

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Donc :

$$T_e = \frac{\sum m_i c_i T_i}{\sum m_i c_i}$$

Cette relation n'est pas applicable que si les deux corps ne subissent aucun changement d'état physique.

Dans le cas où il y a un changement d'état physique, il faut prendre en considération la quantité de chaleur de changement d'état (fusion, vaporisation).

Exemple :

$$\sum Q_i = 0 \rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_{fus} = 0$$

### e. Calorimétrie

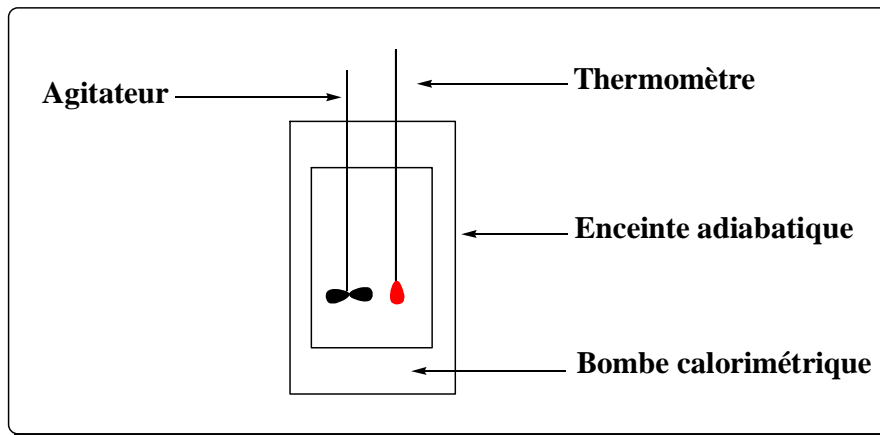
La calorimétrie est une méthode expérimentale pour calculer la chaleur d'une réaction, la capacité thermique d'un corps ou la chaleur latente de fusion. La calorimétrie s'applique aux réactions totales et rapides.

On considère que la chaleur de la réaction  $Q_R$  (ou de la transformation) est totalement absorbé par le calorimètre qui passe de la température  $T$  à  $T+\Delta T$

Si  $\Delta T > 0 \rightarrow Q_R > 0 \rightarrow$  absorption de chaleur

$\Delta T < 0 \rightarrow Q_R < 0 \rightarrow$  dégagement ou perte de chaleur

- **Le calorimètre :**



Le calorimètre est une enceinte (récipient) isolé dans laquelle on introduit les réactifs. La mesure de la variation de température  $\Delta T$  de l'ensemble (calorimètre et réactifs) permet de calculer la chaleur de la réaction. Donc le calorimètre est un système thermodynamique isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur, sa parois est indéformable (rigide) et adiabatique ( $Q=0$ ).

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

- **La valeur ou la masse en eau du calorimètre :**

On appelle la valeur en eau ou la masse en eau du calorimètre  $\mu$ , la masse d'eau qui prélève la même quantité de chaleur "capacité thermique" que le calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur, enceinte interne).

$$C = \mu c_{H_2O, liquide}$$

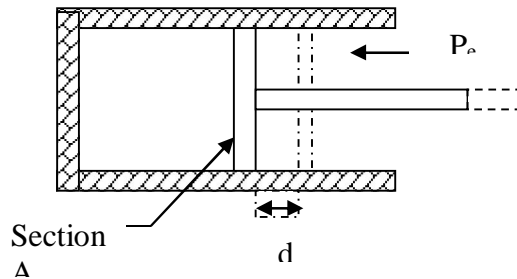
Soit :

$C$  : la capacité calorifique du calorimètre exprimée en  $J \cdot K^{-1}$  ou  $cal \cdot K^{-1}$ .

$\mu$  : la valeur en eau du calorimètre exprimée en **g**

## 2. Le travail :

Considérons un récipient fermé sur un coté par un piston de masse très petite, susceptible, le cas échéant de se déplacer sans friction lorsqu'on laisse le système évoluer spontanément ou lorsqu'on lui impose une contrainte extérieure.



Soit  $P_{ext}$  la pression extérieure constante agissant sur le piston. Le travail  $W$  effectué par le système contre la pression extérieur s'écrit :

$$W = P_{ext} \cdot A \cdot d = P_{ext} \Delta V$$

- Si  $P_{ext} = 0 \rightarrow W = 0$
- Si  $P_{ext} > P_{int} \rightarrow$  le système peut être comprimé (compression)

Le système reçoit du travail,  $W_{sys} > 0$  et  $\Delta V < 0$

- Si  $P_{ext} < P_{int} \rightarrow$  le système peut être dilaté (détente)

Le système cède du travail,  $W_{sys} < 0$  et  $\Delta V > 0$

Pour tenir compte dans tous les cas de la convention adoptée, on affecte du signe (-), l'expression du travail s'écrit :

$$W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$$

Le travail mis en jeu par le système au cours de la variation de volume est alors donné par l'intégrale :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

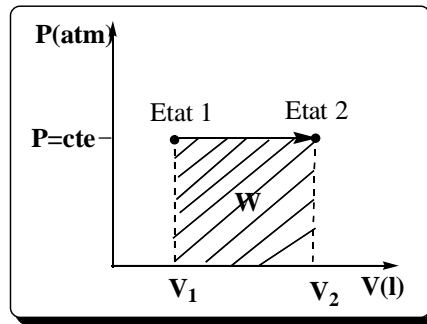
### a. Calcul du travail pour les différentes transformations :

- **Transformation isochore :**

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$$

- **Transformation isobare :**

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



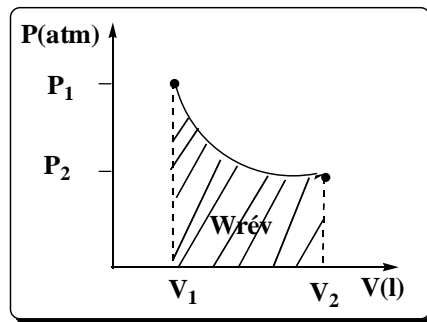
- **Transformation isotherme réversible :**

$$P_{ext} = P_{int} = P_{gaz\ parfait} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rév} = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} P_{int} dV = -nRT \int_{V_{initial}}^{V_{final}} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{initial}} = -nRT \ln \frac{P_{initial}}{P_{final}}$$

$\frac{V_{final}}{V_{initial}} = \frac{P_{initial}}{P_{final}}$  Car la transformation est isotherme,  $PV = Cte$

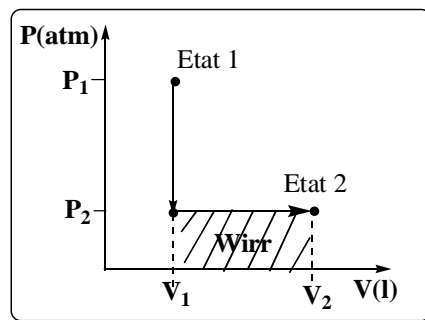


- **Transformation isotherme irréversible**

La transformation s'effectue en deux temps. La pression extérieure passe de  $P_{initial}$  à  $P_{final}$  puis l'expansion du gaz ou la compression s'effectue de façon irréversible (en une seule étape) contre la pression  $P_{final}$  constante.

$$\partial W_{irr} = -P_{ext} dV = -P_{final} \int_{V_{initial}}^{V_{final}} dV$$

$$W_{irr} = -P_{final} (V_{final} - V_{initial})$$



**Exercices corrigés**

**Exercice 1 :**

Calculer la constante des gaz parfaits (R) en :

- L. atm. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>
- L. mmHg. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>
- J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>
- cal. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>

**Solution :**

Dans les conditions normales CNTP (P= 1atm, T= 273K), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22.4 litres :

$$1\text{atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \text{ l. atm. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{760 \cdot 22,4}{273} = 62,35 \text{ l. mmHg. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1,013 \times 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$R = 1,99 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Remarque :

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J} \quad \text{et} \quad 1 \text{ L. atm} = 1,013 \times 10^2 \text{ J} = 24,23 \text{ cal}$$

**Exercice 2 :**

20 g de gaz parfait de masse molaire 44 g/mol se trouvent à 37°C et sous une pression de 4,5.10<sup>5</sup> Pa. Quelle est dans ces conditions, la valeur de masse volumique.

**Solution :**

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{4,5 \cdot 10^5 \cdot 44}{8,31 \cdot 310} = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

**Exercice 3 :**

Un récipient divisé en deux parties par une membrane, la 1<sup>ère</sup> partie contient 5 litres d'un gaz à 9 atm et à T. la 2<sup>ème</sup> contient 10 litres d'un autre gaz à 6 atm et à T.

- On libère la membrane : calculer la pression et le volume de chaque gaz.
- On brise la membrane : calculer P<sub>T</sub> et les pressions partielles.

**Solution :**

❖ Quand on libère la membrane, on a un équilibre mécanique :

$$P'_1 = P'_2$$

$$P_1 V_1 = P'_1 V'_1 = 5 \times 9 = 45 \quad (1)$$

$$P_2 V_2 = P'_2 V'_2 = 10 \times 6 = 60 \quad (2)$$

$$V_1 + V_2 = V'_1 + V'_2 = 15 \quad (3)$$

$$(1) / (2) \text{ donne } \frac{V'_1}{V'_2} = \frac{45}{60} \Rightarrow V'_1 = \frac{3}{4} V'_2 \text{ dans (3) } V'_1 = 6,43 \text{ l et } V'_2 = 8,57 \text{ l}$$



$$P'_1 = \frac{P_1 V_1}{V'_1} = 7 \text{ atm} = P'_2$$

❖ Quand on brise la membrane, les deux gaz se mélangent et occupent le même volume  $V_T = 15 \text{ L}$

$$P_T V_T = n_T R T \Rightarrow P_T = \frac{(n_1 + n_2) R T}{V_T} = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{V_T} = \frac{9 \times 5 + 6 \times 10}{15} = 7 \text{ atm}$$

$$P_1 V_1 = P'_1 V_T \Rightarrow P'_1 = \frac{P_1 V_1}{V_T} = \frac{9 \times 5}{15} = 3 \text{ atm}$$

$$P_T = P'_1 + P'_2 \Rightarrow P'_2 = P_T - P'_1 = 7 - 3 = 4 \text{ atm}$$

#### Exercice 4 :

- 1) Une masse d'un gaz parfait subit une transformation isotherme de l'état défini par ( $P_1 = 1 \text{ atm}$ ,  $V_1 = 2 \text{ l}$ ,  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ) à l'état ( $P_2 = 12 \text{ atm}$ ), calculer  $V_2$  ?
- 2) Cette masse subit une transformation isobare de son état initial jusqu'à  $T = 267^\circ\text{C}$ , calculer  $V_3$  ?
- 3) On introduit cette masse dans un cylindre en acier fermé à  $27^\circ\text{C}$  et  $2 \text{ atm}$ . Quelle est sa pression  $P_4$  si on chauffe jusqu'à  $130^\circ\text{C}$ .

#### **Solution :**

$$\text{Transformation isotherme} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{1 \times 2}{12} = 0,16 \text{ l}$$

$$\text{Transformation isobare} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow V_3 = \frac{V_1 T_3}{T_1} = \frac{540 \times 2}{298} = 3,6 \text{ l}$$

$$\text{Transformation isochore} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_4}{T_4} \Rightarrow P_4 = \frac{V_1 T_4}{T_1} = \frac{403 \times 2}{300} = 2,68 \text{ atm}$$

#### Exercice 5 :

Calculer  $Q$  à pression atmosphérique constante nécessaire pour porter la température :

- 1- de 180 g d'eau de  $0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  à l'état liquide.
- 2- de 220g de glace de  $0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  à l'état vapeur.
- 3- de 330g de glace de  $-10^\circ\text{C}$  à  $127^\circ\text{C}$ .
- 4- de 14,5g d'air de  $67^\circ\text{C}$  à  $830^\circ\text{C}$ . Selon que : a)  $V = \text{Cste}$  ; b)  $P = \text{Cste}$ .

Données:  $C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 1 \text{ cal/g.K}$ ;  $C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 8,22 \text{ cal/mol.K}$

$L_{fus}(\text{glace}) = 334,4 \text{ J/g}$  à  $0^\circ\text{C}$  et  $L_{vap}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 540 \text{ cal/g}$  à  $100^\circ\text{C}$

$C_V(\text{air}) = 20,9 \text{ J/mol.K}$ ;  $M(\text{air}) = 28,96 \text{ g/mol}$

#### **Solution :**

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

$$1- Q = m C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \Delta T = 180.1. (373-273) = 18000 \text{ cal}$$

$$2- Q = Q_{fusion} + Q_{liquide} + Q_{vaporisation} = mL_{fus} + m C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \Delta T + mL_{vap}$$

$$Q = 220.334,4 + 220.1. (373-273) + 220.540 = 17600 + 22000 + 118800 = 158400 \text{ cal}$$

$$3- Q = Q_{solide} + Q_{fusion} + Q_{liquide} + Q_{vaporisation} + Q_{gaz}$$

$$Q = m C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \Delta T + mL_{fus} + m C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \Delta T + mL_{vap} + n C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \Delta T$$

$$Q = 330.0,5. (273-263) + 330.334,4 + 330.1. (373-273) + 330.540 + 330/18,8,22 (400-373)$$

$$Q = 1 + 650 + 26400 + 33000 + 178200 + 4068,9 = 243318,9 \text{ cal}$$

4- A Volume constant :

$$Q = n C_v \Delta T = \frac{14,5}{28,96} \times 20,9 \times (1103 - 340) = 7973,35 \text{ J}$$

A pression constante, On considère que l'air est un gaz parfait :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_p = C_v + R = 20,9 + 8,31 = 29,21 \text{ J. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$Q = n C_p \Delta T = \frac{14,5}{28,96} \times 29,21 \times (1103 - 340) = 11157 \text{ J}$$

### Exercice 6 :

Dans un calorimètre contenant 1Kg d'eau à 15°C on verse 1 Kg d'eau à 65°C, la température finale est de 38,8 °C. Calculer la valeur en eau du calorimètre. On reprend ce calorimètre contenant 1Kg d'eau à 15°C, on y met 50g de glace à 0°C la température finale est de 10,87°C, calculer la chaleur latente de fusion de la glace  $L_{fus}$ . On reprend ce même calorimètre contenant 1Kg d'eau à 15°C, on y met 50g de glace à -5°C, la température finale est de 10,76°C. Calculer la chaleur massique de la glace.

**Solution :**

$$\bullet \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_{cal} = 0$$

$$m_1 C_p (H_2O, l)(T_{eq} - T_1) + m_2 C_p (H_2O, l)(T_{eq} - T_2) + \mu C_p (H_2O, l)(T_{eq} - T_1) = 0$$

$$\mu = \frac{-m_1 (T_{eq} - T_1) - m_2 (T_{eq} - T_2)}{(T_{eq} - T_1)} = 100,84 \text{ g}$$

$$\bullet \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_{fus} + Q_2 + Q_{cal} = 0$$

$$m_1 C_p (H_2O, l)(283,87 - 288) + m_2 L_{fus} + m_2 C_p (H_2O, l)(T_{eq} - 273) + \mu C_p (H_2O, l)(283,87 - 288) = 0$$

$$L_{fus} = \frac{-m_1 C_p (H_2O, l)(283,87 - 288) - m_2 C_p (H_2O, l)(T_{eq} - 273) - \mu C_p (H_2O, l)(283,87 - 288)}{m_2}$$

$$L_{fus} = \frac{-1000(283,87-288) - 50(283,87-273) - 100,84(283,87-288)}{50}$$

$$L_{fus} = 80,05 \text{ cal. g}^{-1}$$

$$\bullet \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_{fus} + Q_{solide} + Q_{cal} = 0$$

$$m_1 C_p (H_2O, l)(283,76 - 288) + m_2 C_p (H_2O, s)(273 - 268) + m_2 L_{fus} + m_2 C_p (H_2O, l)(283,76 - 273) + \mu C_p (H_2O, l)(283,76 - 288) = 0$$

$$C_p (H_2O, s) = \frac{-m_1 C_p (H_2O, l)(283,76 - 288) - m_2 L_{fus} - m_2 C_p (H_2O, l)(283,76 - 273) - \mu C_p (H_2O, l)(283,76 - 288)}{m_2(273 - 268)}$$

$$C_p (H_2O, s) = \frac{-1000(283,76-288) - 50.80 - 50(283,76-273) - 100,84(283,76-288)}{50(273-268)}$$

$$C_p(H_2O, s) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} K^{-1}$$

**Exercice 7 :**

Dans un calorimètre de capacité calorifique négligeable contenant 10 litres d'alcool à 15°C, on ajoute 8 litres d'eau à 50°C. Calculer  $t_e$ . Quelle est la masse de glace à 0°C qu'il faut ajouter au mélange précédent, pour que la nouvelle température d'équilibre soit égale à 0°C.

$$C_p(\text{alcool}) = 2,5 \text{ J/g.K} ; L_{fus}(\text{glace}) = 334,4 \text{ J/g} ; \rho = 0,79 \text{ g/cm}^3.$$

**Solution :**

$$\bullet \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{alcool} + Q_{eau} = 0$$

$$m_1 C_p(\text{alcool})(T_{eq} - T_1) + m_2 C_p(H_2O, l)(T_{eq} - T_2) = 0$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 0,79 \cdot 10^4 = 7900 \text{ g}$$

$$T_{eq} = \frac{m_1 C_p(\text{alcool})(T_1) + m_2 C_p(H_2O, l)(T_2)}{m_1 C_p(\text{alcool}) + m_2 C_p(H_2O, l)} = \frac{7900 \cdot 2,5 \cdot 288 + 8000 \cdot 4,18 \cdot 323}{7900 \cdot 2,5 + 8000 \cdot 4,18} = 310 \text{ K}$$

$$\bullet \sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{alcool} + Q_{eau} + Q_{fusion} = 0$$

$$m_1 C_p(\text{alcool})(T_{eq} - T_1) + m_2 C_p(H_2O, l)(T_{eq} - T_2) + m_{glace} L_{fusion} = 0$$

$$m_{glace} = \frac{-m_1 C_p(\text{alcool})(T_{eq} - T_1) - m_2 C_p(H_2O, l)(T_{eq} - T_2)}{L_{fusion}}$$

$$m_{glace} = \frac{-7900 \cdot 2,5 \cdot (273 - 310) - 8000 \cdot 4,18 \cdot (273 - 310)}{334,4} = 5885,91 \text{ g} = 5,88 \text{ Kg}$$

**Exercice 8 :**

Dans un calorimètre contenant 150 ml d'eau, on dissout 13,4 g de bromure de lithium LiBr. On note que la température est passée de 25 à 37°C après la dissolution complète du bromure de lithium.  $C_p(H_2O, l) = 4,19 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $M(\text{LiBr}) = 86,84 \text{ g/mol}$

- Calculer la quantité d'énergie absorbée par l'eau
- Calculer la chaleur molaire de dissolution du LiBr
- Calculer la chaleur massique de dissolution du LiBr

**Solution :**

$$\blacktriangleright Q_{calorimètre} = m_{eau} c_{eau} \Delta T = 150 \cdot 4,19 (37 - 25) = 7541 \text{ J} = 7,54 \text{ KJ}$$

La quantité d'énergie absorbée par l'eau est 7,54 KJ

$$\blacktriangleright Q_{réaction} = -Q_{calorimètre} = -7,54 \text{ KJ}$$

$$n(\text{LiBr}) = \frac{m}{M} = \frac{13,4}{86,84} = 0,15 \text{ mol}$$

$$-7,54 \text{ KJ} \rightarrow 0,15 \text{ mol}$$

$$x \rightarrow 1 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow x = \frac{-7,54}{0,15} = -50,26 \text{ KJ/mol}$$

La chaleur molaire de dissolution du LiBr est -50,26 KJ/mol

$$-7,54 \text{ KJ} \rightarrow 13,4 \text{ g}$$

$$x \rightarrow 1 \text{ g}$$

$$\Rightarrow x = \frac{-7,54}{13,4} = -0,56 \text{ KJ/g}$$

La chaleur massique de dissolution du LiBr est -0,56 KJ/g

**Exercice 9 :**

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25° 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.

**Solution :**

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

$$P_{ext} = P_{int} = P_{gaz} \text{ à chaque instant (transformation très lente)}$$

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

$$W_{rév}(1 \rightarrow 2) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -5 \cdot 2 \ln \frac{10}{2} = -16,09 \text{ l.atm}$$

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

$$P_{ext} = P_{finale} = \text{constante (transformation rapide)}$$

$$W_{irr}(1 \rightarrow 2) = -P_2(V_2 - V_1) = -1(10 - 2) = -8 \text{ l. atm}$$

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

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

$$W_{rév}(2 \rightarrow 1) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = -5 \cdot 2 \ln \frac{2}{10} = 16,09 \text{ l. atm}$$

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

$$W_{irr}(2 \rightarrow 1) = -P_1(V_1 - V_2) = -5(2 - 10) = -40 \text{ l. atm}$$

Remarque : en comparant les travaux réversible et irréversible échangés, on constate que :

- Le travail W dépend du chemin suivi
- On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irréversible.
- La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

**Chapitre II :**  
**Le premier principe de la**  
**thermodynamique**

### I. Principe d'équivalence entre la chaleur et le travail :

Il existe dans la nature des phénomènes qui mettent en jeu à la fois des échanges de travail mécanique et de chaleur, les deux grandeurs ne se conservent pas séparément mais apparaissent liées l'une à l'autre. Il existe une équivalence entre toutes formes d'énergie.

*Exemple :*

- Les freins d'un véhicule qui descend une pente, à vitesse constante s'échauffent, les forces extérieures (forces de pesanteur) fournissent au système un travail qui se transforme en chaleur
- Dans les machines thermiques, il y a transformation continue de chaleur en travail mécanique.
- Les phénomènes de frottement transforment le travail en chaleur

#### 1. Principe de l'équivalence : énoncé 1

Quand un système revient à son état initial en effectuant un cycle de transformations dans lesquelles il n'échange que du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur.

S'il a reçu du travail il a fourni de la chaleur au milieu extérieur.

S'il a reçu de la chaleur, il a fourni du travail au milieu extérieur.

Il existe un rapport constant  $J$  entre les valeurs absolues des quantités de travail  $W$  et de chaleur  $Q$  échangées :

$$\left| \frac{W}{Q} \right| = J$$

Le travail  $W$  s'appelle énergie mécanique, la quantité  $JQ$  s'appelle énergie calorifique.

#### 2. Principe de l'équivalence : énoncé 2

Dans un cycle fermé réalisé avec uniquement des échanges de travail et de chaleur, la somme algébrique des énergies mécanique et calorifique reçues ou cédées par le système est nulle.

$$\left| \frac{W}{Q} \right| = J \Rightarrow \frac{W}{Q} = -J \Rightarrow W + JQ = 0$$

Ou encore :

$$W + Q = 0$$

L'énergie n'étant ni créée ni détruite pour un système isolé, elle est donc constante et de ce fait  $W+Q=0$

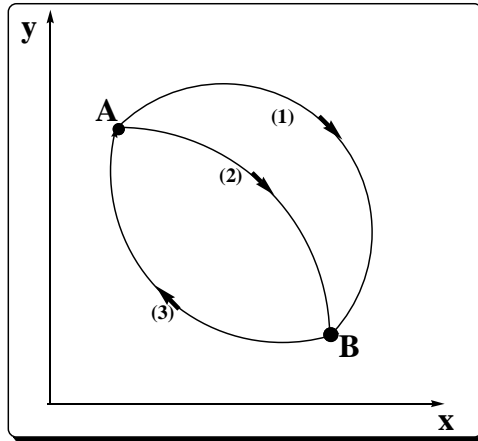
#### 3. Principe de l'état initial et de l'état final :

Considérons les deux cycles suivants :

Cycle 1 : A(1) B (3) A

Cycle 2 : A(2) B (3) A

## Le premier principe de la thermodynamique



Pour chacun des deux cycles, nous appliquons le principe d'équivalence :

$$\text{Cycle 1: } W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

$$\text{Cycle 2: } W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

$$\text{Soit : } W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

Lorsqu'un système évolue d'un état initial A vers un état final B, la somme algébrique des énergies mécaniques et calorifiques reçues ou cédées par le système à l'extérieur ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non pas du chemin suivi pour aller de A en B.

*$W + Q$  est une fonction d'état, ne dépend pas du chemin suivi*

## II. Energie interne

### 1. Définition

L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite parce qu'elle existe sous une autre forme, et elle s'est transformée, quand elle disparaît, elle se retrouve nécessairement ailleurs.

La somme  $W + Q$  représente l'énergie interne d'un système. L'énergie interne notée  $U$  est une fonction d'état. La variation  $\Delta U$  de cette énergie au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

$$\Delta U = U_{final} - U_{initial} = W + Q$$

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

$$dU = \partial Q + \partial W$$

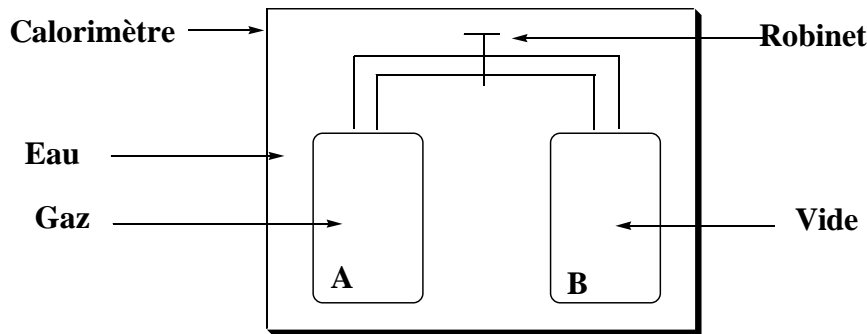
$dU$  est une différentielle totale exacte.

### 2. Signification physique de l'énergie interne $U$ :

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, atome, molécule). Il s'agit essentiellement des énergies cinétiques liées aux mouvements des particules (translation, vibration et rotation) et des énergies potentielles liées aux interactions entre ces particules : attractions ou répulsions entre les électrons, entre les ions et le noyau, interactions dipôle-dipôle ou dipôle-ions.

**3. Expérience de Joule (1843)**

Elle consiste à observer la variation de température d'un gaz qui se détend dans le vide



*Etat initial :*

Dans le compartiment **A**, de l'air sous  $P=22\text{atm}$

Dans le compartiment **B**, le vide

*Etat final :* le robinet est ouvert l'air se détend contre le vide.

Aucune élévation de température de l'eau n'est observée, il n'y a donc aucun échange de chaleur entre l'eau et l'air.

$T = \text{cte}$  donc  $Q = 0$

De plus, l'air ne fournit aucun travail contre le milieu extérieur puisque  $P_{\text{ext}} = 0$ . Donc  $W=0$  (détente contre le vide).

$U$  ne change pas quand un gaz se détend de manière isotherme.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = 0 \Rightarrow U_{\text{gaz}} = \text{cte}$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

***L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température :  $\Delta U = f(T)$***

**III. Application du premier principe au gaz parfait**

**1. Transformation à volume constant**

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

$$dU = \partial Q + \partial W$$

Et  $\partial W = -P_{\text{ext}}dV = 0$  car  $V = \text{cte}$

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

$$dU = \partial Q_v$$

$$\Delta U = Q_v = C_v \Delta T$$

La quantité de chaleur  $Q$  échangée à volume constant ne dépend que l'état final et l'état initial du système étudiée parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état  $U$ .

**2. Transformation à pression constante**

Pour une transformation élémentaire :

$$dU = \partial Q + \partial W$$

Avec  $\partial Q = \partial Q_p$  chaleur échangée à pression constante

$$\partial W = -P_{\text{ext}}dV = -PdV \text{ car } P = \text{cte}$$



## Le premier principe de la thermodynamique

$$dU = \partial Q_p - PdV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

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

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

Soit :

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

$$Q_p = H_2 - H_1$$

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

$$H = U + PV$$

Cette nouvelle fonction, notée  $H$  et appelée enthalpie, est une fonction d'état puisqu'elle est définie par des variables qui ne dépendent que de l'état du système ( $U$ ,  $P$ ,  $V$ ).

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

Pour une transformation finie :

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

Remarque :

- La variation de l'énergie interne et la variation d'enthalpie ne dépendent que de l'état initial et de l'état final : pour un cycle, on aura :

$$\text{cycle} \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ et } \Delta H = 0$$

- Si l'énergie interne d'un gaz parfait dépend que de la température, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température (*la seconde loi de Joules*) :

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

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\Delta H = g(T)$$

### 3. Expression différentielle de l'énergie interne :

Considérons l'énergie interne exprimée en fonction des variables  $V$  et  $T$  :  $U = f(V, T)$ .

La différentielle s'écrit

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

$$\partial W = -P_{ext}dV = -PdV$$

$$\partial Q = C_v dT + l dV$$

$$dU = C_v dT + l dV - PdV$$

## Le premier principe de la thermodynamique

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

En comparant (1) avec (2), on trouve :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - P$$

$$\text{Si } V = \text{cte} \rightarrow dU = C_v dT = \partial Q_v$$

$$\text{Si } T = \text{cte} \rightarrow dU = (l - P) dV = 0$$

Selon la première loi de joule, à température constante  $\Rightarrow dU = 0$

$$\text{Donc } l - p = 0 \rightarrow l = p$$

### 4. Expression différentielle de l'enthalpie :

Considérons l'enthalpie exprimée en fonction des variables T, P :  $H = f(P, T)$

La différentielle s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (1)$$

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

$$dH = \partial Q + \partial W + PdV + VdP$$

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

$$\partial W = -PdV$$

$$dH = C_p dT + h dP - PdV - PdV + VdP$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP \quad (2)$$

En comparant (1) avec (2), on trouve :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p ; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = h + V$$

$$\text{Si } P = \text{cte} \rightarrow dH = C_p dT$$

$$\text{Si } T = \text{cte} \rightarrow dH = (h + V) dP = 0$$

Selon la seconde loi de joule, à température constante  $\Rightarrow dH = 0$

$$\text{Donc } h + V = 0 \rightarrow h = -V$$

*Conclusion*

$$\left. \begin{aligned} \Delta U = Q_v &= \int_{T_i}^{T_f} n C_v dT \\ \Delta H = Q_p &= \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \forall P \text{ et } V \\ \forall T \end{array}$$

**5. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait**

**a. Première méthode :**

$$U = W + Q = W = n c_v dT$$

$Q = 0 \Rightarrow$  *Adiabatique pas d'échange chaleur avec le milieu extérieur.*

Les trois variables d'état varient simultanément, il est donc nécessaire d'établir une nouvelle relation entre les variables :

Le premier principe s'écrit :

$$P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V}$$

$$dU = nC_v dT = -P_{ext} dV = -\frac{nRT dV}{V}$$

Soit

$$\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

Expression de l'équation différentielle :

Calcul du rapport  $\frac{C_v}{R}$ :

On pose  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

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

Soit :

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

L'expression différentielle devient :

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

Intégration de l'équation différentielle :

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

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

$$\Rightarrow TV^{\gamma - 1} = cte$$

## Le premier principe de la thermodynamique

Expression de la loi liant les variables d'une transformation adiabatique en fonction du couple de variables :

A partir de la loi des gaz parfaits :

$$T = \frac{PV}{nR} \quad \text{soit:} \left(\frac{PV}{nR}\right) V^{\gamma-1} = cte \Rightarrow PV^\gamma = cte$$
$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{soit:} T \left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma-1} = cte \Rightarrow T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

*Remarque :*

Ces relations sont appelées « lois de la place » rappelons qu'elles ne sont pas valables que pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible.

### b. Deuxième méthode :

Le premier principe s'écrit :

$$P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V}$$
$$dU = nC_v dT = -P_{ext} dV$$
$$\frac{nRdT}{\gamma - 1} = -P_{ext} dV$$

L'expression différentielle devient :

$$\frac{d(PV)}{\gamma - 1} = -PdV$$
$$d(PV) = -\gamma PdV + PdV$$
$$PdV + VdP = -\gamma PdV + PdV$$
$$VdP = -\gamma PdV$$
$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Intégration de l'équation différentielle :

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

D'où la loi de Laplace

$$\Rightarrow PV^\gamma = cte$$

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

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

**6. Transformation adiabatique irréversible d'un gaz parfait :**

Pour calculer un des variables d'état dans l'état initial (1) ou l'état final (2), on n'utilise pas les lois de Laplace :

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W_{irr} \Rightarrow nC_v(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

**7. Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique**

$$\Delta U = W = nC_v\Delta T = \frac{nR\Delta T}{\gamma - 1} \text{ avec } C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

L'expression du travail pour une transformation adiabatique peut également s'écrire :

$$\Delta U = W = \frac{nR\Delta\left(\frac{PV}{nR}\right)}{\gamma - 1} = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{\gamma - 1}$$

Ces deux relations sont applicables pour une transformation réversible.

**8. Relation entre  $\Delta H$  et  $\Delta U$  pour un gaz parfait :**

Soit :

$$\begin{aligned} dH &= nC_p dT \\ dU &= nC_v dT \\ \Rightarrow \frac{dH}{dU} &= \frac{nC_p dT}{nC_v dT} = \gamma \text{ avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \\ \Delta H &= \gamma \Delta U \end{aligned}$$

**9. Relation de Mayer :**

Cette relation peut être facilement démontrée à partir de la définition de l'enthalpie. En effet, pour une mole d'un gaz parfait, on a :

$$\begin{aligned} H &= U + PV \text{ et } PV = nRT \\ dH &= dU + d(PV) \text{ et } d(PV) = nRdT \\ nC_p dT &= nC_v dT + nRdT \\ C_p &= C_v + R \end{aligned}$$

Soit :

$$C_p - C_v = R \quad \text{Relation de Mayer}$$

La théorie cinétique des gaz parfaits permet de montrer que les capacités thermiques des gaz sont des multiples demi-entiers de R :

Gaz monoatomique (exemple : He, Ne, Ar) :  $C_v = \frac{3}{2}R$  et  $C_p = \frac{5}{2}R$

Gaz diatomique (exemple : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...) :  $C_v = \frac{5}{2}R$  et  $C_p = \frac{7}{2}R$

## Le premier principe de la thermodynamique

### 10. Tableau récapitulatif :

Les points à retenir :

- Connaître l'énoncé du premier principe
- Savoir exprimer la variation d'énergie interne  $\Delta U$  d'un système.
- Connaître l'expression de l'enthalpie H.

	Isotherme réversible	Isotherme irréversible	Isochore	Isobare	Adiabatique réversible	Adiabatique irréversible
Variation d'énergie interne	$\Delta U = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = nC_v\Delta T$	$\Delta U = nC_v\Delta T$	$\Delta U = nC_v\Delta T$	$\Delta U = nC_v\Delta T$
Variation d'enthalpie	$\Delta H = 0$	$\Delta H = 0$	$\Delta H = nC_p\Delta T$	$\Delta H = nC_p\Delta T$	$\Delta H = nC_p\Delta T$	$\Delta H = nC_p\Delta T$
Travail	$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = -P_2\Delta V$	$W = 0$	$W = -P\Delta V$	$W = nC_v\Delta T$ $W = \frac{nR\Delta T}{\gamma - 1}$ $W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$	$W = nC_v\Delta T$ $W = -P_2\Delta V$
Chaleur	$Q = -W$	$Q = -W$	$Q = \Delta U$	$Q = \Delta H$	$Q = 0$	$Q = 0$
Relation entre paramètres d'état	$P_1 V_1 = P_2 V_2$	$P_1 V_1 = P_2 V_2$	$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	$PV^\gamma = cte$ $TV^{\gamma-1} = cte$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$	$nC_v(T_2 - T_1)$ $= -P_2(V_2 - V_1)$

Exercices corrigés

**Exercice 01 :**

On comprime de façon adiabatique 0,35 mol d'un gaz parfait de l'état  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $V_0 = 10 \text{ l}$ , à l'état  $(P, T)$ . Calculer :  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  de cette transformation que l'on effectue selon un processus réversible où  $T = 1,6T_0$  ou un processus irréversible où  $P = 2,5 \text{ atm}$ .  $C_v = 10,46 \text{ J/mol. K}$ .

➤ *transformation adiabatique réversible :*

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_p = C_v + R = 10,46 + 8,31 = 18,77 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{18,77}{10,46} = 1,8$$

$$T_0 = \frac{P_0 V_0}{nR} = \frac{1 \cdot 10}{0,35 \cdot 0,082} = 348,43 \text{ K}$$

$$T = 1,6T_0 = 1,6 \cdot 348,43 = 557,49 \text{ K}$$

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T V^{\gamma-1} \Rightarrow V^{0,8} = \frac{T_0 V_0^{\gamma-1}}{T} = \frac{348,43 \cdot 10^{0,8}}{557,49} = 3,94 \Rightarrow V = 5,56 \text{ l}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,35 \cdot 0,082 \cdot 557,49}{5,56} = 2,87 \text{ atm}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W = nC_v \Delta T = 0,35 \cdot 10,46 \cdot (557,49 - 348,43) = 765,36 \text{ J}$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U = 1,8 \cdot 765,36 = 1374,15 \text{ J}$$

➤ *Transformation adiabatique irréversible :*

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W_{irr}$$

$$\Rightarrow nC_v(T - T_0) = -P(V - V_0) \Rightarrow nC_v(T - T_0) = -P \left( \frac{nRT}{P} - \frac{nRT_0}{P_0} \right)$$

$$\Rightarrow nC_v(T - T_0) = -nRT + \frac{nRPT_0}{P_0}$$

$$\Rightarrow 10,46(T - 348,43) = -8,31T + \frac{8,31 \cdot 2,5 \cdot 348,43}{1}$$

$$\Rightarrow T = 579,97 \text{ K}$$

$$T_{irréversible} > T_{réversible}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,35 \cdot 0,082 \cdot 579,97}{2,5} = 6,65 \text{ l}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W = nC_v \Delta T = 0,35 \cdot 10,46 \cdot (579,97 - 348,43) = 847,66 \text{ J}$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U = 1,8 \cdot 847,66 = 1521,91 \text{ J}$$

**Exercice 02 :**

On fait subir à une mole de gaz parfait de chaleur spécifique  $C_v = 12,48 \text{ J/ mol. K}$ , un cycle réversible à partir de son état initial ( $P_1 = 2 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 300 \text{ K}$ ). Une compression isotherme de  $P_1$  à  $P_2 = 10 \text{ atm}$  ; puis une détente adiabatique de l'état  $P_2$  à  $P_3 = 2 \text{ atm}$  ; suivi d'un chauffage à pression constante qui le ramène à l'état 1.

1- Représenter ces transformations dans le plan de Clayperon ( $P$ ,  $V$ ).

2- Calculer :  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour chaque transformation et pour le cycle.

**Solution :**

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = 2 \text{ atm} \\ T_1 = 300 \text{ K} \\ V_1 = ? \end{array} \right. \xrightarrow{\text{Isotherme}} \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 10 \text{ atm} \\ T_2 = T_1 = 300 \text{ K} \\ V_2 = ? \end{array} \right. \xrightarrow{\text{Adiabatique}} \left\{ \begin{array}{l} P_3 = 2 \text{ atm} \\ T_3 = ? \\ V_3 = ? \end{array} \right.$$

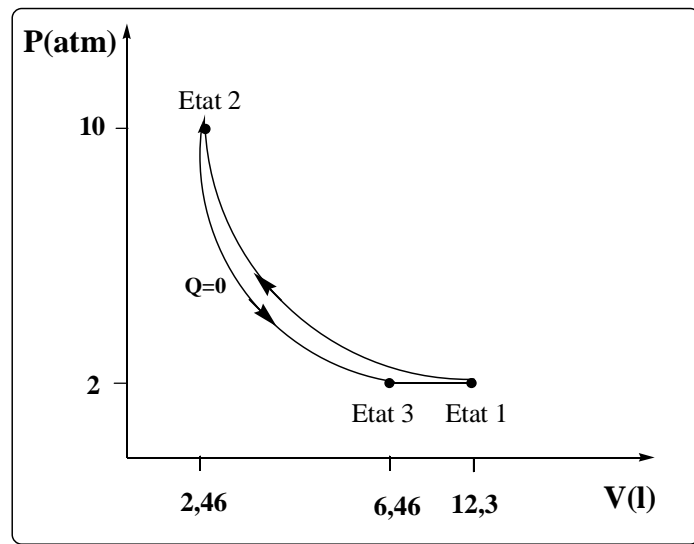
$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1,0,082 \cdot 300}{2} = 12,3 \text{ atm}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1,0,082 \cdot 300}{10} = 2,46 \text{ l}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{12,48 + 8,31}{12,48} = 1,66$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \Rightarrow V_3^\gamma = \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_3} \Rightarrow V_3 = V_2 \left( \frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 2,46 \left( \frac{10}{2} \right)^{0,6} = 6,46 \text{ l}$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{2 \cdot 6,46}{1,0,082} = 158,63 \text{ K}$$



**Transformation isotherme :**

$$\Delta U_1 = 0 \text{ et } \Delta H_1 = 0$$

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -8,31 \cdot 300 \ln \frac{2,46}{12,3} = 4012,32 \text{ J} = 4,012 \text{ KJ}$$

$$Q_1 = -W_1 = -4,012 \text{ KJ}$$



**Transformation adiabatique :**

$$Q_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = W_2 = nC_v(T_3 - T_2) = 1.12,48(158,63 - 300) = -1764,3 J = -1,76 KJ$$

$$\Delta H_2 = \gamma \Delta U_2 = 1,66.(-1764,3) = -2939,08 J = -2,94 KJ$$

**Transformation isobare :**

$$W_3 = -P_3(V_1 - V_3) = -2(12,3 - 6,46) = -11,68 l. atm = -1183,6 J = -1,18 KJ$$

$$\Delta U_3 = nC_v(T_1 - T_3) = 1.12,48.(300 - 158,63) = 1764,3 J = 1,76 KJ$$

$$\Delta H_3 = Q_3 = \gamma \Delta U_3 = 1,66.1764,3 = 2939,08 J = 2,94 KJ$$

**Pour le cycle :**

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0 - 1,76 + 1,76 = 0$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 - 2,94 + 2,94 = 0$$

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 = 4,012 - 1,76 - 1,18 = 1,072 KJ$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -4,012 + 0 + 2,94 = -1,072 KJ$$

**Exercice 03 :**

On vaporise lentement 36 g d'eau liquide à 100°C et sous une atmosphère ; la vapeur d'eau considérée comme un gaz parfait se détend réversiblement à température constante jusqu'à P = 0,25 atm. Calculer : W, Q, ΔU et ΔH.

Sachant que :  $L_{vap} (H_2O, l) = 9,76 kcal/mol$  (à 1atm ; 100°C).

**Solution :**

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 373K \\ P_1 = 1 atm \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{vaporisation}} \left\{ \begin{array}{l} T_2 = T_1 = 373K \\ P_2 = P_1 = 1 atm \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Isotherme réversible}} \left\{ \begin{array}{l} T_3 = T_2 = 373K \\ P_3 = 0,25 atm \end{array} \right\}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{36}{18} = 2 mol$$

$$Q_1 = \Delta H_1 = nL_{vap} = 2.9,76 = 19,52 kcal$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(PV) = \Delta U_1 + P(V_g - V_l) \Rightarrow \Delta U_1 = \Delta H_1 - P(V_g - V_l) \text{ car } V_g \gg V_l$$

$$V_g = V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{2.0,082.373}{1} = 61,17 l$$

$$\Delta U_1 = 19520 - \frac{1.61,17.1,013.10^2}{4,18} = 19520 - 1482,42 = 18037,57 cal = 18,04 kcal$$

$$W_1 = -P(V_g - V_l) = -PV_g \text{ ou } W_1 = \Delta U_1 - Q_1$$

$$W_1 = -1.61,17 = -61,17 l. atm = -1482,42 cal = -1,48 kcal$$

$$\Delta U_2 = 0 \text{ et } \Delta H_2 = 0$$

$$W_2 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -2.8,31.373 \ln \frac{1}{0,25} = -8593,99 cal = -8,59 kcal$$

$$Q_2 = -W_2 = 8,59 kcal$$

## Le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_1 = 18,04 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_1 = 19,52 \text{ kcal}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 = 19,52 + 8,59 = 28,11 \text{ kcal}$$

$$W_T = W_1 + W_2 = -1,48 - 8,59 = -10,07 \text{ kcal}$$

## **Chapitre III : Le deuxième principe de la thermodynamique**

### I. Introduction : Evolution 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.

Ainsi nous avons relié les échanges calorifiques observés au cours d'une réaction chimique à la variation 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 :

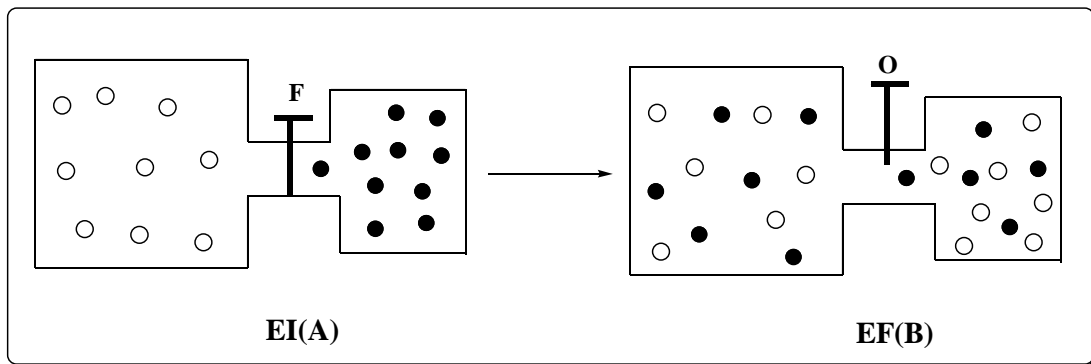
$$\begin{aligned} A \rightarrow B: & \quad \Delta H = H_B - H_A \text{ ou } \Delta U = U_B - U_A \\ B \rightarrow A: & \quad \Delta H = H_A - H_B \text{ ou } \Delta U = U_A - U_B \end{aligned}$$

Le premier principe ne donne aucune indication sur le sens dans lequel se déroulent les phénomènes naturels. Les deux 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 rapport d'énergie du milieu extérieur.

*Exemple 1 :*

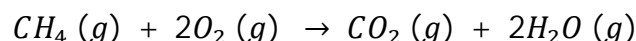
Lorsque l'on met en communication deux récipients contenant chacun un gaz différent le mélange des deux gaz est spontané.



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 2 :*

Le gaz naturel  $\text{CH}_4$  donne une réaction de combustion spontanée dans l'air :



La réaction inverse n'est pas spontanée. Si c'était le cas, on pourrait produire un combustible à partir de produits abondants et bon marché et il n'y aurait donc plus de crise d'énergie.

*Exemple 3 :*

## Le deuxième principe de la thermodynamique

Un corps chaud est mis en contact avec un corps froid (sans une enceinte adiabatique) la chaleur passe d'un corps chaud au corps froid jusqu'à l'obtention d'une même température dans les deux corps.

*1 corps chaud + 1 corps froid → 2 corps à la même température*

On ne l'observe jamais la transformation inverse.

« 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.

### II. Enoncé du second principe :

#### 1. Enoncé de Clausius :

- ❖ La chaleur ne passe pas d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud.
- ❖ Cela revient à dire que le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne peut se faire sans dépenser de l'énergie.

Les transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles.

#### 2. Enoncé de Kelvin :

Il est impossible de construire une machine qui dans un cycle de transformation se contenterait d'emprunter une quantité de chaleur à une seule source de chaleur (monothème) pour fournir une quantité équivalente de travail.

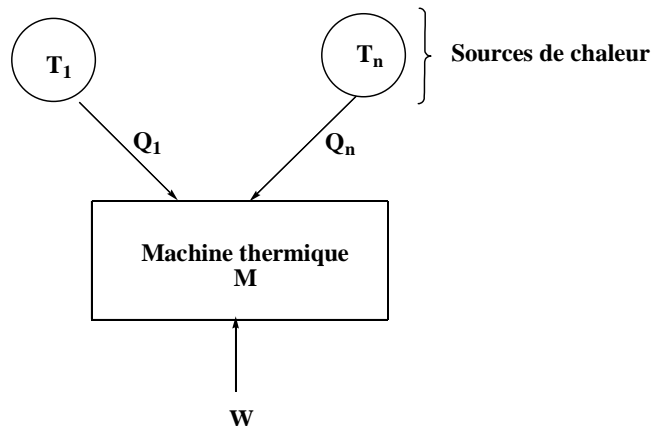
- ❖ Cela revient à dire qu'il est impossible de transformer intégralement de la chaleur en travail.

Dans un cycle monotherme :  $W < 0, Q > 0$  impossible

$$\Delta W \geq 0, \quad \Delta Q \leq 0 \text{ possible}$$

#### 3. Machine thermodynamique :

Une machine thermodynamique est un système fonctionnant à un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie avec le milieu extérieur. Le milieu extérieur est constitué de n sources de chaleurs échangeant de la chaleur avec le fluide, et d'un système mécanique échangeant du travail avec le fluide.



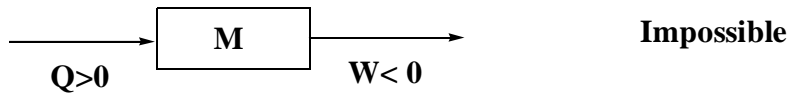
## Le deuxième principe de la thermodynamique

Si  $W > 0$ , la machine est un récepteur.

Si  $W < 0$ , la machine est un moteur.

### a. Machine monotherme :

C'est une machine dont le fluide n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur. Le moteur monotherme n'existe pas. Il est impossible de créer du travail d'une seule source de chaleur (par exemple, un bateau ne peut avancer uniquement avec le réservoir d'énergie qu'est la mer).



Considérons un système parcourant un cycle de transformations réversibles en présence d'une source de chaleur unique, ce cycle est parcouru soit dans le sens (1), soit dans le sens (2).

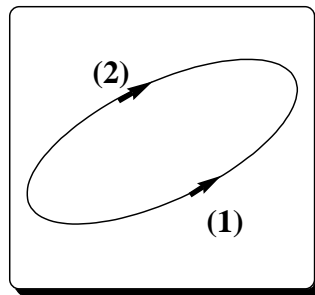
D'après le deuxième principe, dans un cycle monotherme :

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

Soit :

Sens (1) :  $\Delta W_1 \geq 0, \quad \Delta Q_1 \leq 0$

Sens (2) :  $\Delta W_2 \geq 0, \quad \Delta Q_2 \leq 0$



Quand on change le sens du parcours d'un cycle, on change le signe des travaux et des quantités de chaleur soit :

$$\Delta W_2 = -\Delta W_1 \text{ et } \Delta Q_2 = -\Delta Q_1$$

Donc :

$$\Delta W_1 = \Delta W_2 = 0 ; \Delta Q_1 = \Delta Q_2 = 0$$

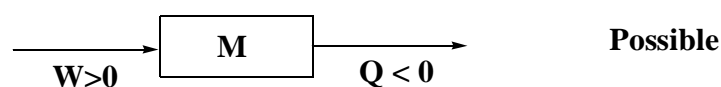
*Le cycle monotherme réversible est impossible.*

Une transformation cyclique monotherme irréversible ne peut se produire que dans un sens bien déterminé : on fournit du travail, qui se transforme en chaleur, par exemple : un radiateur électrique.

Dans un cycle monotherme irréversible :

« On fournit du travail à la machine au cours d'un cycle, qui se transforme en chaleur ».

$$\Delta W_{irr} \geq 0, \Delta Q_{irr} \leq 0 \text{ possible}$$



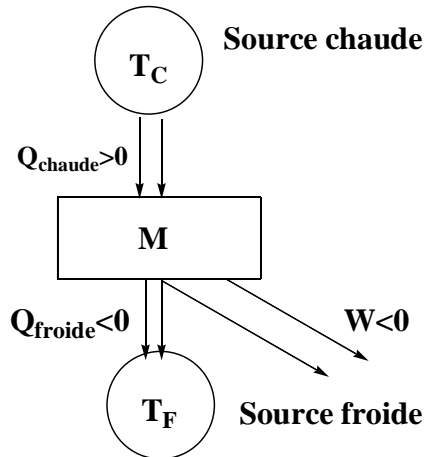
## Le deuxième principe de la thermodynamique

### b. Machine ditherme :

Un système décrit un cycle ditherme lorsqu'il échange de la chaleur avec deux sources de chaleur.

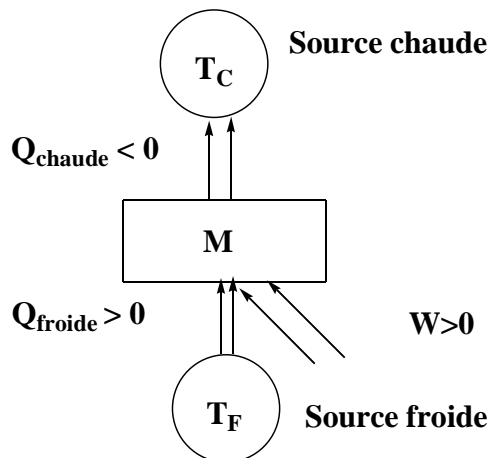
#### ➤ Moteur ditherme :

On se sert du transfert naturel de la chaleur pour récupérer un peu de travail. Le moteur reçoit de la chaleur de la source chaude et en fournit à la source froide.



#### ➤ Récepteur ditherme :

On fournit du travail pour inverser le transfert naturel de la chaleur. Exemple : pompes à chaleur, réfrigérateur, climatiseur.



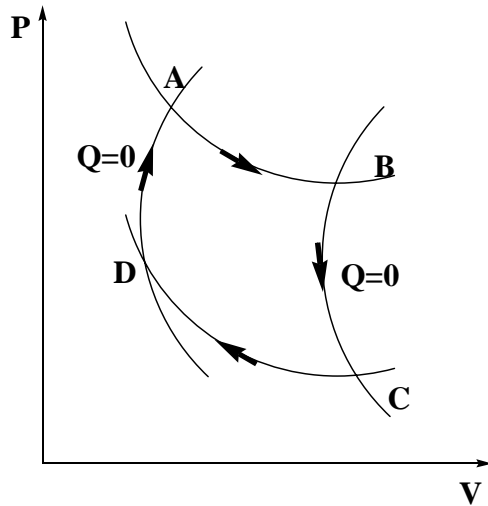
### c. Etude du cycle de Carnot :

On appelle cycle de Carnot un cycle ditherme entièrement réversible, composé de :

- Deux transformations isothermes, au contact des sources.
- Deux transformations adiabatiques qui permettent de passer d'une source à l'autre.

Considérons une mole de gaz parfait. Faisons lui décrire réversiblement le cycle ABCD dans le plan de Clapeyron.

## Le deuxième principe de la thermodynamique



**AB : Isotherme  $T_1$**   
**BC : Adiabatique de  $T_1$  à  $T_2$**   
**CD : Isotherme  $T_2$**   
**DA : Adiabatique de  $T_2$  à  $T_1$**

- AB : est une isotherme

$$\Delta U = U_B - U_A = W_1 + Q_1 = 0$$

$$Q_1 = -W_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad [1] \quad Q_1 > 0$$

Le système reçoit de l'extérieur la chaleur

- BC est une détente adiabatique réversible

$$dU = \partial W = -PdV$$

$$dU = C_V dT$$

En égalent ces deux quantités, il vient :

$$C_V dT + PdV = 0$$

$$\text{Ou } C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

Soit en intégrant le long BC, la relation devient :

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_C}{V_B} = 0 \quad [2]$$

- CD est une isotherme  $T_2$

Si on appelle  $W_2$  et  $Q_2$  le travail et la chaleur échangés avec l'extérieur.

On aura :

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad [3] \quad Q_2 < 0$$

- DA est une compression adiabatique réversible

$$C_V \ln \frac{T_1}{T_2} + R \ln \frac{V_A}{V_D} = 0 \quad [4]$$



## Le deuxième principe de la thermodynamique

En comparant (2) et (4) on déduit :

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C} \text{ soit } \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Compte tenu de ce résultat, les relations (1) et (2) conduisent :

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln \frac{V_C}{V_D} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Soit

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \boxed{5}$$

Le système a effectué un cycle réversible au cours duquel il a échangé une chaleur  $Q_1$  avec une source de température  $T_1$  une chaleur  $Q_2$  avec une source de température  $T_2$

Les machines thermiques réversibles doivent satisfaire aux deux principes de la thermodynamique soit :

1<sup>er</sup> principe :  $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$

2<sup>ème</sup> principe :  $\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$

### d. Le rendement des moteurs thermiques réversibles

$$\rho = \left| \frac{\text{travail produit}}{\text{énergie dépensé}} \right| = \left| \frac{W_T}{Q_{reçu}} \right| = \frac{|W_T|}{Q_1}$$

$$\rho = + \frac{W}{Q_1} = \frac{+Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Tous les moteurs thermiques réversibles fonctionnant entre deux sources ayant les températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$ .

Le rendement d'un moteur thermique réversible ne dépend que des températures, il ne dépend pas de la nature du fluide.

Les machines thermiques irréversibles fonctionnant entre ces mêmes températures ont un rendement inférieur à celui des machines réversibles.

A partir du théorème de Carnot, nous pouvons remplacer les rendements par leur expression en fonction des températures :

$$\rho_{rév} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ et } \rho_{irrév} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\rho_{irrév} < \rho_{rév} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$Q_1 \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < \frac{Q_1}{T_1}$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

Soit l'inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

On peut écrire : *Généralisation de l'inégalité de Clausius* :

Pour un cycle ditherme irréversible l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\partial Q_1}{T_1} + \int \frac{\partial Q_2}{T_2} < 0$$

Pour un cycle ditherme réversible l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\partial Q_1}{T_1} + \int \frac{\partial Q_2}{T_2} = 0$$

### 4. Définition d'entropie :

Le deuxième principe ou principe de Carnot – Clausius définit une nouvelle fonction d'état et apporte un critère d'identification de l'état d'équilibre d'un système, il existe plusieurs énoncés équivalents de ce deuxième principe : l'un des plus utiles est le suivant :

« Il existe une quantité S, appelée Entropie, qui est une fonction d'état d'un système. Dans une transformation irréversible, l'entropie de l'univers augmente. Dans une transformation réversible l'entropie de l'univers demeure constante. En aucun cas l'entropie de l'univers ne décroît ».

Cette triple affirmation se traduit par l'inégalité

$$dS_{sys} = \partial S_{créé} + \partial S_{échangée}$$

$\partial S_{créé}$ : Variation d'entropie liée aux modifications internes au système (création d'entropie)

$\partial S_{créé} = 0$  : Pour une transformation réversible

$\partial S_{créé} > 0$ : pour une transformation irréversible

$\partial S_{échangé}$ : Variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur.  $\partial S_{échangé} = \frac{\partial Q}{T}$  ou  $\partial Q$  est la quantité élémentaire de la chaleur échangée par le système à la température T.

*Remarque :*

Pour un système isolé ( $Q = 0$ ),  $\partial S_{échangée} = 0$  et donc il vient  $dS_{sys} = dS_{créé}$ . La variation d'entropie est dans cas maximale.

Pour une transformation finie :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{créé} + \Delta S_{échangée}$$

Quel que soit la transformation :  $dS_{système} = \frac{\partial Q_{rév}}{T}$

Pour une transformation réversible :

$$\Delta S_{créé} = 0 \Rightarrow \Delta S_{sys} = \Delta S_{échangée \text{ réversible}}$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

Pour une transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{systeme}} > \Delta S_{\text{échangée irréversible}}$$

### III. Calcul des variations d'entropie dans le cas des gaz parfaits :

#### 1. Transformation isobare :

La variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation à pression constante est :

$$\begin{aligned}\partial Q_P &= nC_P dT = dH \\ dS &= \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nC_P \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} \\ \Delta S &= nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

#### 2. Transformation isochore:

La variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation à volume constant est :

$$\begin{aligned}\partial Q_{\text{rév}} &= nC_V dT = dU \\ dS &= \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nC_V \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

Et la variation d'entropie devient :

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

#### 3. Transformation isotherme :

La variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation à température constante est :

$$\begin{aligned}dU &= 0 \Rightarrow \partial Q = -\partial W \\ dS &= \frac{\partial Q}{T} = \frac{-\partial W}{T} = \frac{PdV}{T} \\ dS &= nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

Et la variation d'entropie devient :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

#### 4. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V):

Soit:

$$dU = \partial W + \partial Q = \partial Q - PdV$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

Et:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \rightarrow \partial Q = TdS$$

Donc:

$$dU = TdS - PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

L'expression différentielle devient :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

Intégration de l'équation différentielle :

$$\Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Et la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \textcircled{1}$$

### 5. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, V):

Soit:

$$dH = dU + \Delta(PV)$$

$$dU = \partial W + \partial Q = \partial Q - PdV = TdS - PdV$$

Donc:

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

$$dH = TdS + VdP$$

L'expression différentielle devient :

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} = nC_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Intégration de l'équation différentielle :

$$\Delta S = nC_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

Et la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2)$$

### 6. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, V):

Soit:

$$PV = nRT$$

$$PdV + VdP = nRdT$$

$$dT = \frac{P}{nR} dV + \frac{V}{nR} dP$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{P}{nRT} dV + \frac{V}{nRT} dP$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

On introduit cette expression dans (1) ou (2), on obtient:

$$dS = nC_p \frac{dV}{V} + nC_v \frac{dP}{P}$$

Intégration de l'équation différentielle :

$$\Delta S = nC_p \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + nC_v \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

Et la variation d'entropie s'écrit:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3)$$

*Remarque:*

*La variation d'entropie de système est toujours la même pour le même état initial et état final d'un système au cours d'une transformation quel que soit le chemin suivi (S fonction d'état). La variation d'entropie peut être calculée en utilisant une de ces trois expressions (1), (2) et (3).*

### 7. Transformation adiabatique

#### a. Transformation adiabatique réversible:

Si la transformation est adiabatique réversible, on peut écrire tout au long de la transformation:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{créé}} + \Delta S_{\text{échangée}}$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = 0 \Rightarrow \text{Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur } Q = 0$$

$$\Delta S_{\text{créé}} = 0 \Rightarrow \text{Transformation réversible}$$

$$\text{Donc : } \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

#### b. Transformation adiabatique irréversible:

$$\Delta S_{\text{échangée}} = 0 \Rightarrow \text{Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur } Q = 0$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

$\Delta S_{crée} \neq 0 \Rightarrow$  **transformation irréversible**

Donc :  $\Delta S_{sys} = \Delta S_{crée}$

Tout en étant une fonction d'état, c'est à dire ne dépendant pas du chemin suivi. La variation de l'entropie n'est pas la même pour une transformation adiabatique réversible ou irréversible.

On peut utiliser une des trois expressions citées précédemment pour calculer la variation d'entropie.

### IV. Variation d'entropie des corps purs :

#### 1. Variation d'entropie lors avec la température :

Pour calculer la variation d'entropie d'un corps pur, on considère l'augmentation de température de  $T_1$  à  $T_2$  sans changement d'état physique.

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

$$\partial Q_p = nC_p dT = dH$$
$$dS = \frac{Q_{rév}}{T} = nC_p \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

Et la variation d'entropie devient:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si cette transformation s'effectue à volume constant, la chaleur élémentaire  $\partial Q_v$  fournit au système pour une variation  $dT$  vaut :

$$\partial Q_{rév} = nC_v dT = dU$$
$$dS = \frac{Q_{rév}}{T} = nC_v \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = nC_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

Et la variation d'entropie devient :

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

#### 2. Variation d'entropie lors des changements d'états :

Un changement d'état physique d'un corps pur est une transformation renversible qui s'effectue à température constante sous pressions constante. Au cours de cette transformation la chaleur échangée avec le milieu extérieur à la température  $T$  par mole de corps sur est appelée chaleurs latente de changement d'état et notée  $L$  ou encore enthalpie de changement d'état,  $\Delta H$

$$\partial S = \frac{L}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

La chaleur de changement d'état  $L$  ou  $\Delta H$  est exprimée en J/mol pour une  $T$  donnée.  $\Delta S_{sys}$  peut être positive ou négative suivant le changement effectuée

## Le deuxième principe de la thermodynamique

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

Dans ces trois cas, une augmentation de désordre accompagne le changement d'état par contre la condensation d'un gaz ou la congélation d'un liquide amène le système vers un état plus ordonné et  $\Delta S$  est alors négative.

$$\Delta H_{condensation} = -\Delta H_{vap} ; \Delta H_{congélation} = -\Delta H_{fus}$$

$$\Delta S_{condensation} = -\Delta S_{vap} < 0 ; \Delta S_{congélation} = -\Delta S_{fus} < 0$$

### 3. Interprétation statistique de l'entropie :

D'après la thermodynamique statistique, l'entropie qui représente l'état de désordre d'un système de particules, s'exprime par la réaction de Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \text{ pour une molécule}$$

$$S = R \ln \Omega \text{ pour une mole}$$

k: constant de Boltzmann = R/NA

$\Omega$  : nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique.

*Rappel :*

- Etat macroscopique : état du système défini par les variables d'état macroscopiques P, T, V, concentration .... Etc. Pour un état macroscopique, il existe plusieurs états microscopiques.
- Etat microscopique : Etat du système (de la matière) défini par la position, la vitesse et l'énergie de toutes les particules constituant le système à un instant donné de toutes les particules constituant le système.

On associe l'entropie à cette distribution des états en disant que l'entropie d'un système dans un état macroscopique est une fonction du nombre d'états microscopiques.

Dans le cas d'une multiplication d'états microscopiques, il en résulte une augmentation du désordre, ce qui entraîne une augmentation de l'entropie.

➤ *Pour un système isolé :*

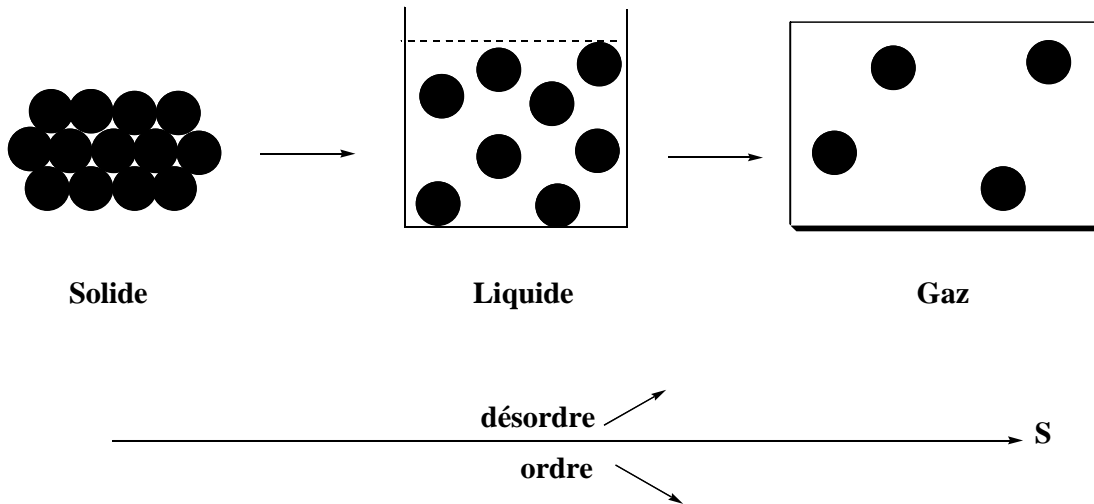
Soit  $\Omega_1$  le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique 1 et  $\Omega_2$  le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique 2

Si  $\Omega_2 > \Omega_1$  l'état 2 est plus désordonné que l'état 1 (son entropie est plus grande)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} > 0 \quad \text{évolution spontanée}$$

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

## Le deuxième principe de la thermodynamique



Au cours de transformation accompagnées d'un mélange de particules ou d'une dispersions croissante de particules, le désordre du système donc l'entropie augmente : vaporisation d'un liquide expansion d'un gaz, sublimations d'un solide, réaction chimique accompagnée d'une augmentation du nombre total de moles.

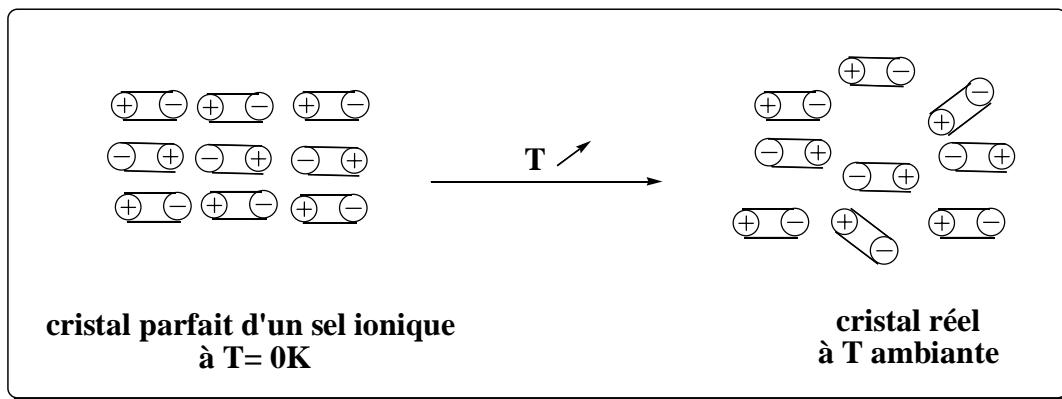
### V. Troisième principe de la thermodynamique

#### 1. Enoncée du 3ème principe :

Contrairement à l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$ , on peut assigner à l'entropie  $S$  et lui attribuer une valeur absolue.

Au zéro absolu ( $T = 0K$ ), l'entropie des corps purs est nulle.

Ce principe peut être justifié par l'interprétation statistique de l'entropie. Au zéro absolu, tout corps pur se trouve à l'état solide sous la forme d'un cristal parfaitement ordonné et sans défauts chaque atome ou molécule formant le réseau cristallin se trouve dans une position et une orientation parfaitement définie et régulière.



A un état macroscopique d'un tel corps pur correspondant un seul arrangement des particules le constituant, soit un seul état microscopique  $\Omega = 1$

$$S_0 = nR \ln \Omega = 0 \text{ (relation de Boltzmann)}$$

#### 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.





Exercices corrigés

**Exercice 01 :**

Calculer  $\Delta S$  du système dans chaque cas.

- On mélange 600g de pétrole à 76°C avec 1260g de pétrole à 13°C.

On considère que c'est un système isolé :

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 c_{\text{pétrole}} (T_{\text{éq}} - T_1) + m_2 c_{\text{pétrole}} (T_{\text{éq}} - T_2) = 0 \Rightarrow T_{\text{éq}} = 306,32 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_{\text{pétrole}} \int_{T_1}^{T_{\text{éq}}} dT + m_2 c_{\text{pétrole}} \int_{T_2}^{T_{\text{éq}}} dT$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = m_1 c_{\text{pétrole}} \ln \frac{T_{\text{éq}}}{T_1} + m_2 c_{\text{pétrole}} \ln \frac{T_{\text{éq}}}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 600 \cdot 2,1 \ln \frac{306,32}{349} + 1260 \cdot 2,1 \ln \frac{306,32}{286} = -164,35 + 181,62 = 17,26 \text{ J/K}$$

- Dans un bain marie de température invariable ( $t = 40^\circ\text{C}$ ), on mélange 400g de glace à  $-25^\circ\text{C}$  avec 785g d'eau liquide à  $100^\circ\text{C}$ .

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = m_{\text{glace}} c(\text{H}_2\text{O}, s) \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} dT + \frac{m_{\text{glace}} L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + m_{\text{glace}} c(\text{H}_2\text{O}, l) \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éq}}} dT +$$

$$m_{\text{liquide}} c(\text{H}_2\text{O}, l) \int_{T_2}^{T_{\text{éq}}} dT$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = m_{\text{glace}} c(\text{H}_2\text{O}, s) \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} + \frac{m_{\text{glace}} L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + m_{\text{glace}} c(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_{\text{éq}}}{T_{\text{fus}}} +$$

$$m_{\text{liquide}} c(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_{\text{éq}}}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 400 \cdot 0,5 \cdot \ln \frac{273}{248} + \frac{400 \cdot 80}{273} + 400 \cdot 1 \cdot \ln \frac{313}{273} + 785 \cdot 1 \cdot \ln \frac{313}{373}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 19,21 + 117,22 + 54,69 - 1903,68 = -1712,56 \text{ cal/K}$$

- Un solide de capacité calorifique constante C. pris à  $T_0$ , est mis en contact thermique avec une source de chaleur à T.

AN :  $T_0 = 650^\circ\text{C}$ ,  $T = 37^\circ\text{C}$ ,  $C = 36,84 \text{ cal/K}$

$$\Delta S_{\text{sys}} = C \int_{T_0}^T dT = C \ln \frac{T}{T_0} = 36,84 \ln \frac{310}{923} = -40,19 \text{ cal/K}$$

- Calculer  $\Delta S$  pour transformer 330g de glace de  $-10^\circ\text{C}$  à  $127^\circ\text{C}$ .

$$\Delta S_{\text{sys}} = mc(\text{H}_2\text{O}, s) \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} dT + \frac{mL_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + mc(\text{H}_2\text{O}, l) \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} dT + \frac{mL_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} +$$

$$mc(\text{H}_2\text{O}, g) \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} dT$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = mc(\text{H}_2\text{O}, s) \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} + \frac{mL_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + mc(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_{\text{vap}}}{T_{\text{fus}}} + \frac{mL_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + mc(\text{H}_2\text{O}, g) \ln \frac{T_2}{T_{\text{vap}}}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 330 \cdot 0,5 \cdot \ln \frac{273}{263} + \frac{330 \cdot 80}{273} + 330 \cdot 1 \cdot \ln \frac{373}{273} + \frac{330 \cdot 540}{373} + \frac{330}{18} \cdot 8 \ln \frac{400}{373}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 6,16 + 96,7 + 102,99 + 477,75 + 10,25$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

$$\Delta S_{\text{sys}} = 693,85 \text{ cal/K}$$

- On plonge un morceau de fer de masse  $m=200\text{g}$  à  $89^\circ\text{C}$  dans un lac de  $17^\circ\text{C}$ .
  - Calculer la variation d'entropie du solide.
  - Calculer la variation d'entropie échangée entre le morceau de fer et le lac.
  - En déduire la variation d'entropie créée.

$$\Delta S_{\text{sys}} = mc \int_{T_i}^{T_f} dT = mc \ln \frac{T_f}{T_i} = 200 \cdot 0,46 \ln \frac{290}{362} = -20,4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_f} = \frac{mc(T_f - T_i)}{T_f} = \frac{200 \cdot 0,46(290 - 362)}{290} = -22,84 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{échangée}} = -20,4 + 22,84 = 2,44 \text{ J/K}$$

*Données :*  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 1 \text{ cal/g.K}$ ;  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 8 \text{ cal/mol.K}$   
 $L_{\text{fus}}(\text{glace}) = 80 \text{ cal/g}$  à  $0^\circ\text{C}$  et  $L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 540 \text{ cal/g}$  à  $100^\circ\text{C}$   
 $C_p(\text{pétrole}) = 2,1 \text{ J/g.K}$ ;  $C_p(\text{Fer}) = 0,46 \text{ J/g.K}$

### Exercice 02 :

Calculer la variation d'entropie d'une détente isotherme à  $37^\circ\text{C}$  d'un gaz parfait de capacité calorifique molaire  $C_p = 3,5 R$  de l'état ( $V_1=5\text{l}$ ,  $P_1=4\text{atm}$ ) à  $V_2 = 10\text{l}$ , selon que cette détente est effectuée réversiblement ou irréversiblement.

1. Calculer l'entropie créée.
2. Le résultat est-il en accord avec le second principe ?

### **Solution :**

*Isotherme réversible :*

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{5,4}{0,082 \cdot 310} = 4,06 \text{ mol}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,06 \cdot 8,31 \ln \frac{10}{5} = 23,38 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{-W_{\text{rév}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,06 \cdot 8,31 \ln \frac{10}{5} = 23,38 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{créée}} + \Delta S_{\text{échangée}} \Rightarrow \Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{échangée}} = 0$$

*Le résultat est en accord avec le second principe.*

*Isotherme irréversible :*

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,06 \cdot 8,31 \ln \frac{10}{5} = 23,38 \text{ J/K}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{5,4}{10} = 2 \text{ atm}$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{-W_{\text{irr}}}{T} = \frac{P_2(V_2 - V_1)}{T} = \frac{2(10 - 5)}{310} = 0,032 \text{ l. atm. K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = 3,27 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{échangée}} = 23,38 - 3,27 = 20,11 \text{ J/K} > 0$$

## Le deuxième principe de la thermodynamique

Le résultat est en accord avec le second principe.

### **Exercice 03 :**

Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière adiabatique réversible et irréversible.  
On donne  $T_1 = 300\text{K}$  ;  $C_V = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

#### **Solution :**

*Adiabatique réversible :*

$$\Delta S_{\text{échangée}} = 0 \Rightarrow \text{Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur } Q = 0$$

$$\Delta S_{\text{créé}} = 0 \Rightarrow \text{Transformation réversible}$$

$$\text{Donc : } \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

*Adiabatique irréversible :*

$$\Delta S_{\text{échangée}} = 0 \Rightarrow \text{Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur } Q = 0$$

$$\Delta S_{\text{créé}} \neq 0 \Rightarrow \text{transformation irréversible}$$

$$\text{Donc : } \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{créé}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{R+C_V}{C_V} = \frac{2+5}{5} = 1,4$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{300 \cdot 30^{0,4}}{50^{0,4}} = 244,56 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,5 \ln \frac{244,56}{300} + 2,2 \ln \frac{50}{30} = 0,011 \text{ cal/K}$$

### **Exercice 04 :**

Calculer l'entropie molaire standard de l'eau à 127°C.

On donne :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 36,4 \text{ J/mol.K} ; C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,3 \text{ J/K.mol} ; C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6 \text{ J/mol.K}$$

$$L_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6,02 \text{ KJ/mol à } 0^\circ\text{C} \text{ et } L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,7 \text{ KJ/mol à } 100^\circ\text{C}$$

#### **Solution :**

$$S_{400} = \int_0^{273} \frac{C_p(\text{solide})dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{373} \frac{C_p(\text{liquide})dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}} + \int_{373}^{400} \frac{C_p(\text{gaz})dT}{T}$$

$$S_{400} = C_p(\text{solide}) \ln 273 + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{273} + C_p(\text{liquide}) \ln \frac{373}{273} + \frac{\Delta H_{\text{eb}}}{373} + C_p(\text{gaz}) \ln \frac{400}{373}$$

$$S_{400} = 36,4 \ln 273 + \frac{6,02 \cdot 10^3}{273} + 75,3 \ln \frac{373}{273} + \frac{40,7 \cdot 10^3}{373} + 33,6 \ln \frac{400}{373}$$

$$S_{400} = 204,18 + 22,05 + 23,5 + 109,11 + 2,35 = 361,19 \text{ J/K}$$

# **Chapitre IV:**

## **Thermochimie**

## I. Thermochimie relative au premier principe :

La thermochimie est une partie de la thermodynamique qui traite les différentes chaleurs qui accompagnent les transformations chimiques et en particulier les réactions chimiques.

La réaction chimique est un système qui évolue d'un état initial à un état final avec absorption ou émission de la chaleur.

L'évolution se poursuit soit à volume constant soit à pression constante. Le plus souvent on considère les transformations chimiques comme des systèmes thermodynamiques qui évoluent à pression constante.

### 1. La chaleur de la réaction :

- Lorsque la réaction se fait à pression constante :

$$Q_R = Q_P = \Delta H_R$$

- Lorsque la réaction se fait à volume constant.

$$Q_R = Q_V = \Delta U_R$$

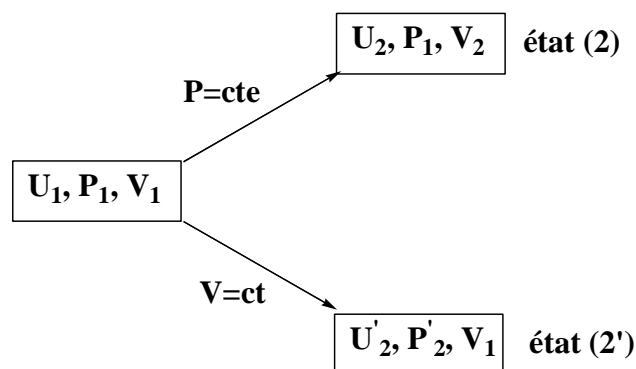
Quand :

$Q_R < 0$  : La réaction dégage de la chaleur. Dans ce cas, elle est exothermique.

$Q_R > 0$  : La réaction absorbe de la chaleur et donc elle est endothermique  $Q_R = 0$  : les réactions qui n'échangent pas de chaleur sont athermiques.

#### a. Relation entre $Q_V$ et $Q_P$ :

Considérons à température donnée, deux évolutions d'un système l'une à pression constante et l'autre à volume constant.



Comparons les énergies internes des états (2) et (2') :

- Si les substances de la réaction sont toutes des solides ou des liquides, les variations de pression (ou de volume), dans des limites raisonnables, ont une influence négligeable sur leur état donc :

$$U_2 \approx U'_2$$

- Si les substances sont gazeuses, on peut, en général, avec une bonne approximation, leur appliquer la loi de Joule. Donc, ici également, et par suite, dans tous les cas :

$$U_2 \approx U'_2$$

Il en résulte que :

$$Q_P = H_1 - H_2 = (U_2 - P_1 V_2) - (U_1 - P_1 V_1) = U_2 - U_1 + P_1(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = Q_V + P_1(V_2 - V_1) = Q_V + P_1 \Delta V$$

D'une façon générale, les volumes des substances condensées (liquide ou solide) sont très inférieurs à ceux des substances à l'état gazeux. Nous négligeons les premiers devant les seconds.

➤ Réaction en phase liquide ou solide :  $\Delta V \approx 0$

$$Q_P \approx Q_V$$

➤ Réaction en phase gazeuse :  $\Delta V \neq 0$

Soit  $n_1$  et  $n_2$  les nombres de moles gazeuses initiales et finales respectivement, et soit  $T$  la température de l'expérience. En appliquant la loi des gaz parfaits à l'état initial et final, on a :

$$P_1 V_1 = n_1 RT$$

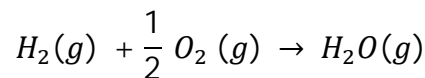
$$P_1 V_2 = n_2 RT$$

$$\Rightarrow P_1(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta n RT$$

L'expression devient :

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT$$

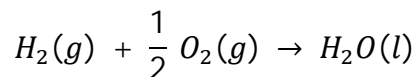
Exemple :



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

Donc :

$$Q_P = Q_V - \frac{1}{2} RT$$



$$V_l \ll V_g$$

$$\Delta n = -1 - \frac{1}{2} = -\frac{3}{2}$$

Donc :

$$\Delta n = \sum \nu_i n_i (\text{produits gazeux}) - \sum \nu_i n_i (\text{réactifs gazeux})$$

Où  $\nu = a, b, c, \dots$  sont les coefficients stoechiométriques

### b. Etat standard :

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur (1atm et 25°C) par convention, étant donné que les enthalpies sont définies à une constante près, ou pose que l'enthalpie de formation d'un corps simple, dans son état standard, est nulle.

Exemple :

$$\Delta H_f^\circ [H_2(g), O_2(g), C(s), Cl_2(g) \dots] = 0$$

**c. Enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ$ :**

L'enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse à partir des éléments constituants à l'état de corps simples sous la pression atmosphérique ».

A la température de l'expérience et sous la pression atmosphérique, le corps composé formé et les corps simples de départ sont dans leurs état dit normalisé ou état standard. On dit plus précisément enthalpie standard de formation et on précise la température T et on l'écrit :  $\Delta H_T^\circ$

Dans les tables, on trouve les valeurs de l'enthalpie standard de formation à 298 K :  $\Delta H_{298}^\circ$ .

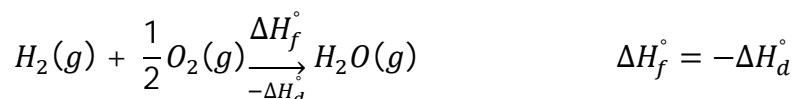
Exemples d'enthalpie de formation standard à 298 K

Composés	$\Delta H_{298}^\circ$ Kcal/mol
H <sub>2</sub> O(g)	- 57,8
H <sub>2</sub> O(l)	- 68,3
HCl(g)	- 22,1
CaCO <sub>3</sub> (s)	- 288,4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	54,2

L'enthalpie de formation  $\Delta H_f^\circ$  dépend de l'état physique d'un corps formé

- Si  $\Delta H_f^\circ$  (corps pur composé) < 0 : le corps est plus stable que ses éléments.
- Si  $\Delta H_f^\circ$  (corps pur composé) > 0 : le corps est moins stable que ses éléments

**d. Enthalpie de dissociation  $\Delta H_d^\circ$  :**



**2. Calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique :**

Pour déterminer les enthalpies de réaction, on procède :

- Soit par la mesure de l'effet thermique qui accompagne la réaction (la calorimétrie) : c'est la méthode de détermination directe.
- Soit par le calcul, en utilisant les enthalpies d'autres réactions convenablement choisis : c'est la méthode de détermination indirecte.

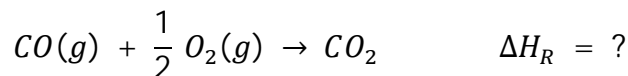
**a. Détermination indirecte des enthalpies de réaction : loi de Hess**

Au cours d'une réaction chimique la somme des variations de l'enthalpie des différents constituants représente la variation de l'enthalpie de cette réaction entre les deux états initial et final.

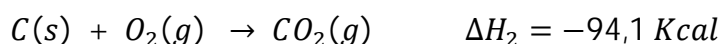
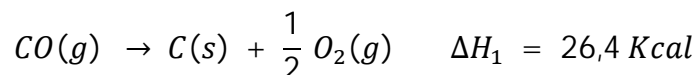


**Exemple :**

La réaction :



Peut être considérée comme la somme des deux réactions :



$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 26,4 - 94,1 = 67,7 \text{ Kcal}$$

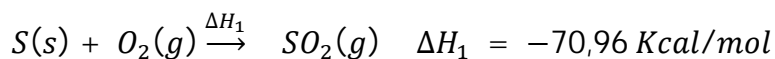
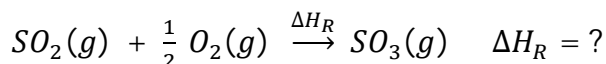
On aura :

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_i$$

L'enthalpie de la réaction est la somme des enthalpies des réactions et des transformations intermédiaires.

Ce résultat est une conséquence du premier principe, il est appelé quelque fois *loi de Hess*.

**Exemple :**



$$\Delta H_R = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -94,45 + 70,96 = -23,49 \text{ Kcal/mol}$$

On a :

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^\circ(SO_2); \quad \Delta H_2 = \Delta H_f^\circ(SO_3)$$

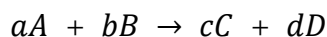
La chaleur de la réaction devient :

$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ(SO_3)_g - \Delta H_f^\circ(SO_2)_g$$

D'une façon générale, l'enthalpie d'une réaction est égale à la différence des enthalpies de formation des composés du second membre et des enthalpies de formation du premier membre.

$$\Delta H_R = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{produits gazeux}) - \sum \nu_i \Delta H_f^\circ (\text{produits gazeux})$$

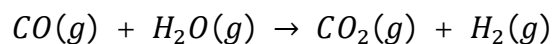
Pour une réaction de type :



$v = a, b, c, \dots$  sont les coefficients stoechiométriques

Rappelons que par convention, l'enthalpie des corps simples est nulle.

**Exemple :**



$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(CO) + \Delta H_f^\circ(H_2O)$$

Avec :

$$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -94,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2O) = -57,8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(CO) = -26,4 \text{ Kcal/mol}$$

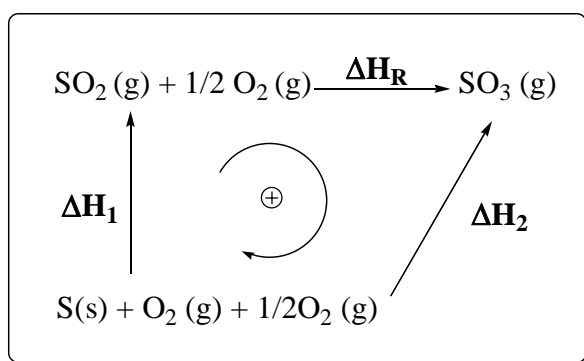
$$\text{Donc : } \Delta H_R = -94,1 + 26,4 + 57,8 = -9,9 \text{ Kcal}$$

**b. Cycle de Hess :**

$$\Delta H_R = \sum v_i \Delta H_i$$

Le cycle de Hess se base sur la loi de Hess. Etant donné que l'enthalpie est une fonction d'état et qu'elle ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état final et initial de la réaction, le cycle propose un chemin différent qui aboutit au même état final à partir du même état initial.

Exemple :

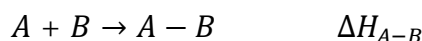


$$\Delta H_1 + \Delta H_R - \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta H_R = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -23,49 \text{ kcal/mol}$$

### 3. Enthalpie de formation d'une liaison : $\Delta H_l$ ou énergie de liaison $E_l$

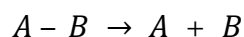
Au lieu de considérer la formation standard d'un corps composé, supposons que l'on réalise la synthèse de ce corps à partir de ses éléments à l'état atomique et gazeux. Au cours d'une telle réaction, il se formera les liaisons entre les différents atomes qui constituent le corps considéré.  $\Delta H_l$  est égale à la variation de l'enthalpie pour effectuer la réaction.

**Exemple :** A – B molécule diatomique



$\Delta H_{A-B}$  : Enthalpie de formation de la liaison A – B

L'enthalpie de la réaction inverse :



Soit :  $\Delta H'_{A-B} = -\Delta H_{A-B}$

La formation de la liaison est toujours exothermique, la rupture d'une liaison endothermique.

Dans les tables, on donne les enthalpies de ruptures à 298K

Liaison	Energie de liaison Kcal/mol
Cl-Cl	57,9
Br-Br	46,1
I-I	36,1
H-Cl	103
H-Br	88
H-I	71

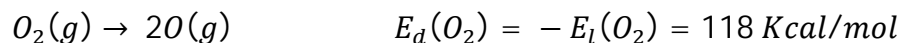
**a. Enthalpie de formation des atomes gazeux :**

$\Delta H_f^\circ(\text{atomes gazeux}) = ?$

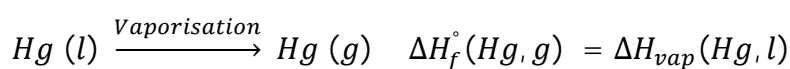
➤ A partir des molécules diatomiques gazeuses :



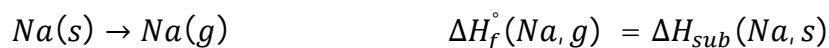
$$E_d(H_2) = -E_l(H_2)$$



➤ A partir de la vaporisation des atomes à l'état liquide :



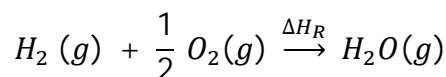
➤ A partir de la sublimation des atomes à l'état solide :



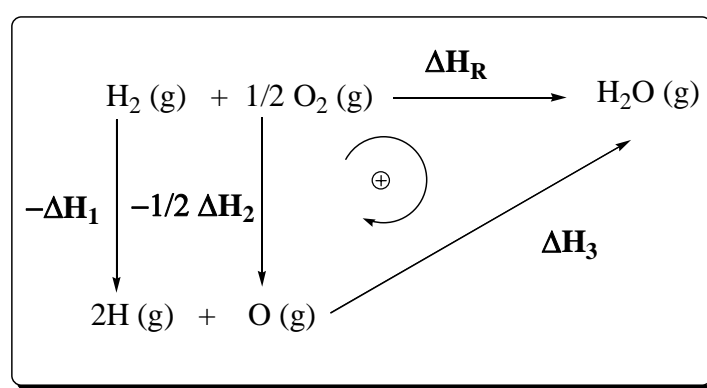


**Exemple :**

Calculer  $\Delta H_R$  de cette réaction :



Sachant que :



$$\Delta H_R - \Delta H_3 + \frac{1}{2} \Delta H_2 + \Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_R = \Delta H_3 - \frac{1}{2} \Delta H_2 - \Delta H_1 = -220 + \frac{118}{2} + 104 = -57 \text{ Kcal/mol}$$

Ou

$$\Delta H_R = 2EL(O-H) - EL(H-H) - \frac{1}{2} EL(O-O)$$

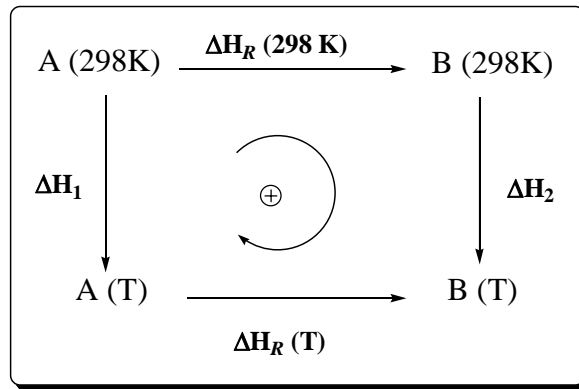
Donc :

$$\Delta H_R = \sum \nu_i E_l(\text{produits}) = - \sum \nu_i E_l(\text{réactifs})$$

#### 4. Effet de température : loi de Kirchhoff

La relation de Kirchhoff permet à déterminer  $\Delta H_R$  et  $\Delta U_R$  d'une réaction à une température T différente de celle de l'état standard.

Autrement dit, sachant les enthalpies des différents constituants à l'état standard (298K). On arrive à retrouver la variation de l'enthalpie de la réaction à une température supérieure de l'état standard.



L'enthalpie de la réaction étant fonction d'état :

$$\Delta H_R(298K) - \Delta H_2 - \Delta H_R(T) - \Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) - \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^T n_A C_P(A) dT \quad ; \quad \Delta H_2 = \int_T^{298} n_B C_P(B) dT = - \int_{298}^T n_B C_P(B) dT$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) - \int_{298}^T n_A C_P(A) dT + \int_{298}^T n_B C_P(B) dT$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) - \int_{298}^T [n_B C_P(B) - n_A C_P(A)] dT$$

Où :

$$\Delta C_P = n_B C_P(B) - n_A C_P(A)$$

Donc :

$$\Delta C_P = \sum v_i C_P(\text{produits}) - \sum v_i C_P(\text{produits gazeux})$$

La relation devient :

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + \Delta C_P(T - 298)$$

Dans le cas de réaction réalisé à volume constant, on obtient :

$$\Delta U_R(T) = \Delta U_R(298K) + \int_{298}^T \Delta C_V dT$$

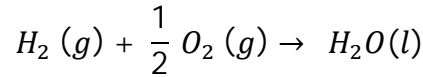
$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + \Delta C_V(T - 298)$$

Ou

$$\Delta C_V = \sum v_i C_V (\text{produits}) - \sum v_i C_V (\text{produits gazeux})$$

Exemple :

Calculer  $\Delta H_R$  (353 K) et  $\Delta H_R$  (383 K) pour la réaction :



$$\Delta H_f^\circ(H_2O, \ell) = -68,32 \text{ Kcal/mol à } 25^\circ\text{C et } 1\text{atm}$$

$$\Delta H_{vap} (H_2O, \ell) = 10 \text{ cal/mol à } 25^\circ\text{C et } 1\text{atm}$$

$$C_P (H_2, g) = 6,85 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_P (O_2, g) = 8,11 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_P (H_2O, l) = 18 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_P (H_2O, g) = 7,8 \text{ cal/mol.K}$$

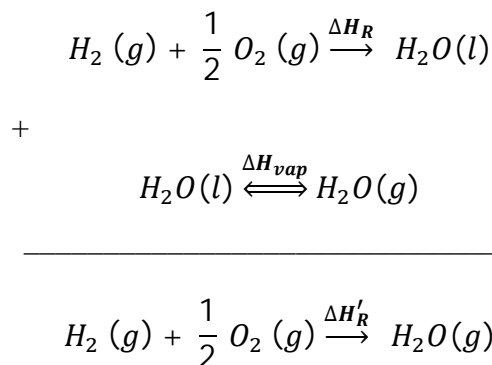
$$\Delta H_R(298K) = \Delta H_f^\circ(H_2O, \ell) = -68,31 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_R(353K) = \Delta H_R(298K) + \Delta C_P(T - 298)$$

$$\Delta C_P = C_p(H_2O, l) - C_P (H_2, g) - \frac{1}{2} C_P (O_2, g) = 18 - 6,85 - \frac{8,11}{2} = 7,08 \text{ cal/K}$$

$$\Delta H_R(353K) = -68,32 + 7,08 \cdot 10^{-3}(353 - 298) = -67,93 \text{ Kcal}$$

À cette température 383 K (110°C), l'eau est à l'état gazeux.



Donc :

$$\Delta H'_R = \Delta H_R + \Delta H_{vap} = -68,32 + 10 = -58,32 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_R(383K) = \Delta H'_R(298K) + \Delta C_P(383 - 298)$$

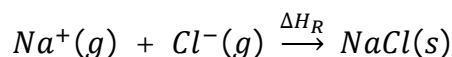
$$\Delta C_P = C_p(H_2O, g) - C_P (H_2, g) - \frac{1}{2} C_P (O_2, g) = 7,8 - 6,85 - \frac{8,11}{2} = -3,1 \text{ cal/K}$$

$$\Delta H_R = -58,32 - 3,1 \cdot 10^{-3}(383 - 298) = -58,58 \text{ Kcal}$$

### 5. Energie réticulaire :

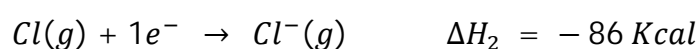
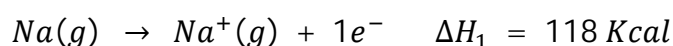
Il est possible de calculer indirectement l'énergie d'un réseau ionique, ou énergie réticulaire, en utilisant la loi de Hess.

Ex : NaCl



On connaît les enthalpies des réactions suivantes :

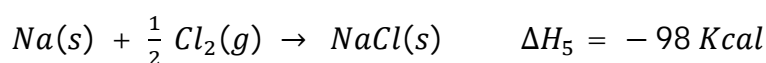
❖ Ionisation des éléments



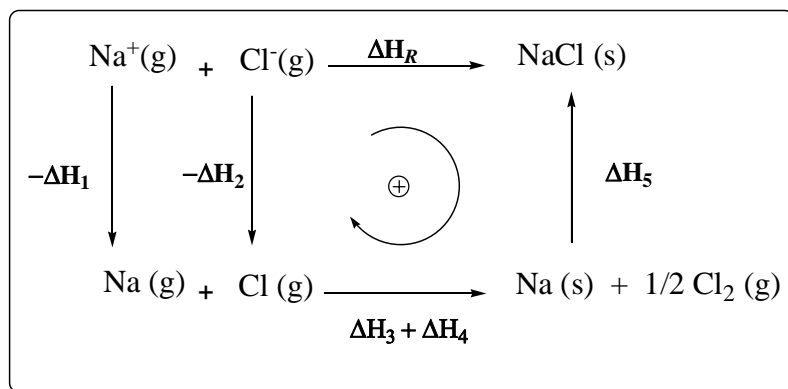
❖ Passage des éléments de l'état atomique et gazeux à l'état standard à 258K :



❖ Formation de NaCl à 298K.



Nous représentons les réactions directes et indirectes dans le schéma suivant :



$$\Delta H_R + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 = 0$$

$$\Delta H_R = -118 + 86 - 26 - 29 - 98 = -185 \text{ Kcal}$$

Le cycle mis en évidence est appelé : Cycle de **Born-Haber** du nom des deux auteurs qui ont suggéré cette série d'étapes pour la première fois, il permet une détermination simple de l'enthalpie de formation d'un réseau cristallin.

### 6. Température de flamme et température d'explosion :

Lorsque une réaction est fortement exothermique (c'est le cas des combustions), la chaleur dégagée est communiquée aux gaz formés ou aux gaz environnants ce sont ces gaz chauds qui constituent la flamme.

Pour déterminer la température de flamme, on procède comme suit (on envisage séparément les deux étapes de l'évolution).

- Première étape : la réaction à lieu à température ordinaire  $T_0$ , soit  $\Delta H_1$  son enthalpie elle est négative puisque la réaction est exothermique.
- Deuxième étape : échauffement des gaz formés (ou environnants) de  $T_1$  à  $T_{flam}$  par absorption de la chaleur dégagée par la réaction chimique. Soit  $C$  la capacité thermique de ces gaz.

$$\Delta H_1 + \Delta H_{T_0 \rightarrow T_{flam}} = 0$$

$$-\Delta H_1 = \int_{T_0}^{T_{flam}} C_p(\text{produits}) dT$$

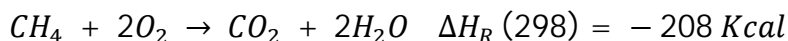
Cette relation Permet de calculer la température de la flamme. On peut considérer qu'il s'agit d'une approximation acceptable pour évaluer la température de flamme d'un chalumeau.

Dans le cas d'un processus à volume constant nous avons :

$$\Delta U_1 + \Delta U_{T_0 \rightarrow T_{flam}} = 0 \Rightarrow -\Delta U_1 = \int_{T_0}^{T_{exp}} C_V(\text{produits}) dT$$

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

Exemple :



$$C_p(H_2O, g) = 5,9 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_p(CO_2, g) = 9 \text{ cal/mol.K}$$

Calculer la température de flamme et la température d'explosion.

$$C_p = \sum v_i C_p(\text{produits}) = 9 + 2 \cdot 5,9 = 20,8 \text{ cal/K}$$

$$208 \cdot 10^3 = \int_{298}^{T_{flam}} 20,8 dT = 20,8(T_{flam} - 298) \Rightarrow T_{flam} = 1298 \text{ K}$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(PV) = \Delta U_1 + RT\Delta n$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow \Delta U_1 = \Delta H_1 = 208 \text{ Kcal}$$

$$C_V(H_2O, g) = C_p(H_2O, g) - R = 5,9 - 2 = 3,9 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot K$$



$$C_V (CO_2, g) = C_V (CO_2, g) - R = 9 - 2 = 7 \frac{cal}{mol} \cdot K$$

$$C_V = \sum v_i C_V (produits) = C_V (H_2O, g) + C_V (CO_2, g) = 3,9 + 7 = 14,8 cal/K$$

$$208 \cdot 10^3 = \int_{298}^{T_{exp}} 14,8 dT = 14,0 (T_{exp} - 298) \Rightarrow T_{exp} = 1703 K$$

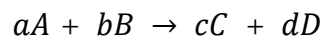
La température de flamme est plus faible que la température d'explosion puisque les capacités thermiques molaires à pression constante  $C_P$  sont plus élevées que les capacités thermiques molaires à volume constant  $C_V$ .

## II. Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique :

### 1. Entropie d'une réaction :

L'entropie étant une fonction d'état, ses variations au cours des réactions chimiques suivent la loi de Hess.

Soit une réaction chimique :



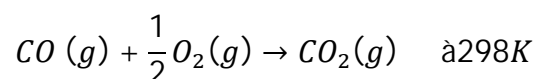
L'entropie standard  $\Delta S^\circ$  d'une réaction est égale à la somme des entropies standard des produits diminuée de la somme des entropies standard des réactifs. Le système étant idéal, les entropies à considérer sont les entropies molaires des constituants purs.

$$\Delta S_R^\circ = \sum v_i S_i^\circ (produits) - \sum v_i S_i^\circ (réactifs)$$

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

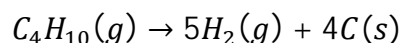
$$\Delta S_R^\circ (T) = \sum_i v_i S_i^\circ (T)$$

Exemple :



$$\Delta S_R^\circ = S_{298}^\circ (CO_2) - S_{298}^\circ (CO) - \frac{1}{2} S_{298}^\circ (O_2) = 51,1 - 47,3 - \frac{49}{2} = -20,7 cal/K$$

Cette réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie : on passe de deux gaz à un seul, l'ordre augmente. Ce n'est pas une réaction spontanée à 298K.



$$\Delta S_R^\circ = 5 S_{298}^\circ (H_2) - 4 S_{298}^\circ (C) - S_{298}^\circ (C_4H_{10}) = 5 \cdot 31,12 + 4 \cdot 1,36 - 74,1$$

$$\Delta S_R^\circ = 87,3 cal/K$$

La décomposition de n-butane s'accompagne d'une augmentation d'entropie. C'est donc un processus naturel à 298K.

**2. Influence de la température sur l'entropie standard de réaction :**

L'application de la relation de Kirchhoff permet à déterminer  $\Delta S_R$  d'une réaction à une température T différente à celle de l'état standard.

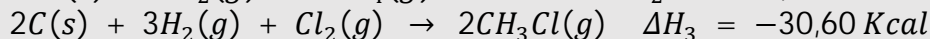
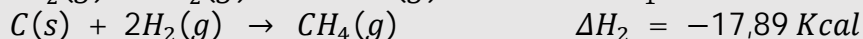
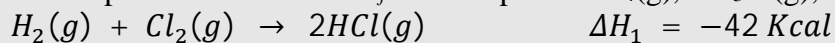
$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298 \text{ K}) + \Delta C_P \ln \frac{T}{298}$$

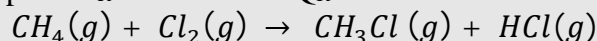
## Exercices corrigés

**Exercice 01 :**

Calculer les enthalpies de formation  $\Delta H_f$  des composés  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ ,  $\text{HCl}(\text{g})$ .



Calculer l'enthalpie  $\Delta H_R$  ou la chaleur  $Q_R$  de la réaction en utilisant deux méthodes :



**Solution :**

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Cl})_g = \frac{1}{2} \Delta H_3 = -15,3 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_g = \Delta H_2 = -17,89 \text{ Kcal/mol}$$

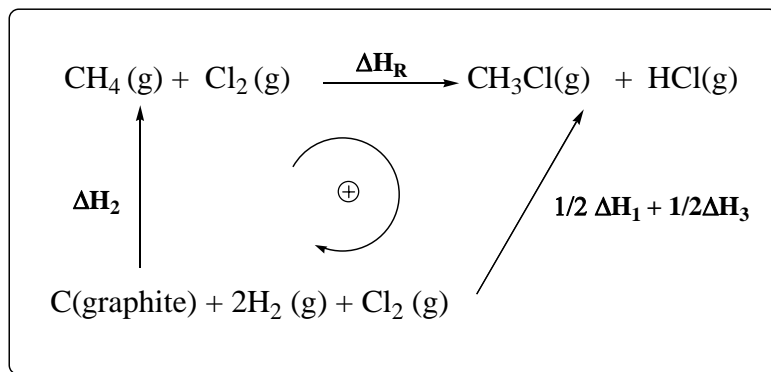
$$\Delta H_f^\circ(\text{HCl})_g = \frac{1}{2} \Delta H_1 = -21 \text{ Kcal/mol}$$

➤ *La première méthode:*

$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Cl})_g + \Delta H_f^\circ(\text{HCl})_g - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_g = -15,3 - 21 + 17,89$$

$$\Delta H_R = -18,41 \text{ Kcal}$$

➤ *La deuxième méthode :*



$$\Sigma \Delta H_i = 0$$

$$\Delta H_R + \Delta H_2 - \frac{1}{2} \Delta H_2 - \frac{1}{2} \Delta H_3 = 0$$

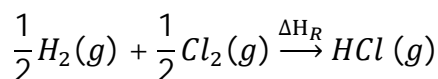
$$\Delta H_R = -\Delta H_2 + \frac{1}{2} \Delta H_2 + \frac{1}{2} \Delta H_3 = 17,89 - \frac{1}{2} 42 - \frac{1}{2} 30,6 = -18,41 \text{ Kcal}$$

**Exercice 02 :**

Calculer  $\Delta H_f$  ( $\text{HCl}$ , g) à  $725^\circ\text{C}$  et 1atm.

On donne à  $25^\circ\text{C}$  et 1atm,  $\Delta H_f$  ( $\text{HCl}$ , g) = -22 Kcal/mol,  $C_p$  ( $\text{H}_2$ ) = 6,85 cal/mol. K ;  $C_p$  ( $\text{Cl}_2$ ) = 8,8 cal/mol. K ;  $C_p$  ( $\text{HCl}$ , g) = 7,3 cal/mol. K

**Solution :**



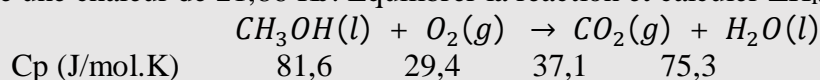
$$\Delta H_f^\circ(HCl, T) = \Delta H_f^\circ(HCl, 298K) + \Delta C_p(T - 298)$$

$$\Delta C_p = C_p(HCl) - \frac{1}{2}C_p(H_2) - \frac{1}{2}C_p(Cl_2) = 7,3 - \frac{1}{2}6,85 - \frac{1}{2}8,8 = -0,525 \text{ cal/K}$$

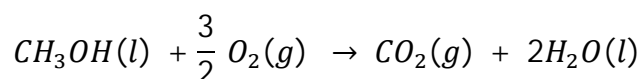
$$\Delta H_f^\circ(HCl, 998K) = -22 - 0,525 \cdot 10^{-3}(998 - 298) = -22,37 \text{ Kcal}$$

**Exercice 03 :**

La combustion d'un gramme du méthanol à 25°C et 1 atm dans une bombe calorimétrique dégage une chaleur de 21,86 KJ. Équilibrer la réaction et calculer  $\Delta H_R$  à 25°C et à 64°C.



**Solution :**



$$\Delta H_R(298K) = -21,86 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + \Delta C_p(T - 298)$$

$$\Delta H_R(337K) = \Delta H_R(298K) + \Delta C_p(337 - 298)$$

$$\Delta C_p = C_p(CO_2) + 2C_p(H_2O) - C_p(CH_3OH) - \frac{3}{2}C_p(O_2)$$

$$\Delta C_p = 2,75,3 + 37,1 - 81,6 - \frac{3}{2}29,4 = 62 \text{ J/K}$$

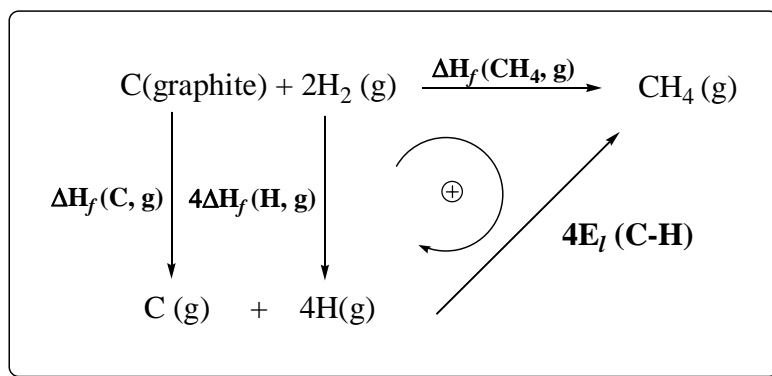
$$\Delta H_R(337K) = -21,86 + 62 \cdot 10^{-3}(337 - 298) = -19,44 \text{ KJ}$$

**Exercice 04 :**

En utilisant les données du tableau ci-dessous, calculer les énergies de liaisons  $E(C-C)$  ;  $E(C=C)$  ;  $E(C-H)$  dans  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  qui sont gazeux.

Composés	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	H(g)	C(g)
$\Delta H_f$ (KJ/mol)	-76	52	-58	218	718

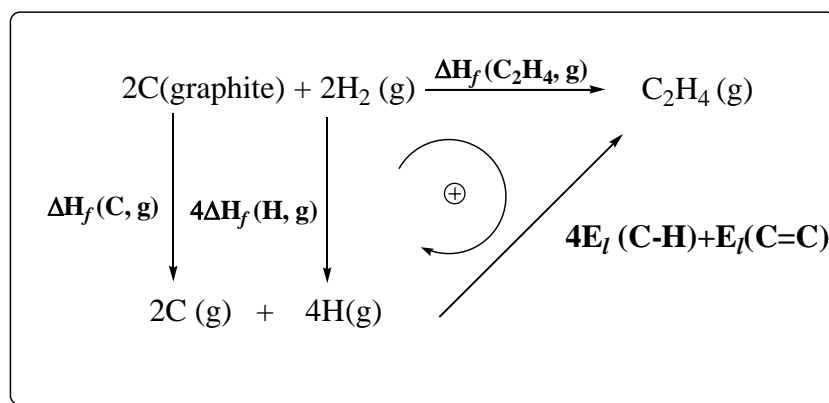
**Solution :**



$$\Delta H_f(\text{CH}_4, g) - 4E_l(\text{C} - \text{H}) - \Delta H_f(\text{C}, g) - 4\Delta H_f(\text{H}, g) = 0$$

$$4E_l(\text{C} - \text{H}) = \Delta H_f(\text{CH}_4, g) - \Delta H_f(\text{C}, g) - 4\Delta H_f(\text{H}, g) = -76 - 718 - 4 \times 218$$

$$E_l(\text{C} - \text{H}) = \frac{-1666}{4} = -416,5 \text{ KJ}$$

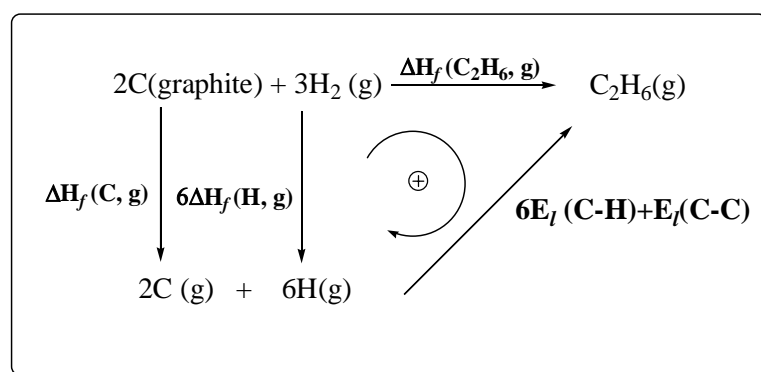


$$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4, g) - 4E_l(\text{C} - \text{H}) - E_l(\text{C} = \text{C}) - 2\Delta H_f(\text{C}, g) - 4\Delta H_f(\text{H}, g) = 0$$

$$E_l(\text{C} = \text{C}) = \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4, g) - 4E_l(\text{C} - \text{H}) - 2\Delta H_f(\text{C}, g) - 4\Delta H_f(\text{H}, g)$$

$$E_l(\text{C} = \text{C}) = 52 - 4(-416,5) - 2 \times 718 - 4 \times 218$$

$$E_l(\text{C} = \text{C}) = -590 \text{ KJ}$$



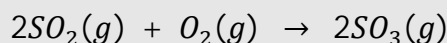
$$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_6, g) - 6E_l(\text{C} - \text{H}) - E_l(\text{C} - \text{C}) - 2\Delta H_f(\text{C}, g) - 6\Delta H_f(\text{H}, g) = 0$$

$$E_l(C - C) = \Delta H_f(C_2H_6, g) - 6E_l(C - H) - 2\Delta H_f(C, g) - 6\Delta H_f(H, g)$$

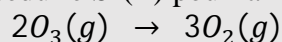
$$E_l(C - C) = -58 - 6 \cdot (-416,5) - 2 \times 718 - 6 \times 218 = -303 \text{ KJ}$$

**Exercice 05 :**

Calculer  $S^\circ_R$  à 25°C et à 187°C pour la réaction :



Calculer  $S^\circ(T)$  pour  $O_2$  et  $O_3$  et en déduire  $S^\circ(T)$  pour la réaction :



On prend  $T=574K$  et on donne :

	$O_2(g)$	$SO_2(g)$	$SO_3(g)$	$O_3(g)$
$C_p$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	29,36	39,79	50,63	38,16
$S^\circ_{298K}$ (cal/K)	49	59,30	61,34	57,08

**Solution :**

$$S^\circ_R(298K) = 2S^\circ(SO_3) - 2S^\circ(SO_2) - S^\circ(O_2) = 2 \cdot 61,34 - 2 \cdot 59,3 - 49$$

$$S^\circ_R(298K) = -44,92 \text{ cal/K}$$

$$S^\circ_R(T) = S^\circ_R(298K) + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta C_p = 2C_p(SO_3) - 2C_p(SO_2) - C_p(O_2) = 2 \cdot 50,63 - 2 \cdot 39,79 - 29,36$$

$$\Delta C_p = -7,68 \text{ cal/K} = -1,83 \text{ J/K}$$

$$S^\circ_R(460K) = S^\circ_R(298K) + \Delta C_p \ln \frac{460}{298} = -44,92 - 1,83 \ln \frac{460}{298} = -45,71 \text{ cal/K}$$

$$S^\circ_{O_2}(574K) = S^\circ_{O_2}(298K) + C_p \ln \frac{T}{298} = 49 + \frac{29,36}{4,18} \ln \frac{574}{298} = 53,6 \text{ cal/K}$$

$$S^\circ_{O_3}(574K) = S^\circ_{O_3}(298K) + C_p \ln \frac{T}{298} = 57,08 + \frac{38,16}{4,18} \ln \frac{574}{298} = 63,06 \text{ cal/K}$$

$$S^\circ_R(574K) = 3S^\circ_{O_2}(574K) - 2S^\circ_{O_3}(574K) = 3 \cdot 53,6 - 2 \cdot 63,06 = 34,67 \text{ cal/K}$$

**Chapitre V :**  
**Enthalpie libre –énergie libre**

## I. Introduction :

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

$\Delta S > 0$  : Transformation spontanée (irréversible)

$\Delta S = 0$  : Transformation réversible

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur  $\Delta S_{ext}$  à côté de celle du système.

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

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 isolé échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqués, notamment lorsque le milieu extérieurs est composé de plusieurs sous-systèmes.

Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système c-à-d indépendants de l'extérieur. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples l'énergie libre **F** et l'enthalpie libre **G**.

### 1. Evolution à volume constant :

L'énergie libre **F**, fonction d'état critère d'évolution spontanée à T et V constants

Soit un système subissant une transformation à  $V = cte$  et  $T = cte$

$$dU_{sys} = \partial Q_{sys} + \partial W_{sys} = \partial Q_{sys}$$

Car  $\partial W_{sys} = -P_{ext} dV = 0$

D'après le deuxième principe :

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} \geq 0 \text{ et } dS_{ext} = \frac{\partial Q_{ext}}{T}$$

$$dS_{ext} = -\frac{SQ_{sys}}{T} = -\frac{dU_{sys}}{T}$$

D'où

$$dS_{sys} - \frac{dU_{sys}}{T} \geq 0$$

$$dU_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

$$d(U - TS)_{sys} \leq 0$$

On définit alors par  $(U - TS)$  une nouvelle fonction appelée énergie libre (ou fonction de Helmholtz) et notée **F**.

L'énergie libre **F** est une fonction d'état car elle est définie à partir de deux fonctions d'état et une variable d'état. Elle fournit un critère d'évolution spontanée (à T et V constants) indépendant du milieu extérieur.



$$dF \leq 0$$

D'où  $\Delta F \leq 0$  pour une transformation finie

Les réactions chimiques ont plus souvent lieu à pression constante qu'à volume constant par conséquent, la fonction énergie libre à moins d'importance en chimie, que la fonction d'enthalpie libre qui va nous permettre de définir un critère d'évolution spontanée à pression constante.

## 2. Evolution à pression constante :

L'enthalpie libre **G**, fonction d'état critère d'évolution spontanée à T et P cte

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  $\Delta H_{sys}$ .

La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc :

$$\partial Q_{ext} = dH_{ext} = -dH_{sys}$$

La condition de spontanéité s'écrit :

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} = dS_{sys} + \frac{dH_{ext}}{T}$$

$$dS_{iniv} = dS_{sys} - \frac{dH_{sys}}{T} \geq 0$$

$$dH_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

$$d(H - TS)_{sys} \leq 0$$

En posant :  $G = H - TS$

On obtient nouvelle fonction d'état définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié :

$$dG_{sys} \leq 0$$

**G** : enthalpie libre ou encore fonction de Gibbs

Pour une transformation finie :

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

La condition d'évolution spontanée d'un système à pression et température constantes est la diminution de son enthalpie libre. Lorsque cette diminution est maximale le système atteint un état d'équilibre.

Pour résumer :

- *Transformation irréversible – évolution spontanée*  $\Leftrightarrow \Delta G < 0$
- *Transformation réversible – système en équilibre*  $\Leftrightarrow \Delta G = 0$

- Transformation impossible – pas d'évolution  $\Leftrightarrow \Delta G > 0$

## II. Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique :

### 1. Variation avec la pression à température constante

On considère un système évoluant de façon isotherme réversible de n mole de gaz parfait, la fonction G s'écrit :

$$G = H - TS = U + PV - TS = (Q + W) + PV - TS$$

$$dG = \partial Q + \partial W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \partial Q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \partial Q + VdP - TdS - SdT$$

Comme :  $\partial Q = \partial Q_{rév} = TdS$

A température constante :

$$dG = VdP \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

D'où :

$$\int_{EI}^{EF} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad \text{avec} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Delta G_T = G_{(EF)} - G_{(EI)} = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G_T = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$$P_1 = P^\circ = 1 \text{ bar}$$

Et on écrit :

$$G_{EI, T} = G_T^\circ$$

$$\Delta G_T = G_{T,P} - G_T^\circ = nRT \ln P$$

$$G_{T,P} = G_T^\circ + nRT \ln P$$

$G_{T,P}$ : enthalpie libre de n moles de gaz parfait à la température T sous la pression P.

$G_T^\circ$ : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard

à la température T.

### 2. Variation avec la température à pression constante

$$G = H - TS \Rightarrow S = \frac{H - G}{T}$$

$$dG = VdP - SdT$$

A pression constante :

$$dG = -SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ et } \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{T} = \frac{G - H}{T^2}$$

Or, on étudie comment varie  $\frac{\Delta G}{T}$  avec la température

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{1}{T} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} - \frac{\Delta G}{T^2}$$

D'où :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \text{ Relation de Gibbs - Helmholtz}$$

On l'utilise pour évaluer l'enthalpie libre d'une réaction à pression constante réalisée à deux températures différentes.

On montre de même que :  $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T}\right) = -\frac{\Delta U}{T^2}$

### III. Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques :

#### 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  $\Delta G_R$  au cours d'une transformation donnée.  $\Delta G_R$  s'exprime en fonction des grandeurs de réaction associées à l'enthalpie et à l'entropie :

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$$

Le signe de  $\Delta G_R$  dépend donc des valeurs absolues et des signes des termes  $\Delta H_R$  et  $\Delta S_R$ , ainsi que la température T.

En première approximation  $\Delta H_R$  et  $\Delta S_R$  sont indépendants de la température. Ainsi le terme  $\Delta H_R$  domine à basse température, et c'est plutôt le produit  $T\Delta S_R$  qui détermine le signe de à haute température. Quatre combinaisons possibles des signes de  $\Delta H_R$  et  $\Delta S_R$  sont résumées dans le tableau suivant :

Signe			Caractère de la transformation	Caractéristiques thermiques de la réaction
$\Delta H_R$	$\Delta S_R$	$\Delta G_R$		
-	+	-	Transformation spontanée	Exothermique
+	-	+	Transformation non spontanée	Endothermique
-	-	-/+	Transformation spontanée à basse température	Exothermique $\Delta G_R < 0 \text{ si }  \Delta H_R  >  T\Delta S_R $
+	+	-/+	Transformation spontanée à haute température	Endothermique $\Delta G_R < 0 \text{ si }  \Delta H_R  <  T\Delta S_R $

#### 2. Détermination de $\Delta G_R$ à partir des grandeurs standard de réaction :

L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta G_R$  associée à une réaction chimique à une température donnée peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$$

Ce calcul nécessite la détermination de  $\Delta H_R$  et  $\Delta S_R$  à partir des données fournies par les tables thermodynamiques.

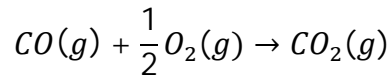
### 3. Détermination de $\Delta G_R$ à partir de l'enthalpie libre standard de formation, $\Delta G_f^\circ$ :

La fonction enthalpie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une réaction chimique peut être calculée en appliquant la loi de Hess.

De même que pour l'enthalpie et l'entropie, on définit pour chaque corps une enthalpie libre standard  $\Delta G_f^\circ$  les valeurs de l'enthalpie libre standard sont données dans les tables à 298K.

Par convention, l'enthalpie libre des corps simple est nulle à l'état standard.

Exemple :



$$\Delta G_f^\circ(CO) = -32,81 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ(CO_2) = -94,26 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_f^\circ(CO_2) - \Delta G_f^\circ(CO) = -94,26 + 32,81 = -61,35 \text{ Kcal}$$

### 4. Variation de $\Delta G_R$ avec la température :

- Lorsque l'intervalle de température considéré n'est pas important, les variations de  $\Delta H_R$  et de  $\Delta S_R$  peuvent être négligées. Dans ce cas, on écrit :

$$\Delta G_R^\circ(T_1) = \Delta H_R^\circ - T_1\Delta S_R^\circ \Rightarrow \frac{\Delta G_R^\circ(T_1)}{T_1} = \frac{\Delta H_R^\circ}{T_1} - \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta G_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ - T_2\Delta S_R^\circ \Rightarrow \frac{\Delta G_R^\circ(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta H_R^\circ}{T_2} - \Delta S_R^\circ$$

$$\frac{\Delta G_R^\circ(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G_R^\circ(T_1)}{T_1} = \Delta H_R^\circ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette équation permet de déterminer l'enthalpie libre de réaction à une température  $T_2$  différente de  $T_1$ .

- Lorsque ne peuvent plus être considérés indépendants de la température, la démarche à suivre est différente :

En calculant l'enthalpie de la réaction et l'entropie de la réaction à la température  $T$  en utilisant la loi de Kirchoff.

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298K) + \Delta C_p(T - 298)$$

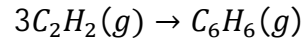
$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298K) + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$$

En concluant l'enthalpie libre de la réaction à la température  $T$  :

$$\Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T\Delta S_R^\circ(T)$$

Exemple :

Calculer  $\Delta G^\circ$  à 299K et à 773K



$$\Delta H_f^\circ(C_2H_2, g) = 54,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_6, g) = 19,84 \text{ Kcal/mol}$$

$$S^\circ(C_2H_2, g) = 48 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$S^\circ(C_6H_6, g) = 64,4 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$C_P(C_2H_2, g) = 10,51 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$C_P(C_6H_6, g) = 19,54 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_f^\circ(C_6H_6, g) - 3\Delta H_f^\circ(C_2H_2, g) = 19,84 - 3 \times 54,2 = -142,76 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S^\circ(C_6H_6, g) - 3S^\circ(C_2H_2, g) = 64,4 - 3 \times 48 = -79,6 \text{ cal/K}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = -142,76 + 298 \times 79,6 \times 10^{-3} = -119,03 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298K) + \Delta C_P(T - 298)$$

$$\Delta H_R^\circ(500K) = -119,03 + (19,54 - 3 \times 10,51)(773 - 298)10^{-3} = -148,45 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298 K) + \Delta C_P \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta S_R^\circ(773K) = -79,6 + (19,54 - 3 \times 10,51) \ln \frac{773}{298} = -91,02 \text{ cal/K}$$

$$\Delta G_R^\circ(773K) = \Delta H_R^\circ(773K) - T\Delta S_R^\circ(773K) = -148,45 + 773 \times 91,02 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G_R^\circ(773K) = -78,08 \text{ Kcal}$$

## Exercices corrigés

**Exercice 01 :**

 Calculer  $\Delta G_R^\circ$  des réactions ci-dessous à 25°C :

Réactifs → produits	$\Delta H_R^\circ$ (KJ)	$\Delta S_R^\circ$ (J. K <sup>-1</sup> )
$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$	- 285,4	137,55
$2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$	- 57,20	- 175,83
$2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$	- 180,74	- 24,87
$N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	216,48	938,23
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$	- 198,24	- 189,63

**Solution:**

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = 285,4 - 298 \times 137,55 \times 10^{-3} = -326,38 \text{ KJ}$$

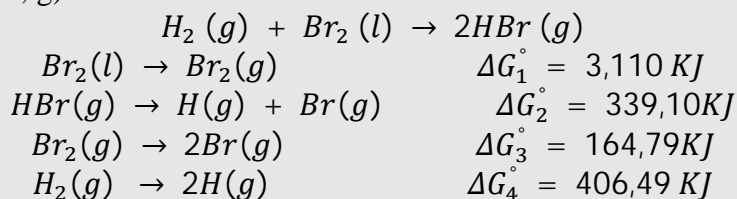
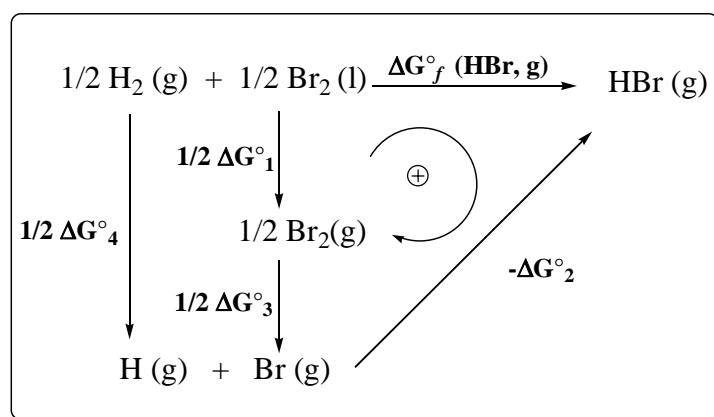
$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = -57,20 + 298 \times 175,83 \times 10^{-3} = -4,80 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = -180,74 + 298 \times 24,87 \times 10^{-3} = -173,30 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = 216,48 - 298 \times 938,23 \times 10^{-3} = -63,11 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = -198,24 + 298 \times 189,63 \times 10^{-3} = -41,75 \text{ KJ}$$

**Exercice 02 :**

 Calculer  $\Delta G_f^\circ$  (HBr, g) à 25°C et 1 atm

**Solution :**


$$\Delta G_f^\circ(HBr, g) + \Delta G_2^\circ - \frac{1}{2} \Delta G_1^\circ - \frac{1}{2} \Delta G_3^\circ - \frac{1}{2} \Delta G_4^\circ = 0$$

$$\Delta G_f^\circ(HBr, g) = -\Delta G_2^\circ + \frac{1}{2} \Delta G_1^\circ + \frac{1}{2} \Delta G_3^\circ + \frac{1}{2} \Delta G_4^\circ$$

$$\Delta G_f^\circ(HBr, g) = -339,10 + \frac{1}{2} \times 3,11 + \frac{1}{2} \times 164,79 + \frac{1}{2} \times 406,49 = -51,91 \text{ KJ}$$

**Exercice 03 :**

100l d'azote à  $T = 0^\circ\text{C}$  (gaz supposé parfait) subit une compression adiabatique réversible de 1 atm à 20 atm. Calculer :  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  et  $\Delta G$ .

On donne :  $C_p(N_2) = 6,97 \text{ cal/mol.K}$   
 $S^\circ = 45,2 \text{ cal/mol.K}$  à  $T_1$  et  $\gamma = 1,4$

**Solution :**

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{100,1}{0,082 \cdot 273} = 4,47 \text{ mol}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2^\gamma = \frac{P_1 V_1^\gamma}{P_2} = \frac{1 \times 100^{1,4}}{20} = 31,55 \Rightarrow V_2 = 11,59 \text{ l}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{20 \cdot 11,59}{4,47 \cdot 0,082} = 632,4 \text{ K}$$

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R = 6,97 - 2 = 4,97 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = 4,47 \times 4,97 \times (632,4 - 273) = 7,98 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) = 4,47 \times 6,97 \times (632,4 - 273) = 11,2 \text{ Kcal}$$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = dU - SdT$$

$$\Delta F = \Delta U - S\Delta T = \Delta U - nS^\circ \Delta T = 7,98 - 4,47 \times 45,2 \times 10^{-3} (632,4 - 273)$$

$$\Delta F = -64,63 \text{ Kcal}$$

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

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T = \Delta H - nS^\circ \Delta T = 11,2 - 4,47 \times 45,2 \times 10^{-3} \times (632,4 - 273)$$

$$\Delta G = -61,41 \text{ Kcal}$$

**Exercice 04 :**

Une mole d'un gaz parfait subit une détente isotherme réversible à  $27^\circ\text{C}$  de 100 atm à 1 atm. Calculer en Joules :  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  et  $\Delta G$ .

**Solution**

$$\Delta U = 0 \text{ et } \Delta H = 0$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -8,31 \times 300 \ln \frac{100}{1} = -11,48 \text{ KJ}$$

$$Q = -W = 11,48 \text{ KJ}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,31 \ln \frac{100}{1} = 38,27 \text{ J/K}$$

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -TdS$$

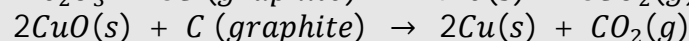
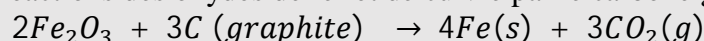
$$\Delta F = -T\Delta S = -300 \times 38,27 = -11,48 \text{ KJ}$$

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

$$\Delta G = -T\Delta S = -300 \times 38,27 = -11,48 \text{ KJ}$$

**Exercice 05 :**

Calculer  $\Delta G^\circ_R$  des réactions des oxydes de fer et de cuivre par le carbone graphite.



Ces conditions sont favorables à la réduction des oxydes à 298K et 1atm. On donne :

$$\Delta G^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) = 742,2 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2, g) = -395 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CuO}, s) = -130 \text{ KJ/mol}$$

**Solution :**

$$\Delta G_R^\circ = 3\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, g) - 2\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, g) = -3 \times 395 + 2 \times 742,2 = 299,4 \text{ KJ}$$

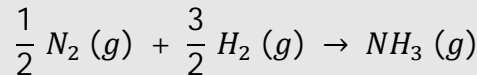
La réduction des oxydes de fer est impossible dans ces conditions,  $\Delta G > 0$ .

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, g) - 2\Delta G_f^\circ(\text{CuO}, s) = -395 + 2 \times 130 = -135 \text{ KJ}$$

La réduction des oxydes de cuivre est favorable dans ces conditions,  $\Delta G < 0$

**Exercice 06 :**

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :



Calculer la valeur de  $\Delta G_R$  à 350 K sachant que :  $\Delta G_R(298 \text{ K}) = -16,64 \text{ KJ/mol}$  et la variation d'enthalpie peut être considérée constante et égale à  $-46,19 \text{ KJ/mol}$ .

**Solution :**

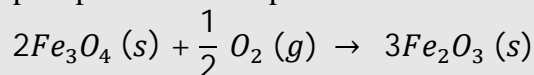
$$\frac{\Delta G_R^\circ(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G_R^\circ(T_1)}{T_1} = \Delta H_R^\circ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta G_R^\circ(350\text{K}) = T_2 \left[ \frac{\Delta G_R^\circ(298\text{K})}{T_1} + \Delta H_R^\circ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = 350 \left[ \frac{-16,64}{298} - 46,19 \left( \frac{1}{350} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

$$\Delta G_R^\circ(350\text{K}) = -11,47 \text{ KJ}$$

**Exercice 07 :**

La réaction suivante n'est pas spontanée à température ambiante :



Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25°C et déterminer ensuite la température pour laquelle cette réaction devient spontanée dans les conditions standards (la variation d'enthalpie peut être considérée constante).

$$\Delta H_R^\circ = 235,9 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1015,4 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -742,2 \text{ KJ/Mol}$$

**Solution :**

$$\Delta G_R^\circ = 2 \Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -2 \times 1015,4 + 3 \times 742,2 = 195,8 \text{ KJ} > 0$$

La réaction deviendra spontanée pour  $\Delta G_R^\circ \leq 0$ , la température  $T_2$  correspondante peut être calculée par l'équation :

$$\frac{\Delta G_R^\circ(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G_R^\circ(T_1)}{T_1} = \Delta H_R^\circ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$-\frac{\Delta G_R^\circ(T_1)}{T_1} = \Delta H_R^\circ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} = -\frac{\Delta G_R^\circ(T_1)}{T_1 \times \Delta H_R^\circ} + \frac{1}{T_1} = -\frac{195,8}{298 \times 235,9} + \frac{1}{298} = 5,76 \cdot 10^{-4}$$

$$T_2 = \frac{1}{5,76 \cdot 10^{-4}} = 1737 \text{ K}$$



**Références bibliographiques**

- Chimie générale, R. OUAHES, B. DEVALLEZ. OPU PUBLISUD 1988. ISBN : 2-86600-054-4.
- Chimie générale-travaux dirigés, G. M.-L.DUMAS, M. GROS, L. SCHIVER. Hermann Paris, collection méthodes 1986. ISBN : 2 7056 6038 0.
- Cours de thermodynamique, O. PERROT.2010-2011.
- Chimie générale, M.-L. GODDARD, Hachette supérieur 2010. ISBN : 978-2-01-146235-0.
- Thermodynamique chimique, M. A. OTURAN, M. ROBERT, Presses Universitaires de Grenoble 1997.
- Polycopié de cours de thermodynamique, M. BENGUEDECHE (SEC 105).