

Cours Thermodynamique et cinétique chimique

L1 Géologie Semestre 2

Enseignante : K. Chouchane

Année 2019 / 2020

INTRODUCTION

La thermodynamique est l'étude des transformations d'énergie sous toutes ses formes (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique,...) et en particulier aux transformations de la chaleur en travail et inversement.

La thermodynamique semble à première vue éloignée de l'objet principal de la chimie et a été à l'origine développée par les physiciens (Carnot, Joule, Kelvin, Clausius,...) préoccupés à augmenter le rendement des machines thermiques. Cependant, c'est une science qui s'est avérée très importante en chimie, non seulement parce qu'elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques, mais également qu'elle traite de sujets qui font l'objet de la chimie moderne.

La thermodynamique classique a un caractère phénoménologique puisqu'elle ne repose que sur des mesures de grandeurs facilement mesurables (comme la température, la pression, le volume, la composition chimique...) qui caractérisent **l'état macroscopique** des systèmes.

C'est donc par sa méthode plutôt que par son objet que l'on peut le mieux situer la thermodynamique classique : elle permet de relier entre les propriétés macroscopiques de la matière. On peut la définir comme la science des variations corrélées de ces propriétés. Pour exprimer ces variations, la thermodynamique utilise des notions mathématiques comme les différentielles.

La thermodynamique, s'applique de façon concrète à de nombreux domaines ; citons par exemple,

- La chimie ;
- Les machines thermiques (moteurs, pompes à chaleurs....) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- L'astrophysique ;
- La biochimie ainsi que de nombreux autres domaines.

Les principes sur lesquels repose la thermodynamique sont :

Principe zéro : Il précise la notion de température et définit le zéro absolu (0 Kelvin).

Premier principe : Il établit une équivalence entre les différentes formes d'énergie. L'énergie se transforme d'une forme à une autre et se conserve.

Deuxième principe : Il existe une dissymétrie profonde et fondamentale dans la nature : bien que la quantité totale de l'énergie change de façon irréversible (elle se disperse de façon chaotique). Clausius a introduit le concept d'entropie qui montre que pour transformer de la chaleur en travail, une partie de l'énergie se dégrade en créant de l'entropie (augmentation de l'entropie de l'univers).

Troisième principe : Il fixe la référence pour l'entropie. (Entropie nulle à 0°K pour les corps purs cristallisés).

*I -MATHÉMATIQUES POUR LA THERMODYNAMIQUE***1. Dérivées partielles**

Si f est une fonction de deux variables indépendantes x et y , $f(x, y)$ s'appelle une fonction explicite des variables x et y . L'étude des variations de f peut se décomposer selon trois cas :

- x varie et y reste constant ;
- y varie et x reste constant ;
- x varie et y varie.

Lorsque x varie et y reste constant, $f(x, y)$ n'est fonction que de la variable x . Les variations de f par rapport à x s'étudient à l'aide de la dérivée de f par rapport à x avec y constant, qui se nomme la dérivée partielle de f par rapport à x à y constant :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (\text{I. 1})$$

De même, les variations de f par rapport à y s'étudient à l'aide de la dérivée partielle de f par rapport à y à x constant qui a pour expression :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \quad (\text{I. 2})$$

2. Différentielles totales

Lorsque x et y varient, les variations de f s'étudient à l'aide de la différentielle totale donnée par :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y . dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x . dy \quad (\text{I. 3})$$

3. Relation liant les dérivées partielles

Soit $f(x, y, z) = 0$ une fonction à trois variables. Les variations du système sont totalement décrites à partir des variations de deux des variables, la troisième se déduisant des deux autres par la relation $f(x, y, z) = 0$. Chacune des variables peut être considérée comme une fonction des deux autres qui deviennent les variables indépendantes.

$$f(x, y, z) = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = x(y, z) \\ y = y(x, z) \\ z = z(x, y) \end{cases}$$

Si $x = x(y, z)$, x est considéré comme une fonction de y et z :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot dz \quad (\text{I.4})$$

Si $y = y(x, z)$, y est considérée comme une fonction de x et z :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot dz \quad (\text{I.5})$$

Remplaçons dans l'équation (I.4), dy par son expression donnée par l'équation (I.5) :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot dz + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot dz \quad (\text{I.6})$$

Soit en regroupant les termes :

$$dx \left(1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right) = dz \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right) \quad (\text{I.7})$$

où dx et dz sont des variations indépendantes de x et z auxquelles on peut donner des valeurs arbitraires.

- Si $dx \neq 0$ et $dz = 0$

$$1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (\text{I.8})$$

Remarque :

Cette relation est vérifiée quelque soit la variable :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

- Si $dx = 0$ et $dz \neq 0$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{I.9})$$

II - NOTIONS FONDAMENTALES

1. Définition d'un système

Un système macroscopique est portion de l'univers délimitée par une enveloppe (surface) réelle ou fictive.

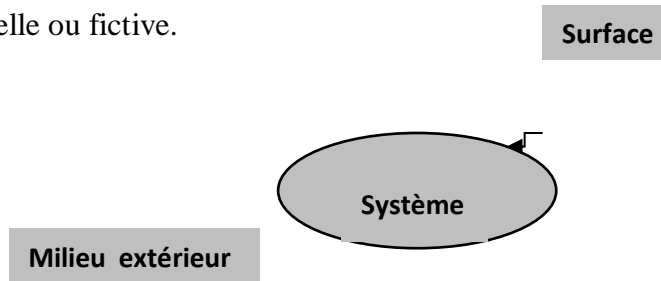


Figure 1 : Schéma descriptif d'un système thermodynamique.

Un système thermodynamiques peut être:

- **Ouvert:** celui où il existe des transferts de matière à travers sa frontière. Un nuage précipitant est un système ouvert.
- **Fermé:** un système qui n'échange pas de masse avec son environnement. Une parcelle d'air conserve sa masse. Elle est donc un exemple de système fermé. S'il y a de la condensation suivie de précipitation, la parcelle n'est plus un système fermé mais un système ouvert. La thermodynamique des systèmes ouverts est très compliquée. Nous effleurons à peine ce sujet.
- **Non adiabatique:** s'il échange de l'énergie avec un ou plusieurs autres systèmes, en réalisant du travail ou par un flux de chaleur entre les systèmes. Les systèmes en contact mécanique ou thermique avec le système en étude constituent son environnement.
- **Adiabatique ou thermiquement isolé:** S'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur.
- **Mécaniquement isolé:** un système qui échange de la chaleur avec son environnement sans échanges de travail.
- **Isolé:** aucun échange avec son environnement. Un système isolé est donc un système fermé, adiabatique et mécaniquement isolé.

• **Homogène ou hétérogène:** on appelle homogène le système thermodynamique à l'intérieur duquel il n'y a pas d'interfaces séparant les parties macroscopiques du système. Le système thermodynamique que ne satisfait pas à cette condition est dit hétérogène. La phase est l'ensemble de toutes les parties homogènes du système thermodynamique qui, en absence de forces extérieures, sont physiquement homogènes. Un nuage, par exemple, est constitué de deux phases: la phase gazeuse (le mélange d'air sec et vapeur d'eau saturée) et la phase liquide (gouttelettes de nuage).

2. Variables d'état

L'état du système thermodynamique est déterminé par l'ensemble des *paramètres thermodynamiques* (paramètres ou variables d'état) qui représentent toutes les grandeurs physiques caractérisant les propriétés macroscopiques de ce système (densité, énergie, viscosité, polarisation, aimantation, etc.). *Deux états d'un système sont dits différents* si les valeurs numériques d'au moins un de leurs paramètres thermodynamiques ne sont pas les mêmes.

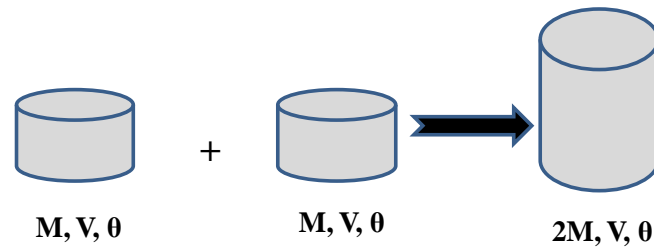
Types de paramètres ou variables thermodynamiques:

- **Variables extensives :** qui dépendent de la taille du système (volume, masse, etc.) ;
- **Variables intensives :** qui n'en dépendent pas de la taille de système (température, pression, etc.).

Dans la plus part des cas, il est plus pratique de travailler avec des variables intensives, puisque celles-ci ne dépendent pas de la masse totale du système. Les équations sont alors indépendantes de la masse totale du système variable très difficile à évaluer... Une parcelle d'air de masse unitaire peut être considérée comme représentative du système, en supposant que les autres parcelles du système se comportent comme la parcelle caractéristique. Toutes les variables dites spécifiques sont des variables intensives. Spécifique veut dire "par unité de masse".

Exemple :

Prenons deux morceaux de fer ayant même forme et même masse à $\theta = 20^\circ\text{C}$. Si on les réunit, on obtient un bloc de fer dont la masse et le volume ont doublé, mais la température θ est toujours la même.



M et V sont des grandeurs extensives.

θ est une grandeur intensive.

Figure 2 : Schéma descriptif des variables intensives et extensives.

- **Paramètres extérieurs**: dépendent seulement des coordonnées généralisées des corps extérieurs avec lesquels le système est en interaction. Un exemple de paramètre extérieur pour un gaz est le volume, qui est fonction de la position des corps extérieurs (les parois du récipient). Pour un gaz se trouvant dans un champ de gravitation ou dans un autre champ de forces quelconque, ce champ est également un paramètre extérieur.
- **Paramètres intérieurs**: dépendent aussi bien des paramètres extérieurs que des valeurs moyennes des coordonnées et des vitesses des particules formant le système. La pression et l'énergie du système, par exemple, sont des paramètres intérieurs.

3. État thermodynamique

L'état du système est *stationnaire* s'il est invariable dans le temps. L'état stationnaire du système peut être *équilibré* si son invariance dans le temps n'est pas due à l'évolution d'un processus extérieur au système. Un exemple d'un système thermodynamique stationnaire mais qui n'est pas à l'équilibre c'est un thermomètre à fil chaud. Ce système, à l'état stationnaire, perd continuellement de la chaleur vers son environnement mais reçoit la même quantité d'énergie d'une source extérieure. La définition d'état d'équilibre d'un système exige que ses variables thermodynamiques soient indépendantes du temps *même si le système est isolé de son environnement*.

4. Équilibre thermodynamique: état final d'un système isolé.

Les paramètres thermodynamiques du système ne sont pas indépendants. C'est pourquoi l'état d'équilibre du système peut être déterminé de façon univoque par les valeurs d'un nombre limité de ces paramètres.

L'équilibre peut être *stable*, *instable* ou *métastable*. Un équilibre est stable quand les petites perturbations du système n'éloignent pas le système de son état d'équilibre initial. Dans un équilibre instable, une petite perturbation provoque un déséquilibre dans le système (ultérieurement il pourra atteindre un autre état d'équilibre). Un équilibre métastable signifie

la capacité pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. L'eau surfondue (eau liquide à des températures inférieures à 0 °C) est métastable et elle peut se transformer rapidement et totalement en glace sous l'effet d'une perturbation mécanique.

Dans un système thermodynamique homogène en équilibre, toutes les variables d'état ont la même valeur en tout point du système.

Dans un système hétérogène en équilibre, la température et la pression doit être la même partout, ce qui correspond à un équilibre dynamique (pas de force de pression) et thermique (pas de gradient de température) et chaque phase du système doit avoir la même densité en tout point.

5. Définition des variables thermodynamiques fondamentales

Les paramètres fondamentaux d'état sont la pression, la température et le volume spécifique (ou molaire).

A. La pression : est une grandeur physique P égale à la limite du quotient de la valeur numérique de la force normale ΔF_n , agissant sur un élément de surface ΔS du corps, par la grandeur ΔS quand ΔS tend vers zéro:

$$P = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F_n}{\Delta S}$$

B. Le volume spécifique ou massique α : c'est la grandeur inverse de la densité ρ : $\alpha = 1/\rho$ Pour un corps homogène, le volume spécifique est égal au quotient de son volume par sa masse.

C. La température : est une notion empirique découlant du principe zéro de la thermodynamique.

Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce ainsi : deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux.

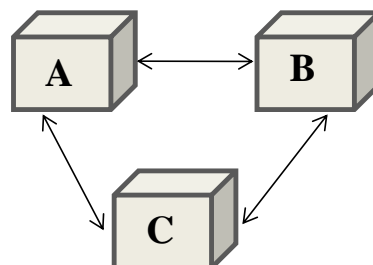


Figure 3 : Schéma expliquant le principe zéro.

Si A est en équilibre thermique avec B et si B est en équilibre thermique avec C, alors A est aussi en équilibre thermique avec C. ce principe permet de définir la notion température, les trois systèmes évoqués étant à la même température.

La mesure de la température n'est possible qu'indirectement en se fondant sur la dépendance entre la température et les propriétés des corps, mesurables directement. Les substances utilisées à cet effet sont appelées *thermométriques* et l'échelle de température établie à leur aide, *échelle empirique*. Le défaut principal des échelles empiriques de température consiste en leur dépendance des particularités spécifiques des substances thermométriques concrètes.

C.1. Définition d'une échelle de température

La définition complète d'une échelle de température est liée aux quatre points suivants :

- Choix du corps qui constitue le thermomètre ;
- Choix d'une propriété spécifique à ce corps (résistivité électrique, volume, ...). Cette propriété doit varier de façon régulière avec la température.
- Choix des deux températures de références θ_1 et θ_2 correspondants aux valeurs x_1 et x_2 de la propriété x choisie.
- Choix du nombre de division séparant l'intervalle $[\theta_1, \theta_2]$ en fixant le nombre de degré entre θ_1 et θ_2 ($N = \theta_1 - \theta_2$).

C.2. Echelles usuelles de température

- *Echelle centésimale*

Sur cette échelle, l'écart ($\theta_1 - \theta_2$) est divisé en 100 parties égales ($N = 100$). θ_1 correspond à la température de fusion de l'eau (0 °C) et θ_2 à sa température d'ébullition (100 °C) sous 1 atm.

$$\theta = \frac{P - P_C}{P_{eb} - P_C} 100$$

- P : Pression correspondant à θ .
- P_C : Pression correspondant à $\theta_C = 0$ °C (fusion de l'eau).
- P_{eb} : Pression correspondant à $\theta_{eb} = 100$ °C (ébullition de l'eau)

Les résultats expérimentaux varient avec la capacité du réservoir à gaz (thermomètre à gaz figure 4). Plus le thermomètre est petit (faible quantité de gaz) plus la mesure est précise.

Le réservoir à gaz contient une masse de gaz constante ; il est en contact thermique avec le milieu dont on mesure la température. Quand l'équilibre thermique est atteint, on mesure la hauteur h de mercure. La partie coulissante permet le déplacement du réservoir à mercure, de ramener le niveau à la position marquée « index (I) » avant chaque mesure.

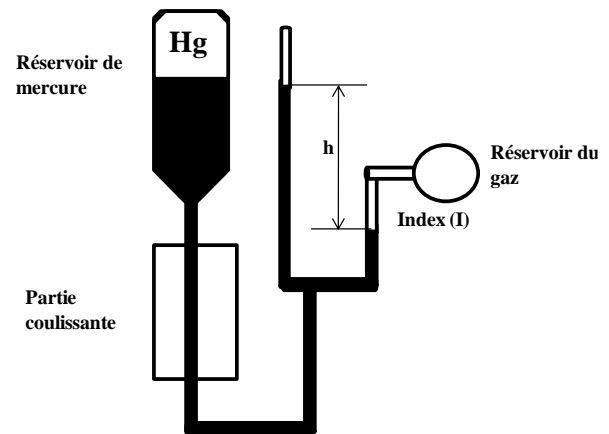


Figure 4 : Thermomètre à gaz.

- **Echelle Kelvin**

La température θ est comptée à partir du zéro absolu ($\theta = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$), elle est appelée température absolue. La relation entre les valeurs de température d'après l'échelle Kelvin ($\theta\text{ }^{\circ}\text{K}$) et l'échelle Celsius ($\theta\text{ }^{\circ}\text{C}$) est de la forme:

$$\theta\text{ }^{\circ}\text{K} = \theta\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

- **Echelle Celsius (échelle centésimale):**

L'échelle Celsius, très employée dans la vie courante correspond pratiquement à l'échelle centésimale.

- **Echelle Fahrenheit:**

Point fixe inférieur = $32\text{ }^{\circ}\text{F}$

Point fixe supérieur = $212\text{ }^{\circ}\text{F}$

La relation qui lie les températures exprimées en degrés Celsius et en degrés Fahrenheit est de la forme:

$$\frac{\theta\text{ }(^{\circ}\text{C})}{100} = \frac{\theta\text{ }(^{\circ}\text{F}) - 32}{180}$$

D. La chaleur : est une forme d'énergie qui peut être échangée entre deux corps. Elle est proportionnelle à une variation de température.

6. Procédés thermodynamiques

On appelle *transformation* ou *procédé thermodynamique* chaque modification de l'état du système thermodynamique. Le processus thermodynamique lors duquel le système passe par une suite continue d'états équilibrés est dit *équilibré* ou *réversible*. La *transformation*

fermée ou *cycle* est un processus thermodynamique lors duquel le système revient à son état initial après avoir subi une série de transformations.

- **Processus thermodynamique** : N'importe quel changement d'une variable d'état qui va amener le système à un autre état d'équilibre thermodynamique.
- **Processus réversible et irréversible** : Si le processus de passage d'un état d'équilibre à un autre se réalise de telle façon qu'à tout instant la pression, la densité et la température sont identiques à chaque point des parties homogènes du système, le processus est dit *réversible*. S'il y a des éloignements de l'état d'équilibre pendant le processus, celui-ci est dit *irréversible*.
- **Transformation isochore** : est un processus qui se déroule à volume constant du système.
- **Transformation isobare** : est un processus thermodynamique évoluant sous pression constante.
- **Transformation isotherme** : qui se déroule à température constante.
- **Transformation adiabatique** : qui se déroule sans échange de chaleur avec les corps extérieurs au système.

7. Fonction d'état

Une **fonction d'état** est une fonction des variables d'état qui décrivent les états d'équilibre d'un système thermodynamique. Physiquement, une telle fonction possède la propriété de ne dépendre que de l'état d'équilibre dans lequel se trouve le système, quel que soit le chemin emprunté par le système pour arriver à cet état. Au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'une fonction d'état ne dépend donc pas du chemin suivi par le système pendant la transformation mais dépend uniquement des états d'équilibre initial et final. Ceci permet de déterminer cette variation pour n'importe quelle transformation, y compris une transformation irréversible, en définissant un chemin réversible pour lequel le calcul est possible.

III - Gaz Parfait

1. Gaz parfait

On appelle gaz parfait un gaz dans lequel sont absentes les forces d'interaction intermoléculaire. Avec une précision suffisante, les gaz sont admis parfaits si :

- Il correspond à un **gaz dilué** c.à.d un gaz à pression réduite,
- C'est un ensemble de N atomes ou molécules identiques sans interaction entre eux et soumis à une agitation perpétuelle et aléatoire (dite agitation moléculaire ou thermique)
- Les molécules se déplacent dans toutes les directions
- L'énergie cinétique d'une molécule est $1/2 mv_i^2$.

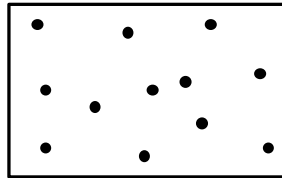


Figure 5 : Modèle du gaz parfait.

Hypothèses du gaz parfait (Théorie cinétique des gaz)

- Les atomes ou molécules du gaz sont assimilés à des masses ponctuelles
- Les molécules sont **sans interaction** entre elles (énergie potentielle $E_p = 0$)
- La pression est due aux nombreux **chocs** des molécules sur les parois de l'enceinte.

Les gaz parfaits obéissent aux lois suivantes:

A. Loi de Boyle - Mariotte : à température et masse constantes, le produit de la pression par le volume du gaz est constant :

$$PV = P_0V_0 = \text{const}$$

B. Loi de Gay - Lussac : sous pression constante, le volume d'une masse de gaz donnée est proportionnel à sa température absolue :

$$V = kV_0T = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Où V_0 est le volume du gaz à $T_0 = 273,15^\circ\text{K}$, $k = 1/T_0$ est le *coefficient de dilatation volumétrique à pression constante*.

C. Loi de Charles : à volume constant, la pression d'une masse de gaz donnée est proportionnelle à sa température absolue:

$$P = T \frac{P_0}{T_0}$$

Où P_0 est la pression du gaz à $T_0 = 273,15^\circ K$.

D. Loi d'Avogadro : les volumes égaux de tous les gaz parfaits pris dans les mêmes conditions de pression et température renferment un même nombre de molécules ou, à mêmes pressions et températures, les molécules grammes de différents gaz parfaits occupent un même volume. Ainsi dans des conditions normales ($T = 0^\circ C$ et $P = 101325 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$), les molécules gramme de tous les gaz parfaits occupent le volume $V_M = 22,414 \text{ L}$.

L'équation d'état d'un gaz parfait est de la forme:

$$PV = nRT$$

Où P , V , T et n sont respectivement la pression, le volume, la température absolue et le nombre de moles. R est la constante universelle des gaz, numériquement égale au travail effectué par une mole de gaz parfait lorsqu'on la réchauffe à pression constante de 1 degré:

$$R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{J}{\text{kmole. degré}} = 0,0821 \frac{\text{L. atm}}{\text{mole. degré}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mole. degré}}$$

masse de n molécules d'un gaz est $m = n * M$ où M est la masse molaire du gaz.

L'équation d'état des gaz parfaits peut alors s'écrire:

$$PV = \frac{m}{M} RT = m \frac{R}{M} T = mR^*T$$

Où R^* est la *constante spécifique du gaz* dépendant du poids moléculaire du gaz et $\alpha = 1/\rho$ est le volume spécifique ou massique du gaz.

L'équation Mendeleïev – Clapeyron :

$$P\alpha = RT$$

2. Mélanges de gaz parfaits

Le *mélange de gaz* est l'ensemble de plusieurs gaz différents qui, dans des conditions données, n'entrent pas en réaction chimique l'un avec l'autre. Le mélange de gaz représente un système thermodynamique homogène.

A. Concentration pondérale (g_i)

On appelle *concentration pondérale* g_i (*fraction gravimétrique, concentration de fraction gravimétrique*) du i -ème gaz faisant partie du mélange le rapport de sa masse m_i à la masse m de tout le mélange.

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

Où N est le nombre total de gaz différents constituant le mélange.

B. Concentration molaire ou fraction molaire (x_i)

On appelle *concentration molaire* x_i du i -ème gaz le quotient du nombre de moles de ce gaz par le nombre total de moles du mélange.

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M_i}}$$

Où M_i est le poids moléculaire de la i -ème composante.

C. Pression partielle (P_i)

On appelle *pression partielle* P_i du i -ème gaz du mélange la pression qu'exercerait ce gaz, si tous les autres gaz étaient éliminés du mélange, le volume et la température étant les mêmes:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{m_i}{M_i} \frac{RT}{V}$$

Où V et T sont le volume et la température du mélange.

D. La loi de Dalton

La pression totale d'un mélange d'un gaz parfait est la somme de leurs pressions partielles:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i = n \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M_i}$$

Il suit de la loi de Dalton que la pression partielle du i -ème gaz est égale au produit de la pression du mélange par la concentration molaire de ce gaz:

$$P_i = P x_i$$

E. Volume partiel (V_i)

On appelle volume partiel V_i du i -ème gaz du mélange le volume qu'occuperait ce gaz, si tous les autres gaz étaient éliminés du mélange, la pression et la température restant les mêmes:

$$V_i = n_i \frac{RT}{P} = \frac{m_i RT}{M_i P}$$

Des deux dernières équations, on déduit la *loi d'Amagat* ou *deuxième loi de Dalton*: le volume d'un mélange de gaz parfaits est égal à la somme de leurs volumes partiels:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i$$

Le volume partiel du i -ème gaz est égal au produit du volume du mélange par la concentration molaire de ce gaz:

$$V_i = V x_i$$

3. Les gaz réels

Les gaz réels ont un comportement très différent des gaz parfaits. Si la pression augmente la loi des gaz réels s'écarte de celle des gaz parfaits, surtout aux hautes pressions (quelques atmosphères). Les gaz réels sont décrits par des lois différentes et plus complexes :

A. Loi Linéaire

Cette loi de gaz n'est valable que dans un intervalle limitée de pression [0, 2 bar] et pour une température donnée de 300 K. L'équation d'état des différents gaz, dans ces conditions, suivent une **loi linéaire**, telle que :

$$PV = RT + B(T)P \text{ (avec } n=1 \text{ mole)}$$

B. Modèle de van der Waals

L'équation d'état des gaz parfaits devient très approximative à pression élevée. Elle doit être rectifiée pour prendre en considération les forces attractives ou répulsives et tenir compte du volume propre des molécules.

Considérons une molécule M au sein du gaz, elle est sollicitée par les molécules voisines par des forces qui s'annulent en moyenne. Une autre molécule très proche de la paroi sera

soumise à des forces admettant une résultante normale à cette paroi et dirigée vers le gaz si les forces sont en moyenne attractives.

Donc le gaz exerce sur la paroi une pression moins grande que le gaz qui lui est associé.

L'écart entre la pression qui serait exercée par le gaz parfait et la pression P exercée par le gaz réellement est appelée pression interne. Elle est notée ϖ :

$$\varpi = P_{\text{gaz parfait}} - P$$

D'autre part, si on tient compte du volume propre des molécules, le volume dont dispose les molécules pour se déplacer est inférieur au volume du récipient.

L'équation des gaz parfaits est rectifiée en prenant pour pression ($P_{\text{gaz parfait}} + \varpi$) et pour le volume :

$$(V_{\text{récipient}} - V_{\text{molécules}}) = (V_{\text{gaz parfait}} - b)$$

Pour une mole de gaz, l'équation corrigée devient :

$$(P + \varpi)(V - B) = RT$$

La pression interne diminue lorsque le volume augmente ; en effet les forces attractives diminuent puisque les distances mutuelles augmentent. La pression interne ϖ est donc inversement proportionnelle à V^2 :

$$\varpi = \frac{a}{V^2}$$

L'équation Van der Waals du gaz réel s'écrit donc :

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

A et b sont des constantes relatives à 1 mole. Leurs valeurs dépendent de la nature du gaz.

Pour un nombre de n moles n , L'équation Van der Waals devient :

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

4. Coefficients thermoélastiques des gaz.

Les coefficients thermoélastiques d'un gaz sont définis par les relations suivantes :

- Coefficient de dilatation thermique à pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- Coefficient de variation de pression à volume constant :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- Coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Ils sont liés entre eux par les relations suivantes :

D'après la relation (1.9) en remplaçant x, y et z par P, V et T :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

D'où la relation qui lie les coefficients thermoélastiques :

$$\alpha = \beta \chi P$$

**IV - TRAVAIL, CHALEUR, PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE
OU DE LA CONSERVATION DE L'ENERGIE.**

1. Travail mécanique effectué par une force de pression

Soit un gaz enfermé dans un cylindre par un piston, si on le comprime sous l'action d'une force extérieure \vec{F}_e , le travail reçu par le système au cours d'un déplacement $d\mathbf{x}$, infiniment petit est :

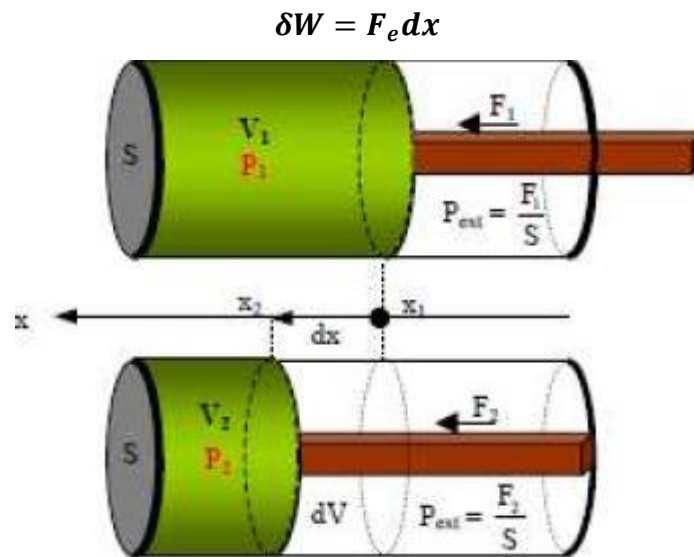


Figure 6 : Schématisation du travail mécanique par une force de pression

Dans le cas d'une compression par exemple, la variation de volume engendrée par le déplacement de piston est négative :

$$dV = S dx \Rightarrow dx = \frac{-dV}{S}$$

Où S est l'aire de la section du piston.

$$\delta W = F_e dx = -F_e \frac{dV}{S} = -\left(\frac{F_e}{S}\right) dV = -P_e dV$$

Avec P_e : une pression extérieure fixe. Alors les forces de pression ont fourni au système un travail :

$$\delta W = -P_e dV$$

Convention de signe :

$\delta W > 0$: Si le travail est reçu par le système ($dV < 0$, compression),

$\delta W < 0$: Si le travail est perdu (ou cédé) par le système ($dV > 0$, détente).

- *Cas de transformations réversibles*

Pour effectuer une transformation réversible, on part d'un état d'équilibre stable A et arrive à un autre état d'équilibre B en passant successivement par une infinité d'états d'équilibres stables.

Ceci peut être schématisé par une masse de gaz enfermée dans un cylindre obturé par un piston et subissant une succession de transformation élémentaires, en l'absence de tout frottement.

Si l'on change le sens de ces actions, le système évolue en sens inverse et en peut revenir de l'état B à l'état A en repassant successivement par les mêmes états d'équilibres.

Tous les états successifs sont des états d'équilibre donc à tout instant d'une transformation réversible (où quasi-statique), la pression extérieure P_e reste égale à la pression intérieure P du gaz ($P_e = P$). L'expression du travail des forces extérieures lors d'une telle transformation devient alors :

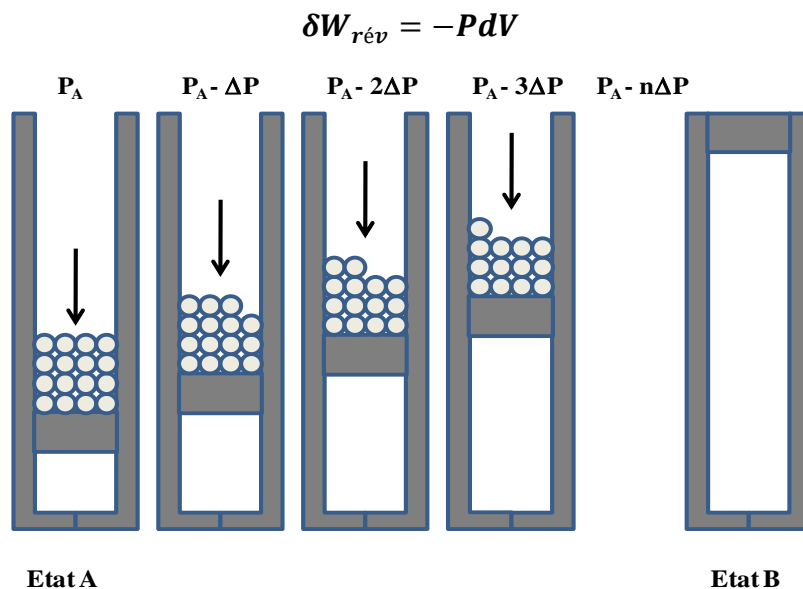


Figure 7 : Transformation Quasi-statique

- *Cas de transformation irréversible*

Une transformation est dite irréversible quand, elle s'effectue rapidement (ou spontanément). Donc sa vitesse est très grande, et les frottements peuvent être importants ; il en résulte alors des pertes d'énergie.

Par exemple au cours d'une détente irréversible d'un gaz renfermé dans un cylindre, la transformation est tellement rapide que la pression intérieure du gaz n'arrive pas à s'égaliser avec la pression extérieure qui est généralement constante lors du passage de l'état A à l'état B.

Dans ces conditions, l'expression du travail devient :

$$\delta W_{\text{irr}é\text{v}} = -P_e dV \text{ avec } P_e = \text{cte} \Rightarrow W_{\text{irr}é\text{v}} = -P_e \int_{V_A}^{V_B} dV = -P_e (V_B - V_A)$$

2. Chaleur

La notion de chaleur (on dit aussi "quantité de chaleur") est un peu floue mais on peut imaginer une expérience qui nous permet de mesurer la quantité de chaleur qu'absorbe la glace (et donc celle que dégage un corps) (figure 8a). Cela donne, alors, un sens plus concret à cette notion de chaleur.

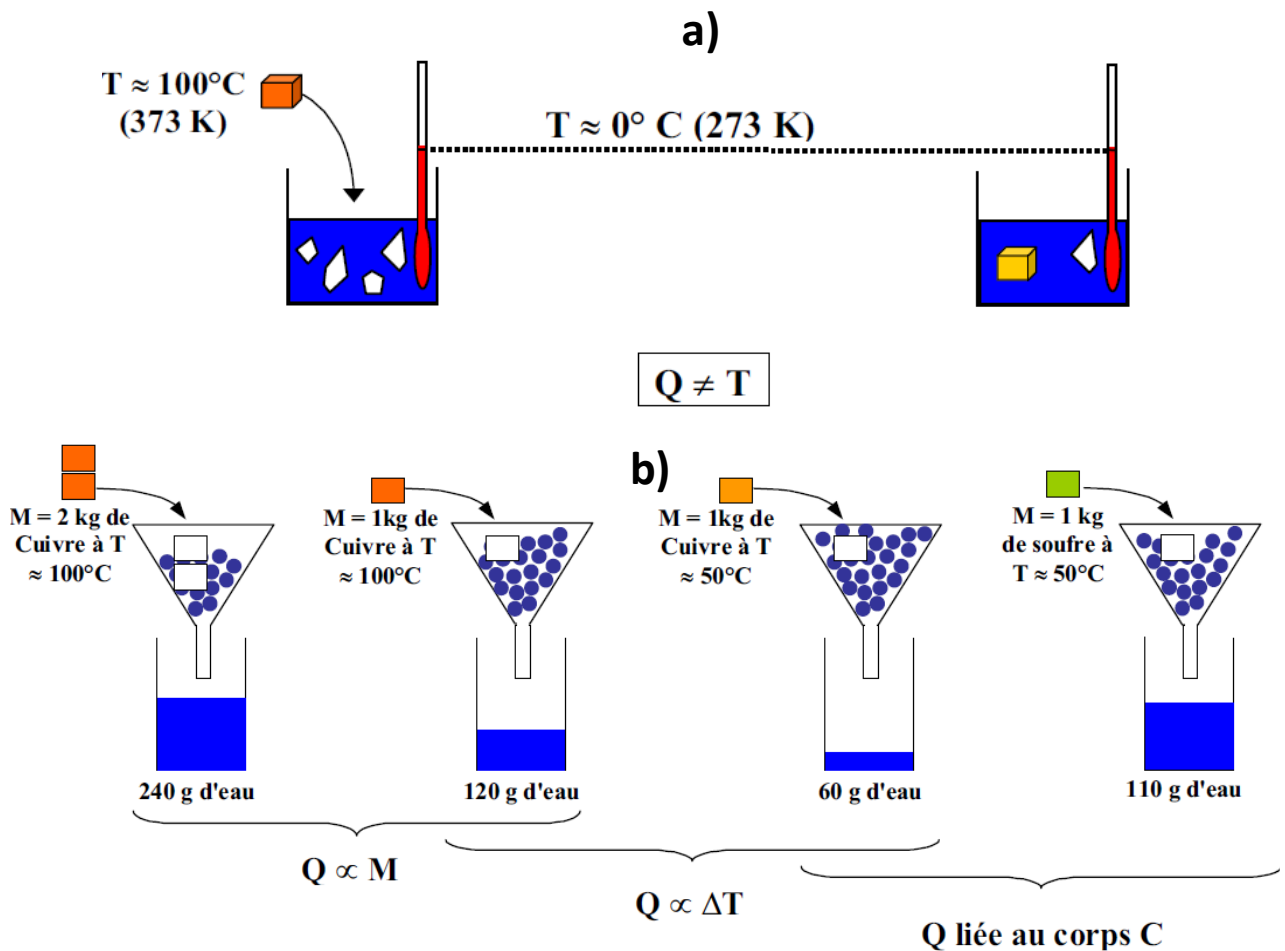


Figure 8: Notion de la chaleur

On constate (figure 8b) alors que dans le cadre particulier d'un échauffement (ou refroidissement) :

1. Q proportionnel à M : $Q = k_1 \times M$
2. Q proportionnel à ΔT : $Q = k_2 \times \Delta T$
3. Q liée au corps.

Cela se résume par la relation : $Q = MC\Delta T$ (Cal) qui définit la "chaleur massique" ou "capacité calorifique massique" $C = Q/(M \cdot \Delta T)$ du corps, c'est-à-dire la faculté qu'à le corps de céder de la chaleur Q pour un refroidissement ΔT donné.

La quantité de chaleur est donc une énergie. *James Prescott Joule* a établi en 1845, le lien entre chaleur (énergie thermique) et énergie mécanique. Cette expérience consiste à agiter un fluide avec une énergie mécanique connue et de mesurer l'élévation de température due à cette agitation. Dans un calorimètre, on place de l'eau qu'on agite à l'aide de pales (Figure). La température de l'eau va augmenter de ΔT à cause du frottement des pales contre les molécules d'eau. On compare cette élévation de température ΔT à l'énergie mécanique dépensée pour obtenir ΔT . Pour cela, Joule fixe des cuillères en bois, en guise de pales, à l'axe d'une poulie entraînée par une masse m . La masse qui tombe, libère son énergie potentielle $E_p = mgh$ et provoque une élévation de température ΔT de l'eau dans le calorimètre. On peut alors remonter à la chaleur spécifique C de l'eau par :

$$E_p = Q \Rightarrow mgh = MC\Delta T$$

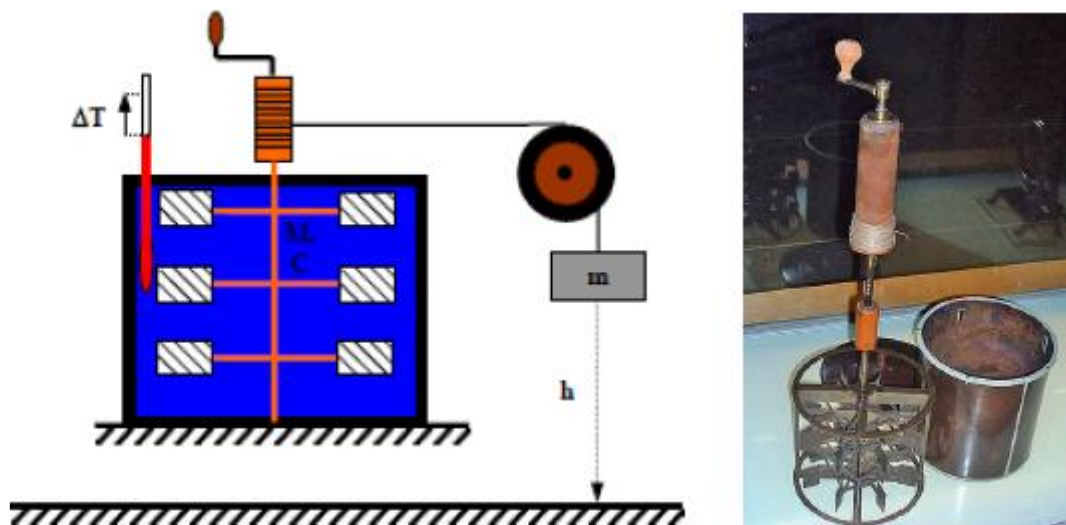


Figure 9: Expérience de Joule.

$$\left. \begin{array}{l} Q = MC\Delta T \text{ (Cal)} \\ W = mgh \text{ (J)} \end{array} \right\} \text{ même } \Delta T \Rightarrow W = Q$$

Q et W sont de même nature \Rightarrow on leur donne la même unité : le Joule. Il faut alors convertir Q en Joule grâce à la constante de conversion J :

$$Q = W \Leftrightarrow M.C.\Delta T \times J = mgh \Leftrightarrow J = mgh/(M.C.\Delta T).$$

L'expérience montre que : $J \approx 4180 \text{ J/kcal}$

$\Rightarrow Q = 4180 \times M.C.\Delta T$ joules = $M.C'.\Delta T$ joules avec C' en $[J.kg^{-1}.K^{-1}]$ On a donc, si on change les unités :

$$\begin{array}{c}
 Q = M.C.\Delta T \\
 \begin{array}{cccc}
 \nearrow & \nearrow & \nearrow & \nearrow \\
 [J] & [Kg] & [Cal.Kg^{-1}.\text{°K}^{-1}] & [\text{°K}]
 \end{array}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 Q = M.C'.\Delta T \\
 \begin{array}{cccc}
 \nearrow & \nearrow & \nearrow & \nearrow \\
 [Cal] & [Kg] & [J.Kg^{-1}.\text{°K}^{-1}] & [\text{°K}]
 \end{array}
 \end{array}$$

Convention de signe :

$Q > 0$: Si la chaleur est reçue par un système.

$Q < 0$: Si la chaleur est cédée par le système.

2.1. Chaleur latente

La relation $Q = M.C.\Delta T$ n'est cependant pas générale : en effet, on a vu qu'en plaçant un métal chaud dans un bain d'eau - glace, ce bain recevait une quantité de chaleur Q qui servait à faire fondre la glace et non à faire augmenter la température : $Q \neq 0$ or $\Delta T = 0$ (figure 8). La relation précédente est donc mise en défaut.

En fait dans l'expérience précédente la chaleur reçue par la glace a servi à créer un changement de phase solide (glace) \rightarrow liquide (eau) et non à augmenter la température de la glace : cette chaleur est appelée *chaleur latente*. Cette chaleur est une chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour changer de phase et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue toujours à température constante (et pression constante aussi d'ailleurs).

Pour faire fondre $M = 1$ kg de glace (à 0°C) il faudra apporter la chaleur $Q = 352.10^3 \times M$. le chiffre 352.10^3 s'appelle "chaleur latente de fusion" (sous - entendu "massique") de la glace et on la note L_f .

$$Q_L = M (\text{Kg}) \cdot L_f (\text{J/Kg})$$

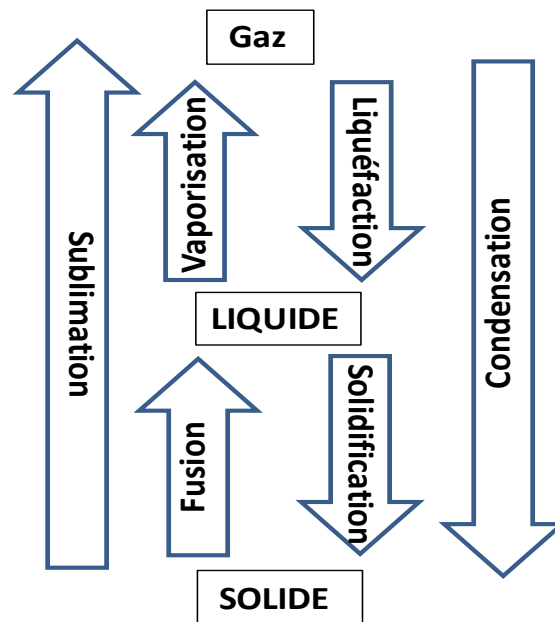


Figure 10 : Changement de phase des corps purs.

3. Le 1^{er} principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie dans les phénomènes macroscopiques où la température est un des plus importants paramètres caractérisant l'état des corps qu'y participent. La conception de ce principe remonte aux années 40 du XIX^{ème} siècle lorsqu'il fut bien établi que la chaleur n'était pas une substance matérielle mais un certain mouvement interne inhérent aux corps.

L'énergie totale d'un système isolé se conserve. Cette énergie peut se manifester sous différentes formes. Ce qui concerne les notions des objets macroscopiques, on définit l'énergie mécanique qui est la somme de l'énergie cinétique d'ensemble d'un système et de son énergie potentielle.

Au niveau microscopique, on a appris l'existence d'interactions électrostatiques ou gravitationnelles donnant lieu à des termes d'énergie potentielle entre les atomes, et que le changement des arrangements microscopiques auquel donnent lieu les réactions chimiques se manifestaient par des énergies de réaction chimique.

Enfin, la température est reliée à l'énergie cinétique microscopique de translation des molécules. Toutes ces formes d'énergie sont incluses dans le terme "énergie totale" de l'énoncé ci-dessus: pour un système isolé

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{mécanique}} + U = Cte$$

3.1. Energie interne

On appelle "énergie interne" U l'énergie thermique totale que peut fournir un corps immobile (absence d'énergie potentielle et d'énergie cinétique macroscopique) sans qu'il se désagrège ou sans perdre de matière, c'est à dire ne perdant d'énergie que sous forme de chaleur. S'il y a variation d'énergie interne ΔU , c'est que le corps a reçu ou perdu de l'énergie (sous forme de chaleur par exemple, mais cela ne sera pas obligatoire). Cela sera affiné dans les cours ultérieurs.

3.2. Variables macroscopiques dont dépend l'énergie interne

1ère expérience : échauffement d'un gaz dans un cylindre rigide (transformation isochore).

On considère pour simplifier que $\Delta U_{12} \propto \Delta T$

Les instruments de mesure montrent que l'énergie interne du gaz s'est élevée de $\Delta U_{12} = Q_{12}$.

2ème expérience : échauffement d'un gaz dans un cylindre à parois déformables. Une partie de Q_{12} est convertie en travail et accroît donc moins l'énergie interne : $\Rightarrow \Delta U_{12} = |Q_{12}| - |W_{12}|$, or $W_{12} < 0$ (car perdu par le gaz) et $Q_{12} > 0$ (car gagné) $\Rightarrow \Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$.

Conclusion générale :

Donc, l'énergie interne d'un corps dépend en général :

- **de sa température** (reliée à son énergie cinétique interne)
- **de son volume ou de sa forme** : car des changements de volume ou de forme changent les distances entre particules microscopiques et par suite modifient la valeur de l'énergie potentielle interne.

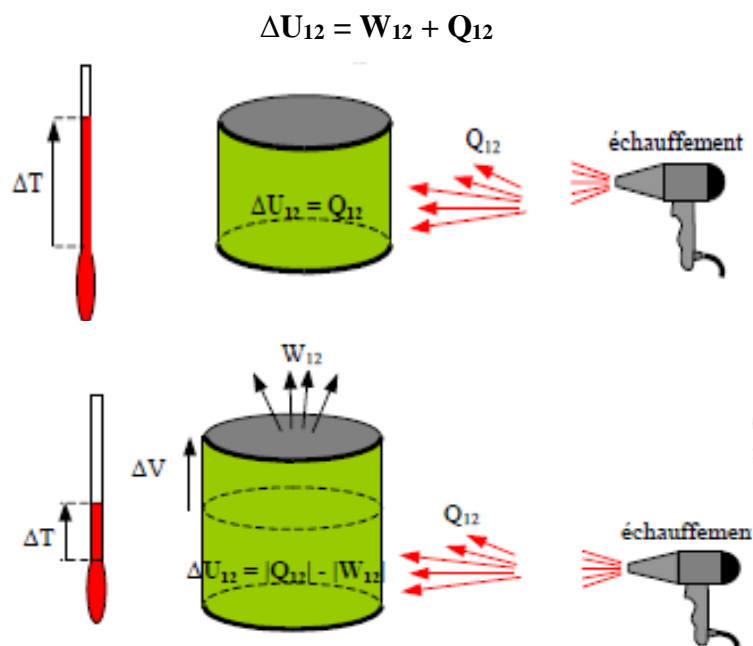


Figure 11 : Variables macroscopiques dont dépend l'énergie interne.

3.3. Enoncé du premier principe

Dans l'état initial, on peut délimiter un système de N molécules qui sont à l'équilibre thermodynamique sous une certaine phase (gaz, liquide ou solide) dans un volume V_1 déterminé, à une température donnée T_1 : le système est alors caractérisé par une certaine valeur U_1 de son énergie interne

$$U_1 = U(V_1, T_1)$$

Durant une étape intermédiaire le système interagit avec le milieu extérieur. Ces interactions peuvent être de natures très différentes :

- le système peut être comprimé ou se dilater dans le milieu extérieur,
- le système peut recevoir ou céder de la chaleur par contact avec un corps ou par rayonnement,

Ces interactions du milieu extérieur sont susceptibles de changer l'état du système étudié.

Après la fin de ces interactions, le système peut à nouveau être considéré comme isolé ; on attend qu'il ait trouvé son état d'équilibre thermodynamique appelé état final, on mesure les nouvelles variables internes V_2, T_2 , le système est alors caractérisé par une nouvelle valeur de l'énergie interne :

$$U_2 = U(V_2, T_2)$$

Enoncé

La variation d'énergie interne du système entre les deux états d'équilibre notés 1 et 2 est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique W (travaux des forces extérieures appliquées au système) et calorifique Q (quantité de chaleur) reçues du milieu extérieur.

Ce que l'on écrit symboliquement par :

$$U(V_2, T_2) - U(V_1, T_1) = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2}$$

Ou plus généralement :

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

3.4. Application du 1^{er} principe

Dans un système fermé, la matière enfermée peut subir différentes transformations, on va envisager des transformations simples et *réversibles* :

A. Transformation isochore « $V = cte$ »

Le système est contenu dans une enceinte rigide « indéformable » : $dV = 0$.

$$\delta W = -PdV = 0 \Rightarrow dU = \delta Q_V$$

Au cours d'une transformation isochore, le transfert thermique Q_v algébriquement reçu par le système, est mesuré par la variation de l'énergie interne.

B. Transformation isobare « $P = cte$ »

$$W = -P_e(V_f - V_i) \Rightarrow \Delta U = Q_p - \Delta(PV)$$

On pose : $H = U + PV$: fonction enthalpie, qui est une fonction d'état « Joule ».

Soit :
$$\Delta H = Q_p \text{ où } dH = \delta Q_p$$

Propriétés :
$$\begin{cases} \Delta H_{cycle} = 0 \\ dH = \delta Q + VdP \end{cases}$$

Au cours d'une transformation isobare, le transfert thermique Q_p , algébriquement reçu par le système, est mesuré par la variation de l'enthalpie.

C. Transformation isotherme « $T = cte$ »

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = \int_{V_i}^{V_f} P_{gaz} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$$

Où :

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \text{ avec } V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow dV = -\frac{nRT}{P^2} dP \Rightarrow \int_{P_i}^{P_f} P_{gaz} \frac{nRT}{P^2} dP = \int_{P_i}^{P_f} \frac{nRT}{P} dP \\ &= nRT \ln \frac{P_f}{P_i} \end{aligned}$$

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

Isotherme donc : $dU = 0 \Rightarrow 0 = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta Q = -\delta W$

D. Transformation adiabatique réversible

$Q = 0$ (pas d'échange thermique avec l'extérieur)

$$\Delta U = W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

3.5. Diagramme de Clapeyron

C'est la représentation dans le plan (P, V) caractérisant la variation de la *pression* en fonction du *volume massique*. Ce diagramme est adapté à l'étude des systèmes fermés.

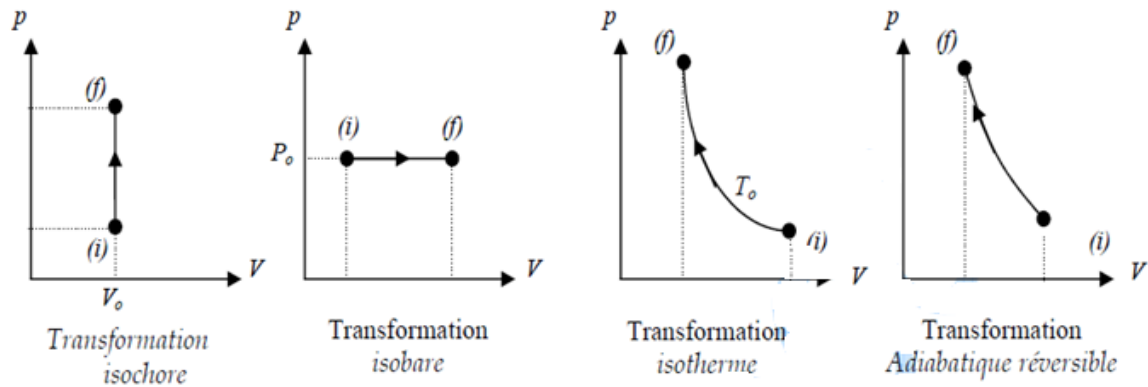


Figure 12 : Diverses transformations schématisées sur les diagrammes de Clapeyron.

3.6. Capacité calorifique isobare & isochore : C_p et C_v

Considérons un système monophasé (gaz, liquide ou solide) soumis aux seules forces de pression. Le système satisfait l'équation d'état : $f(P, V, T) = 0$.

Au cours d'une transformation élémentaire entre les états :

$$(P, V, T) \quad \text{et} \quad (P + dP, V + dV, T + dT)$$

$$dU = -P_{ext} dV + \delta Q \quad \text{et} \quad dH = VdP_{ext} + \delta Q.$$

Si, en plus, la transformation est quasi-statique : $P = P_{ext}$.

- En variables (T, V) :

$$\delta Q = dU(T, V) + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV.$$

On définit : $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$: **Capacité thermique isochore** exprimée en J.K^{-1} .

$$\delta Q = C_v dT + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV.$$

A Volume constant :

$$\delta Q_V = C_v dT$$

- En variables (T, P) :

$$\delta Q = dH(T, P) - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(-V + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right) dP.$$

On définit : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$: **Capacité thermique isobare** exprimée en J.K^{-1} .

$$\delta Q = C_p dT + \left(-V + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right) dP.$$

A pression constante :

$$\delta Q_p = C_p dT$$

3.7. Relation entre C_p et C_v pour les gaz

D'après la définition de l'enthalpie, on peut écrire :

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

L'énergie interne étant une fonction d'état, en prenant les variables T et V, la différentielle dU s'écrit :

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

$$C_p = \frac{1}{n} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}$$

$$C_p = C_V + \frac{1}{n} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Dans le cas d'un gaz parfait, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ (U ne dépend que de T) et $P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR$; on aura donc la relation de Mayer pour un gaz parfait:

$$C_p = C_V + R$$

- **Gaz monoatomique** : La théorie cinétique des gaz parfaits démontre que l'énergie interne d'une mole de ce gaz est

$$\Delta U = \frac{3}{2} R \Delta T$$

Donc on déduit que :

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad C_p = \frac{5}{2} R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

- **Gaz diatomique** : Les relations :

$$\Delta U = \frac{5}{2} R \Delta T$$

Donc on déduit que :

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad C_p = \frac{7}{2} R \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

- **Gaz triatomique** : Pour les gaz triatomiques, les chaleurs molaires dépendent de l'arrangement spatial de la molécule: on différencie les gaz dont les atomes sont alignés (CO_2) et les gaz dont les atomes ne sont pas alignés (H_2O , SO_2). Pour le gaz carbonique (CO_2), les relations :

$$\Delta U = \frac{7}{2} R \Delta T$$

- Donc on déduit que :

$$C_V = \frac{7}{2}R \quad C_P = \frac{9}{2}R \quad \gamma = \frac{9}{7}$$

Remarque : Dans tous les cas, on vérifie la relation de Mayer.

Pour les gaz polyatomiques, les valeurs de C_P et C_V augmentent avec la température pour tendre vers les limites du gaz parfait équivalent.

3.8. Relation entre C_p et C_v pour les corps condensés

Les solides et les liquides sont en général peu compressibles : $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \approx 0$. Les propriétés thermoélastiques ne dépendent donc que de la température. Donc on peut appliquer les mêmes formules pour les gaz parfaits :

$$dU = nC_V dT \quad \text{et} \quad dH = nC_P dT$$

Pour les solides et les liquides la mesure de la capacité calorifique se fait à pression constante. Il est tout à fait impossible de mesurer la capacité à volume constant à cause de la dilatation du corps à étudier.

- **Pour les solides :** Une loi empirique de Dulong et Petit (1819) exprime qu'aux températures ordinaires, le produit $AC \approx 6,4$ calories, où A est la masse atomique et C la capacité calorifique. Le tableau ci-dessous donne les capacités calorifiques à pression constante pour différents corps simples.

Tableau 1 : Les capacités calorifiques à pression constante pour les corps simples

	c	Ac
Al	0,214	5,78
Ag	0,056	6,05
B	0,30	3,31
Cu	0,092	5,85
C(diamant)	0,120	1,44
Fe	0,110	6,14
Mg	0,246	6,00
Ni	0,105	6,16
Pt	0,032	6,20
Pb	0,030	6,7
Si	0,179	5,0
Zn	0,093	6,08

- **Pour les liquides :** Pour les liquides, la chaleur massique c varie peu avec la température. On a en général $cp < cp_{eau}$. Pour l'eau liquide, $cp \approx 1$ cal/(g.°C) ou 4185,5 J/(kg.°C).

3.9. Propriétés thermodynamique du gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait est calculée de l'équation :

$$dU = nC_V dT$$

L'enthalpie du gaz parfait est une fonction de T seulement :

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$dH = nC_p dT = dU + nRdT = nC_V dT + nRdT$$

$$nC_p dT = n(C_V + nR)dT$$

On définit le rapport : $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$; ($\gamma > 1$). Compte tenu de la relation entre C_p et C_V , il en résulte pour un gaz parfait :

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

On aura alors :

$$dU = nC_V dT = n \frac{R}{\gamma - 1} dT$$

$$dH = \gamma dU = nC_p dT = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} dT$$

4. Principes fondamentaux de la calorimétrie

Le but de la calorimétrie est de mesurer les quantités de chaleur. Deux principes fondamentaux :

- **Principe de l'égalité des échanges de chaleur**

Si dans une enceinte thermiquement isolée, on place deux groupes de corps, A et B ayant des températures différentes, ceux-ci évoluent vers un équilibre thermique. La quantité de chaleur reçue par un groupe est égale à celle cédée par l'autre.

- **Principe des transformations inverses**

La quantité de chaleur qu'il faut fournir pour qu'un système passe de l'état 1 à l'état 2 est égale à celle qu'il restitue quand il passe de l'état 2 à l'état 1.

4.1. Calorimètre

Un calorimètre est une enceinte adiabatique (c-à-d thermiquement isolée) dans laquelle deux sous systèmes échangent de la chaleur.

4.2. Conception générale

Système considéré : le calorimètre et son contenu

Il sera partagé en 2 sous-systèmes :

- Le sous-système A : le calorimètre et son contenu initial, le tout en équilibre thermique c à d à température initiale identique, notée T_A
- Le sous-système B : représente ce qui sera ajouté dans le calorimètre à température initiale T_B .

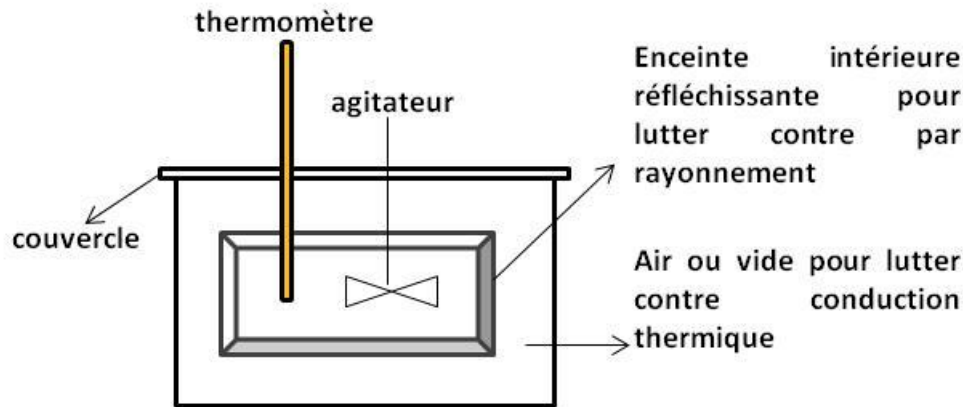


Figure 13 : Un calorimètre.

- Le premier principe appliqué à ce système s'écrit : $\Delta U = W + Q$
- La calorimétrie est souvent mise en œuvre à pression constante : $\Delta H = Q$
- Si le système est parfaitement isolé thermiquement et si aucun échange énergétique n'a lieu avec l'extérieur : $\Delta H = Q = 0$

Le système (A+B) est parfaitement isolé : il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur donc : $\Delta H_S = \Delta H_A + \Delta H_B$

Le sous-système A est constitué du calorimètre avec ces accessoires (thermomètre et agitateur) de capacité thermique C_{cal} (en J/K) connue. Il contient une masse d'eau m_e connue ($C_e = 4,18 \text{ J/g.K}$) à une température initiale d'équilibre de l'ensemble eau + calorimètre est T_A .

La quantité d'énergie échangée par le sous-système A :

$$Q_A = \Delta H_A = (m_e C_e + C_{cal}) (T_f - T_A).$$

La quantité d'énergie échangée par un sous-système B de capacité thermique C_B lorsque sa température évolue de T_i et T_f sans changement d'état, est :

$$\Delta H_B = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT$$

La quantité d'énergie échangée par un sous-système B de capacité thermique C_B lorsque sa température évolue de T_i et T_f avec changement d'état, est :

$$\Delta H_B = \int_{T_i}^{T_f} n C_p dT + m_B L_{\text{changement d'état}}$$

$$\Delta H_S = \Delta H_A + \Delta H_B = (m_e C_e + C_{cal}) (T_f - T_A) + m_B C_B (T_f - T_B) = 0.$$

$$\Delta H_S = \Delta H_A + \Delta H_B = (m_e C_e + C_{cal}) (T_f - T_A) + m_B C_B (T_f - T_B) + m_B L_{\text{changement d'état}} = 0.$$

V - TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

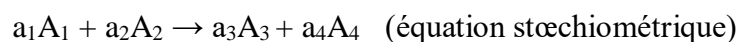
1. Introduction

On dit qu'il y a **transformation chimique** lorsqu'il y a changement des quantités de matière de certains constituants physico-chimiques dans le système, en dehors de tout échange de matière avec l'extérieur. Une transformation chimique se produit parce que des constituants physicochimiques sont transformés en d'autres par une ou plusieurs réactions chimiques. Lors d'une réaction chimique, les éléments chimiques sont conservés. On rend compte de cette conservation et de la transformation de constituants physico-chimiques en d'autres grâce à l'**équation chimique** de la réaction.

- On parle couramment d'**équation bilan** car c'est l'équation chimique qui sert à faire les bilans de matière.
- Un changement d'état ou de variété allotropique est assimilé à une réaction chimique ; on peut en rendre compte par une équation chimique, exemple $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- Lorsqu'il y a une seule réaction chimique dans un système fermé, le bilan de matière, c'est-à-dire l'ensemble de tous les n_i , ne dépend que d'une seule grandeur appelée **avancement de la réaction** exprimée en moles et notée ξ .

2. Variables chimiques

Les coefficients stœchiométriques (v_i) sont des nombres qui permettent d'équilibrer simplement l'équation chimique d'une transformation. Pour une réaction notée :



$v_i = a_i$ pour un corps du membre de droite,

$v_i = -a_i$ pour un corps du membre de gauche.

Compte tenu de ce formalisme, l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\sum_{i=1}^N v_i A_i = 0$$

Conservation de masse : Avec M_i est la masse molaire du corps (i)

$$\sum_{i=1}^N v_i M_i = 0$$

La variable chimique (ξ) maîtrise les variations des quantités de matière liées aux transformations chimiques ; sa valeur mesure l'avancement de la réaction.



Instant t_0 :	n_1^0	n_2^0	n_3^0	n_4^0
Instant t :	$n_1^0 - x$	$n_2^0 - \frac{a_2}{a_1}x$	$n_3^0 - \frac{a_3}{a_1}x$	$n_4^0 - \frac{a_4}{a_1}x$
Instant t : $x = a_1\xi$	$n_1^0 - a_1\xi$	$n_2^0 - a_2\xi$	$n_3^0 - a_3\xi$	$n_4^0 - a_4\xi$

D'une façon générale, on peut écrire : $n_i = n_i^0 - \nu_i \xi \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$

A l'instant initial $n_i = n_i^0 \Rightarrow \xi_{min} = 0$. On obtient ξ_{max} en imposant $n_i \geq 0 \forall i$. la réaction s'arrête quand l'un des réactifs est complètement épuisé $n_i = 0$. Le domaine d'existence de ξ est alors : $\xi_{min} < \xi < \xi_{max}$

3. Grandeurs de réaction

La composition d'un système en transformation chimique varie au cours du temps, ce qui affecte les grandeurs d'état. Soit $Z = Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N)$ une grandeur d'état quelconque fonction des deux variables intensives T et P et de nombres de moles n_i des N substances. Z est donc fonction de $(N+2)$ variables.

La différentielle dZ s'écrit donc :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i$$

$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ est appelée grandeur (Z) molaire partielle de (i) dans le mélange.

Les grandeurs de réaction apparaissent lorsqu'on exprime les grandeurs d'état dans le système de variables (T, P, ξ) . Soit $Z = Z(T, P, \xi)$ une fonction d'état :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta Z_R$ est appelée grandeur (Z) de réaction.

On définit ainsi :

$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P}$: Volume de réaction

$\left(\frac{\partial C}{\partial \xi}\right)_{T,P}$: Capacité calorifique (isobare) de réaction

$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$: Enthalpie de réaction

L'identification des différentielles $dZ_{T,P,(n_1, n_2, \dots, n_N)}$ et $dZ_{T,P,\xi}$ conduit à l'égalité suivante :

$$\Delta Z_R = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \nu_i Z_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Une grandeur de réaction est égale à la somme stœchiométrique des grandeurs molaires partielles correspondantes. On obtient ainsi :

$$\Delta V_R = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i^N \nu_i V_i ; \quad \Delta H_R = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i^N \nu_i h_i ; \quad \Delta m_R = \left(\frac{\partial m}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i^N \nu_i m_i$$

(loi de Lavoisier).

Une grandeur standard de réaction est égale à la somme stœchiométrique des grandeurs molaires partielles des constituants du mélange pris dans leur état standard.

L'état standard est un état de référence ; nous adaptons pour l'état standard les conventions suivantes :

Tableau 2 : Les conventions spécifiques pour les états standards

substance	Etat standard	Conditions
Un gaz	Le gaz parfait	Sous une atmosphère
Un liquide	Le liquide pur	Sous une atmosphère
Un solvant	Le liquide pur	Sous une atmosphère
Un soluté	La solution 1M	Sous une atmosphère
Un solide	Le solide pur	Sous une atmosphère

4. Les chaleurs de réaction

Ce sont les quantités de chaleur mises en jeu lorsque seule la variable chimique évolue dans un système fermé.

- Pour une réaction isobare et isotherme $\delta Q_{T,P} = dH_{T,P}$

$Q_{T,P} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$ qui se simplifie dans l'hypothèse d'une production de chaleur constante.

$$Q_{T,P} = \Delta H_R \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi = \Delta H_R \Delta \xi \quad \text{Soit : } \Delta H_R = \frac{Q_{T,P}}{\Delta \xi}$$

L'enthalpie de réaction est calculable après mesure de la chaleur mise en jeu lors de la transformation isobare et isotherme d'une quantité connue de réactifs selon une loi stœchiométrique donnée. $Q_{T,P}$ sera compté positivement si la réaction est endothermique et négativement dans le cas contraire (réaction exothermique).

- Pour une réaction isochore et isotherme $\delta Q_{T,V} = dU_{T,V}$

$Q_{T,V} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$ qui se simplifie dans l'hypothèse d'une production de chaleur constante.

$$Q_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \Delta \xi$$

or,

$$\Delta H_R = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

On rappelle que pour une fonction

F(x, y, z) on a :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

Pour la fonction U (V, P, ξ) à T constante on aura :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \\ \Delta H_R &= \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} \end{aligned}$$

Soit :

$$\Delta H_R = \frac{Q_{T,V}}{\Delta \xi} + \Delta V_R \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + P \right]$$

L'enthalpie de réaction est calculable après mesure de la chaleur mise en jeu lors de la transformation isobare et isotherme d'une quantité connue de réactifs selon une loi stœchiométrique donnée.

En pratique, la relation précédente est souvent simplifiée car :

- Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend pas du volume donc $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} =$

0. En appliquant la loi des gaz parfaits on aura :

$$\begin{aligned} \Delta V_R &= \frac{RT}{P} \Delta n_R = \frac{RT}{P} \sum v_i (\text{gaz}) \\ \Delta H_R &= \frac{Q_{T,P}}{\Delta \xi} = \frac{Q_{T,V}}{\Delta \xi} + P \frac{RT}{P} \sum v_i (\text{gaz}) \\ \Delta H_R &= \frac{Q_{T,P}}{\Delta \xi} = \frac{Q_{T,V}}{\Delta \xi} + RT \sum v_i (\text{gaz}) \\ \Delta H_R &= \Delta U_R + RT \sum v_i (\text{gaz}) \end{aligned}$$

- Pour les solides et les liquides : ΔV_R est souvent négligeable ($\Delta V_R \approx 0$ pour les phases condensées).

$$\Delta H_R = \frac{Q_{T,P}}{\Delta\xi} = \frac{Q_{T,V}}{\Delta\xi} \quad \text{où} \quad \Delta H_R = \Delta U_R$$

5. Enthalpie de formation d'un corps composé. Loi de Hess

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps pur composé est la variation d'enthalpie qui accompagne la formation d'une mole de ce composé dans son état standard, à partir des corps purs simples qui le constituent, également pris dans leur état standard.

Par convention internationale, l'enthalpie de tout corps pur simple dans son état standard à 298 K est égale à 0.

Exemple :

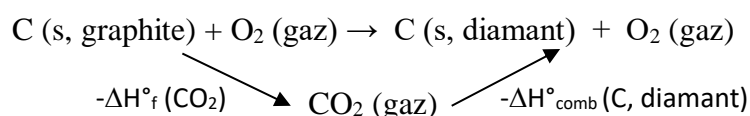
$$H^\circ(\text{H}_2)_{\text{gaz}} = 0 \quad ; \quad H^\circ(\text{C})_{\text{graphite}} = 0$$

Les enthalpies de réactions sont rarement obtenues directement, elles résultent de combinaisons linéaires (loi de Hess).

Exemple : considérant la transformation du graphite en diamant :



Ce processus impossible à réaliser expérimentalement, peut se présenter par le cycle de Hess suivant :

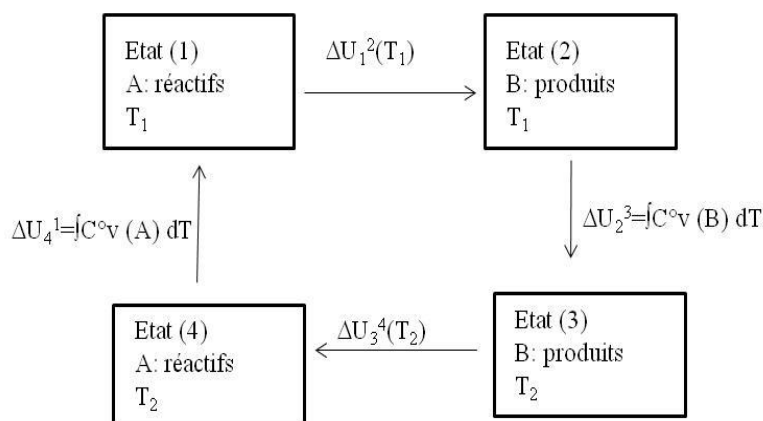


Selon le cycle on aura :

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{C, diamant}) = -393,51 - (-395,40) = 1,89\text{kJmol}^{-1}$$

6- La loi de Kirchhoff

Etude de ΔU_R° et ΔH_R° en fonction de T. On considère la transformation cyclique :



1^{ère} loi de Kirchhoff

$$\Delta U_{cycle} = 0 \Rightarrow (U_2 - U_1) + (U_3 - U_2) + (U_4 - U_3) + (U_1 - U_4) = 0$$

- $\Delta U_1^2(T_1) = (U_2 - U_1)$ variation d'énergie interne de la réaction 1→2 à T_1 .
- $\Delta U_2^3 = \int_{T_1}^{T_2} C_V^\circ(B) dT = (U_3 - U_2)$ variation d'énergie interne de la réaction 2→3 et correspond au chauffage des produits (B) de $T_1 \rightarrow T_2$
- $\Delta U_3^4(T_2) = (U_4 - U_3)$ variation d'énergie interne de la réaction 3→4 à T_2 est égale à celle de la réaction inverse changée de signe $\Delta U_3^4(T_2) = -\Delta U_4^3$. Or l'étape 4→3 est la même que 1→2, il y'a que la température qui change. Donc on peut écrire $\Delta U_3^4(T_2) = -\Delta U_1^2(T_2)$
- $\Delta U_4^1 = \int_{T_2}^{T_1} C_V^\circ(A) dT = (U_1 - U_4)$ variation d'énergie interne de la réaction 4→1 et correspond au chauffage des réactifs (A) de $T_2 \rightarrow T_1$

$$\Delta U_{cycle} = 0 \Rightarrow \Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V^\circ(B) dT + \int_{T_2}^{T_1} C_V^\circ(A) dT$$

$$\Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_V^\circ(B) - C_V^\circ(A)] dT$$

De façon générale, on pose : $C_V^\circ(B) - C_V^\circ(A) = (\Delta C_V^\circ)_R = \sum_i \nu_i C_V^\circ(i)$

$$\Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_V^\circ(i) dT \quad \text{Formule de Kirchhoff à } V = \text{cte.}$$

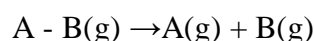
2^{ème} lois de Kirchhoff

Pour les chaleurs de réaction à pression constante, on considère un cycle analogue au précédent, mais parcouru à pression constante, et on écrirait que la variation de l'enthalpie du cycle est nulle.

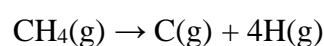
$$\Delta H_1^2(T_2) = \Delta H_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_p^\circ(i) dT \quad \text{Formule de Kirchhoff à } P = \text{cte.}$$

7. L'enthalpie de liaison

L'enthalpie de la liaison A-B (ou énergie de liaison) correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison A-B selon :



Exemple :



$$\Delta H^\circ_{diss} = 4\Delta H^\circ_{C-H}$$

VI- L'ENTROPIE ET LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Introduction

C'est le seul cycle moteur ditherme réversible. Le système (gaz parfait) échange de la chaleur avec deux sources : une source chaude à la température ($T_A = T_B = T_2$) et une source froide à la température ($T_C = T_D = T_1$).

Le cycle de Carnot est constitué par deux transformations isothermes réversibles et deux transformations adiabatiques réversibles (Pour être réversible, il faut en effet être (au moment de chaque échange) à la même température que la source avec laquelle on échange de la chaleur, et lorsqu'on n'est pas en contact avec les thermostats (c.à.d. adiabatique), la réversibilité entraîne l'isentropie. Ce cycle est représenté en coordonnées de Clapeyron (P, V) par la figure ci-dessous :

- AB détente isotherme $T_A = T_B = T_2$.
- BC détente adiabatique $Q_{BC} = 0$.
- CD compression isotherme $T_C = T_D = T_1$.
- DA compression adiabatique $Q_{DA} = 0$.

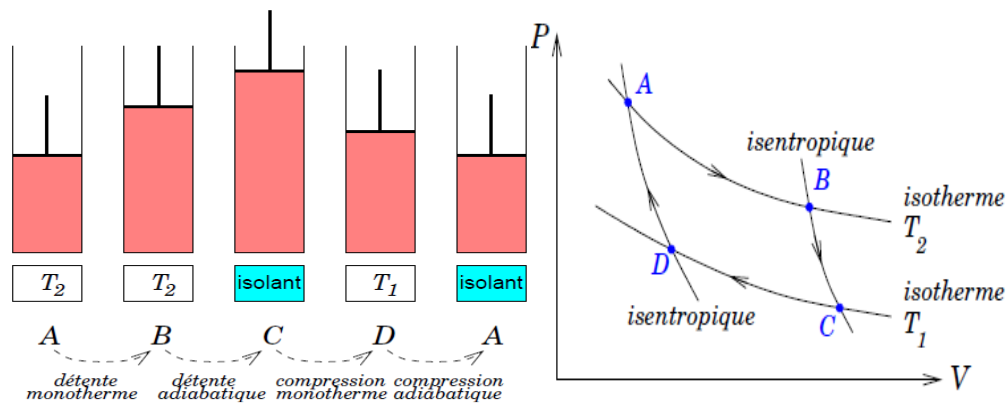


Figure 14 : Cycle de Carnot.

On peut calculer les quantités de chaleur Q_A^B et Q_C^D recues par le gaz au cours des deux transformations isothermes AB et CD.

$$Q_A^B = nRT_2 \ln \frac{P_A}{P_B} \quad \text{et} \quad Q_C^D = nRT_1 \ln \frac{P_C}{P_D}$$

Puisque les points B et C d'une part et les points D et A d'autre part sont sur la même adiabatique, on aura :

$$T_B P_B^{\gamma/\gamma-1} = T_C P_C^{\gamma/\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{T_B}{T_C} \right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_C}{P_B}$$

$$T_D P_D^{\gamma/\gamma-1} = T_A P_A^{\gamma/\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_D}{P_A}$$

Puisque les points A et B d'une part et les points C et D d'autre part sont sur la même adiabatique, on aura :

$$T_B = T_A = T_2 \quad \text{et} \quad T_C = T_D = T_1$$

$$\left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_C}{P_B} = \frac{P_D}{P_A} \quad \text{d'où} \quad \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_D}{P_C} \quad \text{et} \quad \ln \frac{P_A}{P_B} = -\ln \frac{P_C}{P_D}$$

Et d'après les expressions de Q_A^B et Q_C^D on obtient :

$$\frac{Q_A^B}{T_2} + \frac{Q_C^D}{T_1} = 0$$

Cette relation est dite identité de **Carnot-Clausius**.

Puisque $\Delta U_{cycle} = 0$. L'application du premier principe pour le système fermé permet alors d'écrire que : $W_{cycle} = -Q_{cycle} = -(Q_A^B + Q_C^D)$.

On définit le rendement de ce cycle moteur par :

$$\eta = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{fournie}} = \frac{Q_A^B + Q_C^D}{Q_C^D} = 1 + \frac{Q_A^B}{Q_C^D} = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

Le rendement η du cycle de Carnot est appelé d'une façon générale facteur de Carnot. La valeur de ce rendement ne peut être dépassée pour aucun moteur fonctionnant entre deux sources de températures T_A (source froide) et T_C (source chaude). Pour que le moteur puisse fonctionner, il faut qu'il y ait une source froide et une source chaude donc $T_A < T_C$.

Ce rendement inférieur à l'unité montre que la conversion de la chaleur en travail par une machine thermique ne pourra en aucun cas se faire intégralement.

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

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

Il est donc nécessaire d'introduire un Second Principe. Le second principe de la Thermodynamique postule l'existence de cette fonction et l'appelle **entropie**.

2. Enoncé du Second Principe pour un système isolé

Le 2nd principe de la thermodynamique est un principe *d'évolution*, qui indique dans quel sens se font les transformations. Il postule l'existence d'une fonction d'état, extensive et non conservative, appelée : **entropie** et notée S telle que :

1. Pour des transformations réversibles :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Avec T : la température à la frontière où se fait l'échange.

2. Pour un système isolé évoluant spontanément on a : $\Delta S_{système} \geq 0$

- Si la transformation est réversible : $\Delta S_{système} = 0$
- Si la transformation est irréversible : $\Delta S_{système} > 0$

3. Conséquences du second principe de la thermodynamique

3.1. Cas d'un thermostat de température T_0

Un **thermostat** est un système permettant de maintenir un appareil à une température relativement stable.

Comme le processus est réversible l'entropie d'un thermostat est donnée par :

$$\Delta S_{Thermostat} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T_0} = \frac{Q_{rév}}{T_0}$$

3.2. Le sens d'échange de la chaleur

Considérons un système *isolé* (Σ) constitué de deux sous systèmes (Σ_c) & (Σ_f), de températures respectives T_c et T_f ($T_c > T_f$) pouvant échanger par contact de l'énergie uniquement sous forme *thermique*.

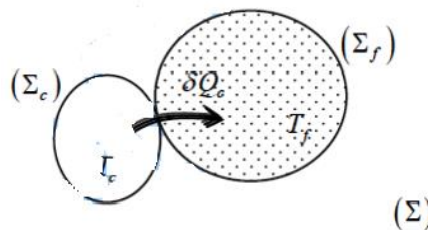


Figure 15 : Schématisation du système isolé entre deux sources de chaleur.

$$\Delta S_{Total} \geq 0$$

$$\Delta S_c + \Delta S_f \geq 0 \Rightarrow -\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \geq 0 \Rightarrow Q_f \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) \geq 0; \Rightarrow \begin{cases} Q_f > 0 \\ Q_c < 0 \end{cases} \text{ car } (T_c > T_f)$$

Conclusion : Le corps le plus chaud cède de l'énergie thermique au corps le plus froid. Ce qui confirme l'énoncé donné par Clausius.

Énoncé de Clausius

« La chaleur ne peut pas passer d'elle même « spontanément » d'un corps plus froid à un corps plus chaud ».

3.3. Moteur thermique monotherme

- Un *moteur* est une machine cyclique.
- Le terme *monotherme* indique qu'il est en contact avec une seule source de chaleur « l'air ambiant, par exemple ».

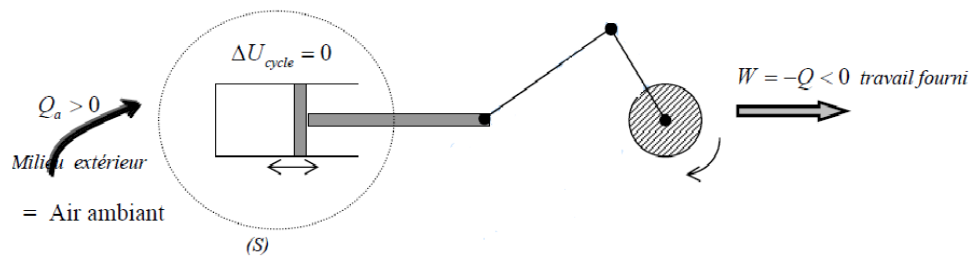


Figure 16 : Schématisation d'un cycle monotherme.

En appliquant l'énoncé du 2nd principe :

$$\Delta S_{Total} \geq 0$$

$$\Delta S_{Thermostat} + \Delta S_{système} \geq 0 \Rightarrow -\frac{Q_{thermostat}}{T_0} + \Delta S_{système} \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{système} \geq \frac{Q_{thermostat}}{T_0}$$

Le moteur est une machine cyclique et S est une fonction d'état, donc :

$$\Delta S_{système} = 0$$

D'où :

$$Q_{thermostat} < 0$$

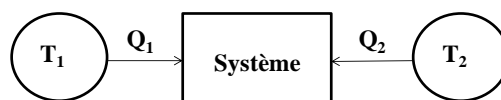
En appliquant le 1^{er} principe

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow W > 0$$

Or un moteur est une machine qui assure : $W \leq 0$, ce qui implique que $Q \geq 0$. Donc un moteur monotherme n'existe pas.

3.4. Moteur thermique Ditherme

Le système échange de la chaleur avec deux sources : une source froide à la température T_1 et une source chaude à la température T_2 .



En appliquant l'énoncé du 2nd principe :

$$\Delta S_{Total} \geq 0$$

$$\Delta S_{Thermostat\ 1} + \Delta S_{Thermostat\ 2} + \Delta S_{système} \geq 0 \Rightarrow -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} + \Delta S_{système} \geq 0 \Rightarrow$$

$$\Delta S_{système} \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Le moteur est une machine cyclique et S est une fonction d'état, donc :

$$\Delta S_{système} = 0$$

D'où :

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

En appliquant le 1^{er} principe

$$\Delta U = \delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta W = 0 \Rightarrow W = -Q_1 - Q_2$$

$$\eta = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{fournie}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

4. Applications du second principe de la thermodynamique

4.1. Détente de Joule

La détente de Joule Gay-Lussac est une **détente adiabatique irréversible** dans le vide. On considère deux récipients C_1 de volume $V_1 = V/2$ et C_2 de volume $V_2 = V/2$ aux parois **adiabatiques** et **indéformables** pouvant communiquer au moyen d'un robinet. Le premier C_1 contient un gaz de pression P_1 et de température T_1 , le deuxième récipient C_2 est initialement vide. On ouvre le robinet, le gaz se répand alors dans C_2 : cette diffusion est un processus **spontané, non renversible** et donc **irréversible**. L'état final du gaz est P_f, T_f, V_f . Pour un gaz parfait, on constate, expérimentalement que $T_f \approx T_1$.

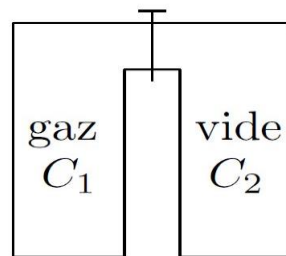


Figure 17 : Détente de Joule

Calcul de la variation d'énergie interne ΔU :

D'après le premier principe, on a :

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = 0$$

Or, la transformation est **adiabatique** donc $\delta Q = 0$. De plus, le volume varie mais aucun travail n'est produit par le gaz (puisque l'enceinte 2 est vide est vide), d'où : $\delta W = 0$

On en conclut que $\Delta U = 0$, c'est-à-dire U est constant.

Calcul de la variation d'entropie ΔS :

Cherchons la variation d'entropie dans le cas de cette expérience, c'est-à-dire en considérant une **transformation irréversible adiabatique** sur un gaz parfait.

Comme la transformation est adiabatique irréversible, on peut conclure que $\Delta S > 0$.

L'entropie étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin parcouru entre A et B mais seulement de l'entropie aux points A et B. Pour calculer la variation d'entropie ΔS , nous allons donc considérer la transformation réversible associée, qui passe par le même état initial (V_A, T_A) et le même état final ($V_B, T_B = T_A$).

En appliquant le 2ème principe pour les transformations réversibles :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_A}$$

Or, d'après le premier principe :

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rév}} &= dU - \delta W = nC_v dT + PdV \\ dS &= \frac{nC_v dT + PdV}{T_A} = \frac{PdV}{T_A} \quad \text{car } T = \text{cte} \end{aligned}$$

D'où : (d'après la loi des gaz parfaits)

$$\Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

4.2. Entropie d'un gaz parfait

a) Couple (T, V)

Partons de la première identité thermodynamique: $dU = TdS - PdV$ donc :

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

de plus,

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \quad \text{et} \quad dU = nC_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

d'où :

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

Soit, en intégrant T entre T_1 et T_2 et V entre V_1 et V_2 :

$$\Delta S = nR \left[\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$$

b) Couple (T, P)

Partons de: $dH = TdS + VdP$ donc :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$$

de même que précédemment,

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} \quad \text{et} \quad dH = nC_P dT = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} dT$$

d'où :

$$dS = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Soit, en intégrant T entre T_1 et T_2 et V entre V_1 et V_2 :

$$\Delta S = nR \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right]$$

c) Couple (P, V)

On repart du calcul établi pour le couple (T, V) pour obtenir

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

Reste à différencier logarithmiquement l'équation d'état des gaz parfait:

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

et à l'injecter dans l'équation précédente pour faire disparaître la dépendance en T, ce qui donne:

$$dS = \left(\frac{nR}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = \left(\frac{nR}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$$

Après intégration de P entre P_1 et P_2 et de V entre V_1 et V_2 , il vient finalement:

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \left[\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$$

VIII- LES EQUILIBRES CHIMIQUES

1. Introduction

Le premier principe ne tient pas compte du chemin parcouru pour aller de l'état initial à l'état final. L'étude de la manière dont se déroule une transformation va permettre d'obtenir des indications sur sa "spontanéité".

Une transformation est réversible lorsque, à chaque instant, le système est en équilibre avec le milieu extérieur.

La réversibilité implique donc que les conditions extérieures varient mais il faut, de plus, que leur modification, même très légère, suffise à orienter la transformation dans un sens ou dans l'autre et à créer un nouvel état d'équilibre.

Si une transformation survient sans que l'on modifie les conditions elle ne peut être qu'irréversible.

Que la transformation soit réversible ou irréversible, le premier principe est toujours vérifié :

$$\Delta W + \Delta Q = cte$$

mais la part respective du travail et de la chaleur échangés est généralement fonction du chemin parcouru. Le deuxième principe permet de comparer le travail d'une transformation effectuée de manière réversible $\Delta W_{rév}$ à celui accompagnant la même transformation se produisant irréversiblement $\Delta W_{irrév}$. Il peut être énoncé de la façon suivante :

$$\Delta W_{irrév} > \Delta W_{rév}$$

On sait en effet que, dans certains cas, intervient un travail autre que celui des forces de pression : le travail des forces électriques par exemple dans un montage électrochimique. On peut écrire d'après le premier principe :

$$\Delta W_{irrév} + \Delta Q_{irrév} = \Delta W_{rév} + \Delta Q_{rév}$$

Et l'inégalité précédente entraîne donc :

$$\Delta Q_{irrév} < \Delta Q_{rév}$$

Il en résulte que, pour toutes les réactions réelles à pression constante (donc irréversibles puisque spontanées) : $\Delta H = \Delta Q_{irrév} < \Delta Q_{rév}$. De même pour toutes les réactions réelles à volume constant, on peut écrire : $\Delta U = \Delta Q_{irrév} < \Delta Q_{rév}$. Ces deux inégalités caractérisent les transformations réelles ; ce sont les critères de spontanéité recherchés.

2. Energie libre (Energie libre de HELMHOLTZ) et Enthalpie libre (Energie libre de GIBBS)

L'application des deux critères de spontanéité précédents conduit à définir deux nouvelles fonctions d'état : enthalpie libre G et énergie libre F.

- *Cas des transformations à P et T constantes*

D'après le second principe, pour une transformation réversible à P et T constantes on a vu que

$$\Delta Q_{\text{rév}} = T\Delta S$$

On en déduit pour le cas réel : $\Delta H < T\Delta S$ ou $\Delta H - T\Delta S < 0$ ou encore $dH - TdS < 0$.

Cette dernière expression est la différentielle d'une nouvelle fonction d'état (H - TS), pour une température constante, appelée enthalpie libre et symbolisée par G :

$$G = H - TS \quad (1)$$

Rque : Pour qu'une transformation à pression et température constantes survienne spontanément, il est nécessaire que la variation d'enthalpie libre qui lui est associée soit négative.

- *Cas des transformations à V et T constantes*

Pour une transformation irréversible à V et T constantes le second principe permet d'écrire : $\Delta U < T\Delta S$ ou $\Delta U - T\Delta S < 0$ ou encore $dU - TdS < 0$. Cette dernière expression est la différentielle d'une nouvelle fonction d'état (U - TS), pour une température constante, appelée énergie libre et symbolisée par F :

$$F = U - TS \quad (2)$$

Rque : Pour qu'une transformation à volume et température constantes survienne spontanément, il est nécessaire que la variation d'énergie libre qui lui est associée soit négative.

NB : Le rôle de la fonction F est beaucoup moins important en thermochimie que celui de la fonction Enthalpie libre qui est indispensable à l'étude des équilibres chimiques.

3. Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique

L'enthalpie libre étant fonction d'état il est aisé de calculer sa variation standard liée à une réaction

Exemple : chimique :

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_{\text{produits}} \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \sum \nu_{\text{réactifs}} \Delta G_f^\circ \text{ réactifs}$$

Le critère $\Delta G^\circ < 0$ signifie que, lorsque tous les produits et réactifs sont à l'état standard, la réaction tend à se produire spontanément de gauche à droite. Cela ne veut pas dire qu'elle est totale car, au fur et à mesure de son évolution, les conditions se modifient et ne correspondent plus à l'état standard.

Exemple :

Déterminer à 25 °C le sens de la réaction suivante : $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$ à partir des données suivantes :

Composé	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ})$	-395	-604	-1129
$S_{298}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	214	40	93
$C_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	36,8	42,7	82

Il faut calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= \sum \nu_{\text{produits}} \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \sum \nu_{\text{réactifs}} \Delta G_f^\circ \text{ réactifs} \\ &= \Delta G_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3) = 130 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Cette valeur étant positive, la réaction ne peut évoluer que de la droite vers la gauche. On ne verra jamais dans les conditions standards du calcaire se transformer en chaux vive avec dégagement de gaz carbonique sinon toutes les carrières de calcaire et de marbre disparaîtraient !

La condition $\Delta G^\circ < 0$ est une condition de spontanéité nécessaire mais non suffisante. En effet, une réaction thermodynamiquement possible peut être infiniment lente.

Une réaction pour laquelle $\Delta G^\circ < 0$ est dite **exergonique** ; elle est **endergonique** dans le cas contraire. On peut produire des réactions endergoniques à condition de leur fournir de l'énergie. Cette énergie peut avantageusement provenir d'une autre réaction suffisamment exergonique pour que la somme des deux processus ait la possibilité thermodynamique de se produire : les réactions sont dites couplées. Ce cas se rencontre fréquemment dans les processus biologiques.

4. Variation de l'enthalpie libre avec T et P

La dérivation de l'expression de G conduit à :

$$\begin{cases} dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT \\ dH = VdP + TdS \end{cases} \Rightarrow dG = VdP + TdS - TdS - SdT$$

$$dG_{(T,P)} = VdP - SdT$$

- Si P constante : $dG = -SdT \Rightarrow \Delta G = - \int_1^2 SdT$
- Si T constante :

$$dG = VdP \Rightarrow \Delta G = \int_1^2 VdP = RT \int_1^2 \frac{dP}{P} = RT \ln \left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}} \right)$$

- Si la pression initiale = 1atm.

$$\Delta G = G_T^P - G_T^\circ = RT \ln \left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}} \right) \Rightarrow G_T^P = G_T^\circ + RT \ln P_{finale}$$

Etat simple : $\Delta G_f^\circ = 0$

L'enthalpie lors d'une réaction à température T quelconque

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta \int_{T_0=298}^T C_p dT \\ \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta \int_{T_0=298}^T C_p \frac{dT}{T} \\ \Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{f, produits}^\circ - \sum \nu_i \Delta H_{f, réactifs}^\circ \end{array} \right.$$

Exemple

Que devient l'enthalpie libre de la réaction de décomposition du carbonate de calcium sous une pression de 3 atmosphères ?

La variation d'enthalpie libre du dioxyde de carbone est égale à :

$$\Delta G_{(CO_2)} = \Delta G_{f(CO_2)}^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}} \right) = -392,3kJ$$

Celle de CaO, dont la masse volumique ρ est de $3,35 \text{ g.cm}^{-3}$ vaut :

$$\Delta G_{(CaO)} = \Delta G_{f(CaO)}^\circ + V \int_{P_i}^{P_f} dP = \Delta G_{f(CaO)}^\circ + V\Delta P \approx \Delta G_{f(CaO)}^\circ = -604kJ$$

car le volume d'un solide ne varie pratiquement pas avec la pression ($V = M_{CaO} / \rho = 56 / 3.35 = 16,7 \text{ cm}^3$).

Le même raisonnement appliqué au carbonate de calcium solide (masse volumique $\rho = 2,71 \text{ g.cm}^{-3}$) conduit à :

$$\Delta G_{(CaCO_3)} = \Delta G_{f(CaCO_3)}^\circ + V \int_{P_i}^{P_f} dP = \Delta G_{f(CaCO_3)}^\circ + V\Delta P \approx \Delta G_{f(CaCO_3)}^\circ = -1129kJ$$

Soit :

$$\Delta G = \Delta G_{f(CaO)}^\circ + \Delta G_{f(CO_2)}^\circ - \Delta G_{f(CaCO_3)}^\circ = 132,7kJ$$

5. Enthalpie libre de réaction dans un mélange de gaz parfaits

Nous avons envisagé ci-dessus des réactions entre corps purs. L'évaluation de la variation de la fonction G a été effectuée en réalisant la différence entre la valeur de la fonction attachée aux produits et la valeur attribuée aux réactifs.

Dans un mélange, on connaît la pression totale, la température, la composition, mais les propriétés d'un corps (réactif ou produit) dépendent de la présence et de la quantité des autres espèces chimiques présentes.

Pour la réaction en phase gazeuse suivante : $aA + bB \leftrightarrow xX + yY$

la variation d'enthalpie libre correspondante est égale à : ($P_0 = 1 \text{ atm}$)

$$\Delta G = G_T^\circ + xRT \ln \left(\frac{P_X}{P_0} \right) + yRT \ln \left(\frac{P_Y}{P_0} \right) - aRT \ln \left(\frac{P_A}{P_0} \right) - bRT \ln \left(\frac{P_B}{P_0} \right)$$

$$\Delta G = G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \right)$$

Si l'équilibre de la réaction en phase gazeuse $aA + bB \leftrightarrow xX + yY$ est atteint, alors son enthalpie libre ΔG est nulle, ce qui se traduit par :

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \right) = 0 \Rightarrow \ln \left(\frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \right) = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Puisque ΔG_T° est une constante à une température T, le premier membre de cette équation est donc constant et par conséquent les pressions partielles sont fixées.

On note K_P constante d'équilibre de la réaction à la température T envisagée.

$$K_P = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b}$$

Cette constante peut donc être calculée à partir de la relation :

$$\ln K_P = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

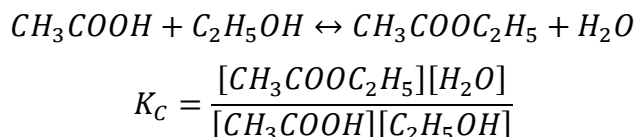
6. Extension de la loi d'action de masse aux solutions idéales

Un mélange de gaz parfaits et une solution aqueuse sont des systèmes très différents du point de vue physique. En particulier, les interactions entre particules sont très fortes dans le cas des solutions, très faibles pour les molécules gazeuses (en dehors des chocs).

Cependant, l'expérience permet de considérer que l'enthalpie libre des corps en solution très diluée suit des lois mathématiquement semblables à celles des mélanges de gaz parfaits : **de telles solutions aqueuses diluées sont dites idéales.**

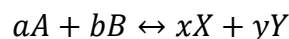
Dans ce cas il n'est plus possible de parler en termes de pressions partielles ; mais la loi d'action de masse exprimée en fonction des concentrations peut être utilisée pour des réactions mettant en jeu des molécules ou des ions en solution.

On exprimera ainsi la constante d'équilibre de la réaction d'estérification à l'état liquide de la façon suivante :



7. Potentiels chimiques

Considérons le système constitué des corps purs A, B, X et Y liés par la réaction :



Il est commode d'imaginer qu'un tel système est constitué d'autant de sous-systèmes que de moles de chacun des corps purs. Si g_A , g_B , g_X et g_Y sont les enthalpies libres d'une mole de A, B, X et Y, l'enthalpie libre du système pour des nombres de moles initiaux de A, B, X et Y respectivement égaux à n_A , n_B , n_X et n_Y s'exprime alors de la façon suivante :

$$G_{\text{initial}} = n_A g_A + n_B g_B + n_X g_X + n_Y g_Y.$$

Pour un avancement de la réaction de 1, l'enthalpie libre du système varie de :

$$\Delta G_{T,P} = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} = x g_X + y g_Y - a g_A - b g_B$$

Cette variation d'enthalpie libre est donc une combinaison linéaire de termes relatifs à un seul corps chimique A, B, X et Y.

Dans un mélange, un corps n'a plus les mêmes propriétés que lorsqu'il était pur. En particulier sa tendance à réagir ne sera plus la même. On ne peut donc pas exprimer la variation d'enthalpie libre du mélange de la même façon que précédemment. Il est toutefois commode d'attribuer à chaque substance une fonction propre représentant sa contribution molaire à l'enthalpie libre du système : **ce sera son potentiel chimique μ**

Cette fonction dépend à la fois du corps considéré et de l'influence des autres corps présents dans le mélange. On pourra donc écrire :

$$G = \sum_i^n n_i \mu_i$$

A la limite, le potentiel chimique d'un corps pur s'identifie à son enthalpie libre molaire.

8. ACTIVITE

A chaque espèce chimique est associée une grandeur sans dimension dont la valeur vaut 1 lorsque l'espèce chimique se trouve à l'état standard. Cette grandeur est l'activité de l'espèce chimique concernée. Elle est très utile pour calculer l'état d'équilibre d'un système. Le tableau suivant montre comment on calcule l'activité d'une espèce dans les situations les plus variées.

Nature et état physique du constituant i	Description de l'état standard	Expression de l'activité correspondante
phase solide : solide pur	solide pur	$a = 1$
phase solide : solution solide d'un constituant i.	solide i pur	$a_i = \text{activité du constituant } i = \text{fraction molaire de } i \text{ dans la solution solide}$
phase gaz : gaz parfait pur	gaz sous la pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$	$a = p / p^\circ$
phase gaz : gaz parfait i dans un mélange de gaz	gaz i sous la pression partielle p_i	$a_i = p_i / p^\circ$ où $p_i = \text{pression partielle du gaz } i \text{ dans le mélange gazeux}$
phase liquide : liquide pur	liquide pur	$a = 1$
phase liquide : liquide i constituant d'un mélange homogène idéal.	liquide i pur	$a_i = \text{fraction molaire de } i \text{ dans le mélange liquide.}$
phase liquide : solution diluée dont le constituant i est le solvant.	liquide i pur	$a_i = 1$

On exprimera le potentiel chimique d'une espèce i par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

où μ_i est le potentiel chimique standard de l'espèce i.

9. Lois de déplacements des équilibres chimiques

• Influence de T : loi de Van't Hoff

Une augmentation de température d'un système en équilibre chimique provoque un déplacement de cet équilibre dans le sens de la réaction endothermique.

Dans l'expression $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$ la température intervient au numérateur et au dénominateur du second membre. Or la variation d'enthalpie libre standard d'une réaction à pression constante s'écrit aussi :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - T\Delta S^\circ$$

Il apparaît donc que :

$$\frac{d(\Delta G_T^\circ)}{dT} = -\Delta S^\circ$$

En dérivant $\ln(K_p)$ par rapport à T, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln(K_p) &= -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right) = \frac{1}{RT^2} \frac{d}{dT} (\Delta G_T^\circ) = \frac{1}{RT^2} \Delta G_{298}^\circ + \frac{1}{RT} \Delta S^\circ = \frac{1}{RT^2} (\Delta G_{298}^\circ + \Delta S^\circ) \\ &= \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \end{aligned}$$

Si la température augmente à pression constante, alors il faut considérer le signe de la variation d'enthalpie :

1. Pour une réaction exothermique ($\Delta H < 0$), le second membre diminue et K_p également.
2. Pour une réaction endothermique ($\Delta H > 0$), le second membre augmente et K_p également.

- **Influence de p : loi de Le Chatelier (= principe de modération)**

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, et inversement.

- **Influence de l'ajout de constituants dans le système :**

- Constituants **actifs** (qui participent à la réaction) :

A T et V constants : l'ajout d'un constituant actif déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.

A T et p constants : pas de cas général, il faut faire le calcul de dQ à chaque fois et regarder son signe.

Selon le principe de Le Chatelier, toute addition d'un des constituants provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la disparition de l'espèce ajoutée.

- Constituants **inertes** :

A T et V constants : pas de modification de l'équilibre

A T et p constants : Si on ajoute à P et T constantes un gaz inerte (qui ne réagira donc pas avec les constituants de l'équilibre), les nombres de moles de chacun des constituants restent inchangés ; seul varie le nombre total de moles. Tout se passe comme si le volume augmentait, ce qui est équivalent à une diminution de pression. Le système va donc évoluer dans le sens d'une augmentation du nombre de moles.

IX- CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Introduction

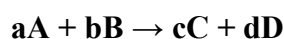
Si la thermodynamique permet de prévoir si une réaction chimique se fera ou non de manière spontanée et vers quel état d'équilibre évoluera un mélange réactionnel, elle ne donne aucune indication sur la vitesse avec laquelle se fera cette évolution.

Si certaines réactions se produisent instantanément par exemple réactions acide/base, d'autres bien que thermodynamiquement favorisée ne se font que très lentement voire avec une vitesse nulle (et ne se produisent donc pas de façon appréciable). Enfin, certaines réactions ne se produisent de façon appréciable qu'en présence de catalyseur.

Ce sont ces aspects que nous allons aborder dans ce chapitre.

2. Vitesse de réaction

Soit la réaction :



Expérimentalement on peut suivre l'évolution des concentrations des réactifs (A et B) ou des produits (D et E) en fonction du temps. On obtient alors des courbes ayant généralement l'allure suivante :

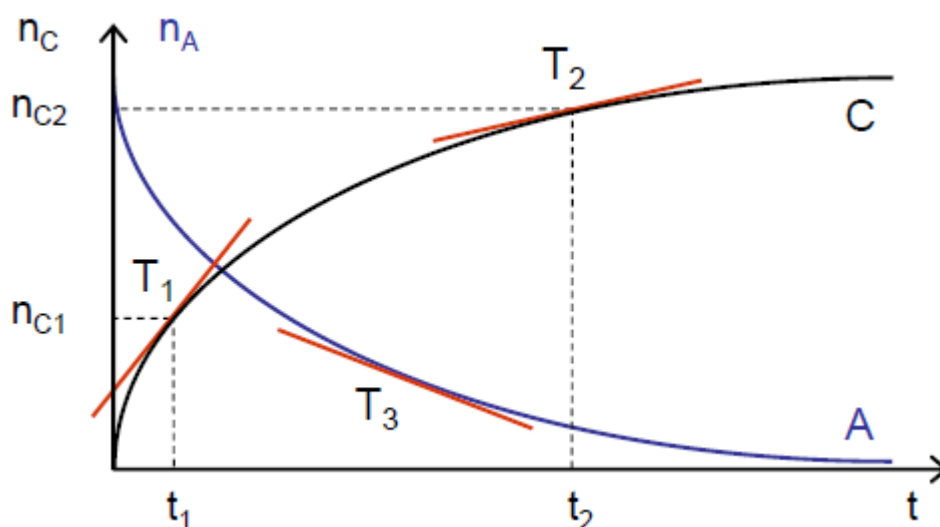


Figure 22 : Variation dans le temps des quantités de matière du produit C et du réactif A.

Toutes les courbes tendent vers une même concentration finale correspondant à la composition à l'équilibre prévu par la thermodynamique. Selon les conditions opératoires cet état d'équilibre est atteint plus ou moins rapidement.

Donc on définit la vitesse de la réaction comme la dérivée (ou la tangente) des courbes de variation des concentrations en fonction du temps.

A. Vitesses instantanée de formation et de disparition

Vitesse instantanée de formation des produits C et D : v_{fC} et v_{fD}

$$v_{fC} = \frac{dn_C}{dt} \quad \text{et} \quad v_{fD} = \frac{dn_D}{dt}$$

Vitesse instantanée de disparition des réactifs A et B : v_{DA} et v_{fB}

$$v_{DA} = -\frac{dn_A}{dt} \quad \text{et} \quad v_{DB} = -\frac{dn_B}{dt}$$

Exprimées en mol.s^{-1} (ou mol.min^{-1} , mol.h^{-1}).

La définition officielle de la vitesse de réaction fait intervenir la variation au cours du temps du degré d'avancement ξ de celle-ci.

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

$$n_i = n_i^0 - \nu_i \xi \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi \Rightarrow d\xi = \frac{1}{\nu_i} dn_i$$

Pour une réaction homogène (1 seule phase): on divise par le volume V (constant) du système.

$$v = \frac{d\xi}{dt} \Rightarrow v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{V dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

Donc la Vitesse instantanée de formation des produits C et D et de disparition des réactifs A et B: v_{fC} et v_{fD}

$$v = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

La définition précédente correspond à la vitesse instantanée de la réaction. On peut aussi définir une vitesse moyenne entre deux instants.

Vitesse moyenne : V_{moy}

- Formation du produit C entre t_1 et t_2

$$v_{\text{Moy } fC} = \frac{n_{C2} - n_{C1}}{t_2 - t_1}$$

- Disparition du réactif A entre t_1 et t_2

$$v_{\text{Moy } DA} = \frac{n_{A2} - n_{A1}}{t_2 - t_1}$$

Rque :

Vitesse initiale : V_i ou V_0 au temps $t = 0$

B. Loi de vitesse ou loi cinétique

Pour les réactions en système fermé, isochore et homogène.

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta, \quad v = kP_A^\alpha P_B^\beta$$

k : constante de vitesse de la réaction

α, β : ordres partiels/ réactifs A et B ; $\alpha+\beta$: ordre global de la réaction

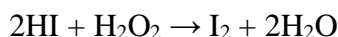
α, β peuvent être entiers, fractionnaires ou nuls.

Cette loi fut proposée par van t'Hoff. Elle est déduite de l'expérience.

C. Etapes élémentaires

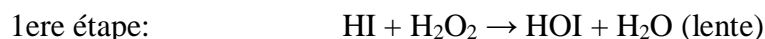
Des réactions sont élémentaires lorsqu'elles s'effectuent sans étapes intermédiaires. L'ordre par rapport à chaque réactif est alors égal au coefficient stoechiométrique.

Ex:



Si cette étape était élémentaire, la molécularité (nbre de molécules de réactifs qui entrent en collision) serait de 3. L'ordre de la réaction serait égal à la molécularité et serait de 3. Mais la loi de vitesse indique: ordre = 2.

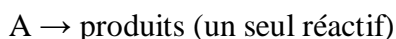
Mécanisme réactionnel propose:



Étape cinétiquement déterminante (ou limitante): la plus lente impose sa vitesse. C'est pourquoi :

$$v = k [\text{HI}].[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Et l'ordre global de la réaction est 2.

D. Cinétique d'ordre 0

Définition de la vitesse:

$$v = - \frac{d[\text{A}]}{dt}$$

Loi de vitesse:

$$v = k[\text{A}]^0 = k$$

Équation cinétique:

$$v = - \frac{d[\text{A}]}{dt} = k$$

Loi de vitesse intégrée:

$$-k \int_0^t dt = \int_{[A_0]}^{[A]} d[A] \Rightarrow -kt = [A] - [A_0] \Rightarrow [A] = -kt + [A_0]$$

Si $t = t_{1/2}$ (demi vie)

$$\text{pour } t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A_0]}{2}$$

$$\frac{[A_0]}{2} = -kt_{1/2} + [A_0] \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k}$$

Unités de k : $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Ex : décomposition catalytique du phosphine PH_3 , sur le tungstène a haute pression (ordre 1).

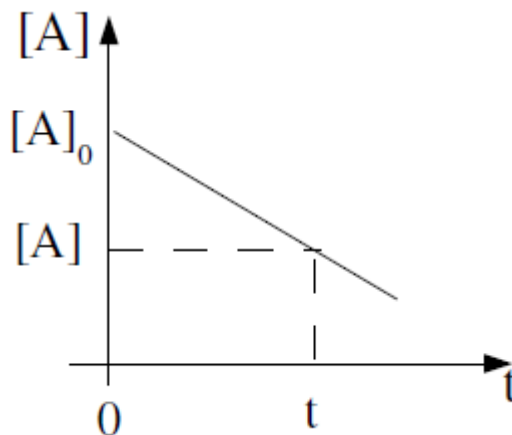


Figure 23 : Cinétique d'ordre 0.

E. Cinétique d'ordre 1

$A \rightarrow$ produits (un seul réactif)

Définition de la vitesse:

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

Loi de vitesse:

$$v = k[A]^1$$

Équation cinétique:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Loi de vitesse intégrée:

$$-k \int_0^t dt = \int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} \Rightarrow -kt = \text{Ln} \frac{[A]}{[A_0]} \Rightarrow [A] = [A_0] \exp(-kt)$$

$$\text{Pour } t = t_{1/2} \Rightarrow \frac{[A_0]}{2} = [A_0] \exp(-kt_{1/2}) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\text{Ln} 2}{k}$$

Unité de k : S^{-1} .

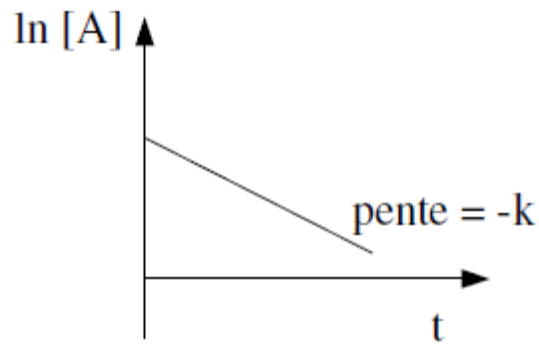


Figure 24 : Cinétique d'ordre 1.

F. Cinétique d'ordre 2

$A \rightarrow$ produits

Définition de la vitesse:

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

Loi de vitesse:

$$v = k[A]^2$$

Équation cinétique:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Loi de vitesse intégrée:

$$-k \int_0^t dt = \int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} \Rightarrow -kt = -\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A_0]} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A_0]}$$

$$\text{Pour } t = t_{1/2} \Rightarrow \frac{2}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$$

Unité de k : $\text{mol}^{-1}\text{L S}^{-1}$.

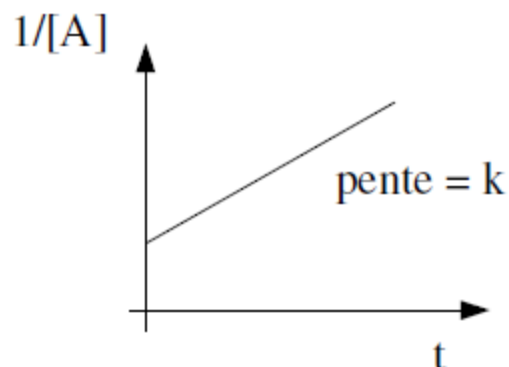
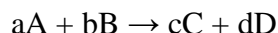


Figure 25 : Cinétique d'ordre 2.

Cas des réactions à plusieurs réactifs :**Exemple :**

Le problème est évidemment beaucoup plus complexe à résoudre. Les relations entre les concentrations des réactifs peuvent être obtenues à partir des coefficients stœchiométriques. L'intégration de l'équation de vitesse est possible mais bien entendu plus délicate. On préfère souvent simplifier le problème en se ramenant au cas d'une réaction à un seul réactif que nous venons d'étudier.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Méthode d'isolement d'Ostwald : Dégénérescence de l'ordre

On met un des réactifs en quantité beaucoup plus faible que les autres. Dans ces conditions les concentrations des réactifs en grand excès varient très peu et on peut donc les considérer comme constantes. Les réactifs en excès n'apparaissent plus dans la loi de vitesse.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]_{excès} = k'[A]$$

3. Méthode de détermination de l'ordre de réaction

A et B sont deux réactifs. Les coefficients stœchiométriques associés à A et B sont a et b. La vitesse de la réaction a pour expression

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

A chaque instant t, on peut écrire :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \Rightarrow \frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b}$$

$$v = k \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} [A]^{\alpha+\beta} = k'[A]^{\alpha+\beta}$$

L'utilisation de mélanges stœchiométriques permet la détermination de l'ordre global p + q. Toutes les méthodes exposées ci-dessous supposent que la vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration d'un réactif. La dégénérescence de l'ordre permet de se ramener à des situations de ce type.

1. Méthode différentielle

Méthode intéressante lorsque l'étude expérimentale a fourni la concentration de A [A] en fonction du temps t.

- On trace la courbe représentant [A] en fonction du temps t.

- On détermine la vitesse volumique de disparition de A à différents instants t.
- Si la réaction admet un ordre partiel α pour A, on a $v = k[A]^\alpha$. La loi de vitesse peut être linéarisée sous la forme

$$\ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$$

- Si la réaction admet un ordre partiel α pour A alors la courbe représentant $\ln(v)$ en fonction de $\ln[A]$ est une droite de pente α .
- La constante de vitesse k peut être déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine.

2. Méthode intégrale

Dans cette méthode, il faut faire une hypothèse sur la valeur de α (0, 1 ou 2), de l'ordre de la réaction. On intègre l'équation différentielle obtenue :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

On résout l'équation différentielle et on détermine la fonction de [A] qui est une fonction affine du temps (étude théorique). On utilise les résultats expérimentaux pour tracer la courbe correspondante. S'il s'agit d'une droite compte tenu des incertitudes entachant les valeurs expérimentales, l'hypothèse sur l'ordre est vérifiée.

Ordre α	0	1	2
Représentation linéarisée	$[A] = -akt + [A_0]$	$\ln[A] = -akt + \ln[A_0]$	$\frac{1}{[A]} = akt + \frac{1}{[A_0]}$

Exemple :

On étudie la réaction :

Au temps $t = 0$, on mélange : 50 mL d'une solution à 0,60 mol.L⁻¹ d'alcène dans un solvant d'étude et 50 mL de solution à 0,04 mol.L⁻¹ de diiode I₂ dans ce même solvant.

Les résultats des dosages du diiode par micro prélèvement sont les suivants :

<i>t</i> (s)	0	300	600	900	1200	1500	1800
[I ₂] (mol/L)	2,0.10 ⁻²	1,0.10 ⁻²	5,4.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	1,4.10 ⁻³	7,5.10 ⁻⁴	4,0.10 ⁻⁴

A l'aide de la représentation graphique appropriée, déterminer l'ordre partiel supposé entier par rapport à I₂.

Vitesse :

$$v = k[\text{alcène}]^\alpha [\text{I}_2]^\beta$$

- A $t = 0$: $n(\text{alcène})_0 = V(\text{alcène}) * C(\text{alcène}) = 0,05 * 0,6 = 0,03 \text{ mol}$
 $n(\text{I}_2)_0 = V(\text{I}_2) * C(\text{I}_2) = 0,05 * 0,04 = 0,002 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{alcène})_0 \gg n(\text{I}_2)_0 \Rightarrow$
dégénérescence de l'ordre :

$$v = k'[\text{I}_2]^\beta$$

On pose $\beta = 2$

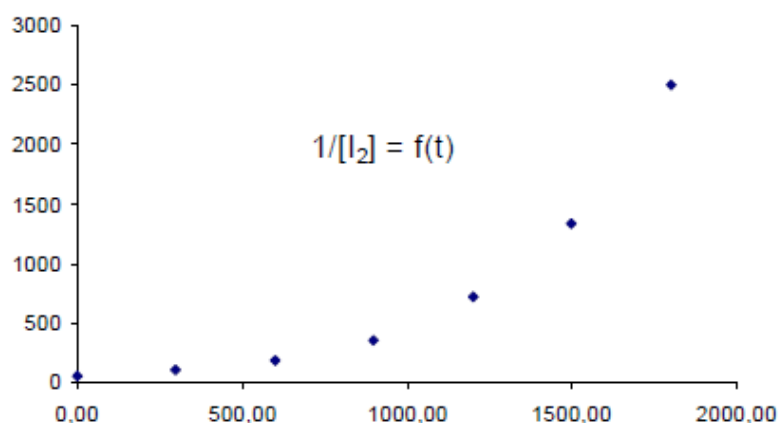


Figure 26 : Résolution du problème.

Non linéaire \Rightarrow donc la réaction est d'ordre 1 par rapport à I_2 .

3. Méthode des temps de demi-réaction

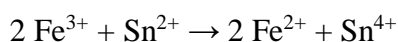
A étant le réactif limitant, la manière dont $t_{1/2}$ dépend de $[\text{A}]_0$ est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

Ordre α	0	1	2
$t_{1/2}$	$\frac{[\text{A}_0]}{2ak}$	$\frac{\text{Ln}2}{ak}$	$\frac{1}{ak[\text{A}_0]}$

Donc en étudiant l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de $[\text{A}]_0$, on peut en déduire l'ordre de la réaction.

Exemple

On s'intéresse à la réaction :



Pour une solution contenant initialement du Fe^{3+} à 1 mol.L^{-1} et du Sn^{2+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de demi-réaction est de 4 secondes. Ce temps reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est multiplié par 2.

1) Que peut-on en conclure ?

Pour une solution contenant initialement du Sn^{2+} en large excès, on constate que le temps de demi-réaction double si on divise la concentration initiale de Fe^{3+} par 2.

2) Que peut-on en conclure ?

3) Donner l'ordre global de la réaction.

La vitesse s'exprime :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha [\text{Sn}^{2+}]^\beta$$

1)

$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \gg \gg [\text{Sn}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow$ Dégénérescence de l'ordre en $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow$

$$v = k'[\text{Sn}^{2+}]^\beta$$

$t_{1/2}$ indépendant de $[\text{Sn}^{2+}]_0 \Rightarrow \beta = 1$

2) Dégénérescence de l'ordre en Sn^{2+} (Sn^{2+} en excès) $\Rightarrow v = k''[\text{Fe}^{3+}]^\alpha$

$t_{1/2}$ proportionnel à $1/[\text{Fe}^{3+}]_0 \Rightarrow \alpha = 2$

3) Ordre global = $\alpha + \beta = 3$

4. Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à une même température.

- On étudie l'évolution de $[A](t)$ pour une concentration $[A]_0$ connue.
- On en déduit la valeur de la vitesse initiale : pente de la tangente à l'origine de la courbe $[A](t)$.

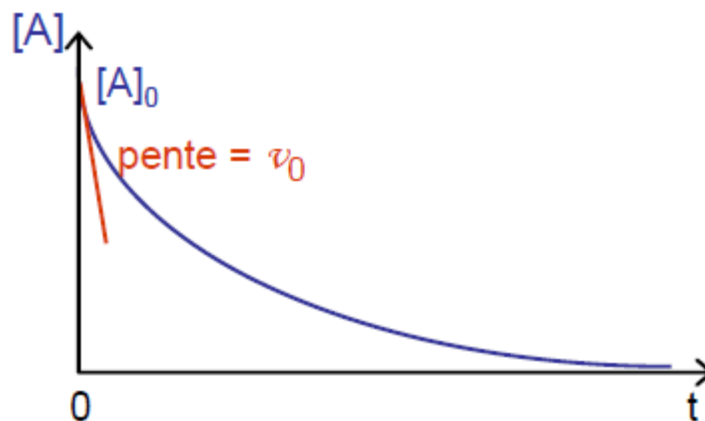


Figure 27 : Détermination de la vitesse initiale.

- Pour différentes valeurs de $[A]_0$, on obtient différentes valeurs de v_0 ; $v_0 = k[A]_0^\alpha$
- On trace $\ln v = f(\ln [A]_0) \Rightarrow$ On obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine $\ln k$

Exemple :

On étudie la pyrolyse du composé A à 504 °C : $A \rightarrow$ produits

On note P_A la pression partielle de A.

Voici l'évolution de P_A en fonction du temps.

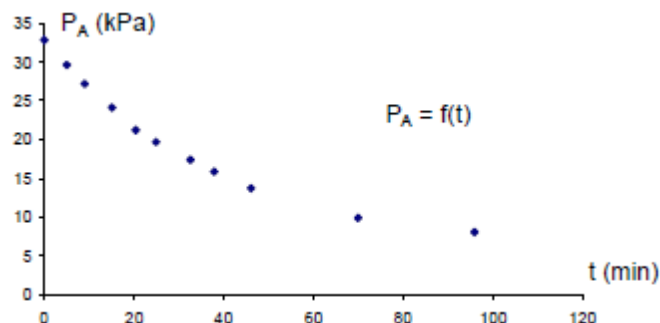


Figure 28 : Données du problème.

Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse initiale v_{0p} dans les conditions de l'expérience.

En traçant une tangente à l'origine on trouve que la pente est de :

$$v_{0p} = \left(-\frac{dP_A}{dt} \right)_{t=0} = 685 \text{ Pa/min}$$

On a déterminé, à 504 °C, la vitesse initiale v_{0p} de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale P_{A0} du composé A :

P_{A0}	8550	13700	27600	39500	55300
v_{0p} (Pa/min)	46,2	119	484	989	1936

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au composé A et la constante de vitesse k.

$$\text{Vitesse initiale : } v_0 = kP_{A0}^\alpha = -\frac{dP_{A0}}{dt}$$

On trace la courbe $\ln v_0 = f(\ln P_{A0})$

On aura donc une équation de la forme : $\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln P_{A0}$

La pente : $\alpha = 2$, et ordonnée à l'origine : $\ln k = -14,28 \Rightarrow k_p = 6,28 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

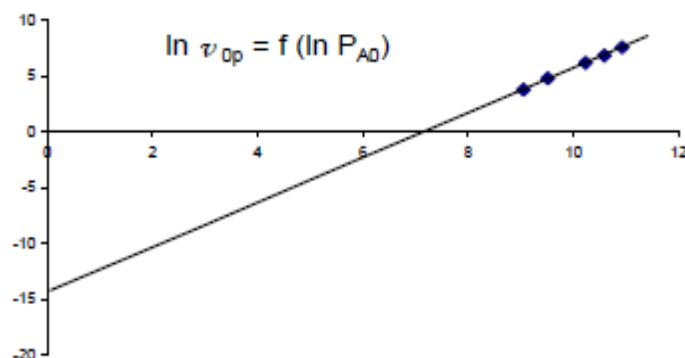


Figure 28 : Résolution du problème (ordre de la réaction).

4. Facteurs influençant la vitesse des réactions

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

- les concentrations des réactifs : Les concentrations des réactifs influencent fortement la vitesse : plus les concentrations sont élevées et plus la vitesse est grande.
- l'éclairement : influence l'énergie d'activation de la réaction
- la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs).
- la température du milieu : La température est aussi un facteur important, en général une augmentation de T augmente la vitesse de réaction.

Variation de k avec la température

Loi empirique d'Arrhenius :

$$k = A \exp (-E_a/RT)$$

A = facteur de fréquence de la réaction

E_a = Energie d'activation de la réaction

R = Cte des gaz parfait ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T = température absolue en Kelvins