

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Faculté des Sciences



Département de Chimie



Cours et Exercices

Thermodynamique & Cinétique Chimique

Module : Thermodynamique & Cinétique Chimique

Niveau : 1^{er} Année sciences de la Matière (SM)

Présenté par :

M^r. Hocine BOULEGHLEM

Maître de Conférences B

Année universitaire 2021/2022

Avant propos

Ce cours de **Chimie 2 (Thermodynamique & Cinétique Chimique)** est destiné aux étudiants de 1^{ère} année des sciences de la matière (SM) à L'université de **Mohamed Boudiaf- M'sila**.

Ce travail s'articule sur trois parties: Nous aborderons dans la première partie la **Cinétique Chimique**. Objectifs de cette partie:

- ✚ Savoir définir et **déterminer les vitesses** de disparition d'un réactif et de formation d'un produit ;
- ✚ Savoir définir la **vitesse de réaction** et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces ;
- ✚ Connaître l'influence de divers **facteurs cinétiques** :
 - 🌍 Savoir définir et **déterminer l'ordre d'une réaction chimique**, la dégénérescence de l'ordre ;
 - 🌍 Loi empirique **d'Arrhenius, énergie d'activation** ;
- ✚ Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction.

La deuxième partie est consacrée au **Thermodynamique Chimique**. Elle sera subdivisée en quatre chapitres: **Le premier chapitre** introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que l'énoncé du principe zéro. **Le deuxième chapitre** développe les différentes formes d'énergie, leurs transferts et l'énoncé du premier principe. **Le troisième chapitre** est consacré à la thermochimie et l'application du premier principe de la thermodynamique en chimie. **Le quatrième et dernier chapitre** présente le deuxième principe de la thermodynamique, les notions et les différentes expressions de l'entropie, ainsi qu'une introduction aux machines thermiques et les cycles thermodynamiques.

La troisième partie est consacrée à les **équilibres chimiques**.

Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.



**DESTINÉ AUX ÉTUDIANTS DE 1^{ÈRE} ANNÉE DES
SCIENCES DE LA MATIÈRE (SM) & SCIENCES DE
TECHNOLOGIE (ST)**



Matière : Chimie 2

(Thermodynamique & Cinétique Chimique)

Une réaction chimique est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de réactifs pour conduire à de nouvelles molécules produits.

Étudier une réaction consiste à envisager deux problèmes dont elle dépend:

● **La cinétique** (La cinétique met en évidence les intermédiaires)

● **La thermodynamique** (La thermodynamique étudie l'énergie de l'état initial)

Objectifs de l'enseignement

L'acquisition des formalismes de base de la thermodynamique et ses principes fondamentaux introduisant les grandeurs thermodynamiques et les fonctions d'état telles l'enthalpie et l'entropie ainsi que la cinétique des réactions chimiques.

Connaissances préalables recommandées

Il est recommandé de maîtriser les mathématiques du S1 (Analyse & Algèbre 1).

Contenu de la matière

Partie 01 : Cinétique Chimique

Introduction à la cinétique chimique :

- ✓ Définition de la vitesse d'avancement d'une réaction.
- ✓ Principaux facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques, concentration, température.
- ✓ Loi des vitesses intégrales.
- ✓ Notion de mécanisme réactionnel.
- ✓ Énergie d'activation et catalyse.

Partie 02 : Thermodynamique

Généralités sur la thermodynamique : système, état d'un système, variable et fonction d'état.

- ✓ Notion d'équilibre et de transformation d'un système.
- ✓ Notion de température.
- ✓ Différentes formes d'énergie.
- ✓ Équation des gaz parfaits.
- ✓ Premier principe de la thermodynamique : Énergie interne, travail, chaleur. Énoncé du premier principe.
- ✓ Application : transformation d'un gaz parfait (isochore, isotherme, isobare, adiabatique). Systèmes chimiques ; chaleur de réaction, énergie de liaison.
- ✓ Deuxième principe de la thermodynamique : Évolutions naturelles.
- ✓ Notions d'entropie et d'enthalpie libre.

Mode d'évaluation

Continu : 33% Examen : 67%.

Table des Matières

Partie 01 : Cinétique Chimique

I.1. Introduction à la cinétique chimique	1
I.2. Définitions	1
I.2.1. Vitesse d'une réaction chimique	1
I.2.1.1. Différentes formes de la vitesse de réaction	2
I.2.1.1.a. Vitesse de formation d'un produit et disparition d'un réactif	2
I.2.1.1.b. Vitesse moyenne d'une réaction chimique	2
I.2.1.1.c. Vitesse instantanée d'une réaction chimique	3
I.2.1.2. Détermination graphique d'une vitesse moyenne de réaction	4
I.2.2. Loi de vitesse et constante de vitesse	4
I.2.2.1. Ordre et molécularité	4
I.2.3. Réactions élémentaires et réactions complexes	5
I.2.4. Détermination de la loi de vitesse d'une réaction	5
I.2.4.1. Loi de zéro ordre	6
I.2.4.2. Loi du premier ordre	6
I.2.4.3. Loi du second ordre	7
I.2.5. Détermination expérimentale des vitesses de réaction	8
I.2.6. Détermination de l'ordre	9
I.2.6.a. Conditions initiales utilisées	9
I.2.6.b. Exploitation des résultats expérimentaux	9
I.2.6.1. Méthode graphique	9
I.2.6.2. Méthode du temps de demi-réaction	9
I.2.6.3. Méthode basée sur les variations de temps	9
I.2.6.4. Méthode d'isolation d'Ostwald	10
I.3. Variation des constantes de vitesse avec la température	10
I.3.1. Énergie d'activation	10
I.4. Catalyse	10
I.4.1. Catalyse homogène	12
I.4.2. Catalyse hétérogène	12
I.5. Catalyse enzymatique	12

Partie 02 : Thermodynamique

Chapitre I

Notions fondamentales de la thermodynamique

I. 1. Introduction générale	18
I.1.1. Notion d'un Système et le milieu extérieur	18
I.1.2. Echange de la Matière et de l'énergie	18
I.1.2. Différents types de systèmes	19
I.1.2.a. Système Ouvert	19
I.1.2.b. Système Fermé	19
I.1.2.c. Système Isolé	19
I.1.3. Transformation d'un système	19
I.1.3.a. Transformation physique, transformation chimique	20
I.1.3.b. Transformation adiabatique, isotherme, isobare et isochore	20
I.1.3.c. Transformation réversible – Transformation irréversible	20
I.1.3.c.1. Transformations réversibles	20
I.1.3.c.2. Transformations irréversibles	20
I.1.4. Gaz Parfait	21
I.1.4.1. Description d'un gaz parfait	21
I.1.4.1.a. Loi de Boyle-Mariotte	21
I.1.4.1.c. Loi De Charles	21
I.1.4.1.d. Loi de Gay-Lussac	21
I.1.4.1.e. Loi de Dalton	21

I.1.5. Etat d'un système	21
I.1.5.1. Etat d'équilibre	21
I.1.5.1.1. Variables d'état	21
I.1.5.1.2. Définition d'une variable d'état	21
I.1.5.1.3.a. Première loi de Joule	22
I.1.5.1.3.1. Première loi de Joule	22
I.1.5.2. Variables extensives et intensives	22
I.1.5.3. Fonctions d'état	22
I.1.5.4. Équation d'état	22
I.1.5.5. Phase	22
I.1.5.6. Variables de composition	23
Exercice d'Application	23
I. 2. 5. Représentations graphiques des évolutions du système	23
I. 2. 5. 1. Mélange gazeux idéal, pression partielle	24
I. 2. 6. Principe zéro (équilibre thermique)	24
Exercices proposés	25
Corrigés des exercices proposés	25
Chapitre II	
Échanges d'énergie : Travail, Chaleur & Énergie interne	
II.1. Échanges d'énergie : Travail, Chaleur, Énergie Interne	26
II.1. Introduction	26
II.1.1. Expression dans le cas d'un système quelconque	26
II.1.2. Premier principe s'écrit alors	26
II.1.2.1. Énergie interne ΔU	27
II.1.2.1.1. Propriétés de l'énergie interne	27
II.1.2.1.1.a. Chaleur	28
II.1.2.1.1.b. Chaleur latente de changement de phase	28
II.1.2.1.1.c. Calorimétrie	29
II.1.2.1.1.d. Loi des mélanges	29
Exercices proposés	30
Corrigés des exercices proposés	30
II.1.2.1.2. Travail	30
II.1.2.1.3. Convention du signe d'énergie	31
II.2. 1 ^{er} principe de la thermodynamique	31
II. 2. 1. Énoncé du 1 ^{er} principe de la thermodynamique	32
II.2.2. Enthalpie (H)	32
II.2.2.1. Relation entre ΔH et ΔU : (Relation entre Q_p et Q_v)	33
II.2.3. Capacité calorifique	34
II.2.3.1. Formule de Robert Mayer	34
Exercices proposés	36
Chapitre III	
Thermochimie Application du 1^{er} principe à la chimie	
III.1. Application du premier principe à la réaction chimique (Thermochimie)	37
III.1.1. Réaction chimique et énergie	37
III.1.1.1. Énergie interne U	37
III.1.1.2. Enthalpie de réaction chimique H	37
III.1.1.3. Capacité calorifique	38
III.1.1.4. Enthalpie de vaporisation	38
III.1.1.5. Fusion et sublimation	39
III.2. Grandeurs standard	39
III.3. Approximation importante pour l'enthalpie et l'énergie interne	39
III.3.1. Additivité des enthalpies	39
III.3.2. Enthalpies de réaction ΔH_R°	41
III.3.2.1. Détermination de la chaleur de réaction (ΔH_R°) à partir de ΔH_f°	41
III.3.2.1.1. Principe de calcul: loi de HESS	41
III.3.2.2. Enthalpies standard de formation	42

III.3.2.3. Enthalpies standard de formation	42
III.3.2.4. Variation des grandeurs standard avec la température	42
III.3.2.4.1. Relation de Kirchhoff	42
III.3.2.4.2. Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures	43
Exercices proposés	44
III.4. Enthalpies molaires de dissociation de liaison	44
III.4.1. Enthalpies molaires de "formation" de liaison	45
III.4.2. Énergies d'atomisation	45
III.4.3. Énergie réticulaire d'un cristal ionique (Énergie réticulaire d'un cristal)	45
Exercices proposés	46
III.5. Insuffisances du premier principe	46
Chapitre IV	
Deuxième principe de la thermodynamique	
IV. Deuxième principe de la thermodynamique	48
IV.1. Introduction	48
IV.1.1. Nécessité d'un deuxième principe	48
IV.1.2. Définition thermodynamique	48
IV.1.2.1. Fonction entropie	48
IV.1.2.2. Entropie interne (entropie créée) (S_{interne})	48
IV.1.2.2.1. Entropie interne ($S_{\text{échange}}$)	49
IV.1.2.2.1.a. Calculs de variation d'entropie (ΔS)	49
IV.1.2.2.2. Signification physique de l'entropie	49
IV.2. Énoncés du second principe	50
IV.2.1. Transformation réversible	50
IV.2.2. Transformation irréversible	50
IV.3. Variation de l'entropie avec la température	51
IV.3.1. Variation de l'entropie pour les changements de phase	51
IV.3.2. Variation de l'entropie des solides et des liquides	51
IV.4. Expression de l'entropie pour les gaz parfaits	52
Exercices proposés	52
IV.5. Application du deuxième principe de la thermodynamique	53
IV.5.1. Application du deuxième principe à la réaction chimique	53
Exercices proposés	54
IV.8.2. Application du 2 ^{ème} principe aux machines thermiques	55
IV.8.2.1. Définition d'une machine thermique	55
IV.5.2. Machine monotherme	55
IV.5.2.1. Machine ditherme	55
IV.5.2.2. Cycle de Carnot (moteur idéal)	55
IV.5.2.3. Expression des rendements	56
IV.5.2.3.1. Moteur thermique réversible	56
IV.5.2.3.2. Machine frigorifique de Carnot	57
IV.5.2.3.3. Pompe à chaleur de Carnot	57
Exercices proposés	57
IV.6. Interprétation microscopique du second principe	58
IV.7. Énoncés du troisième principe de la thermodynamique	58
Exemple d'application	58
Chapitre V	
L'enthalpie Libre	
V. Introduction	60
V.1. L'enthalpie libre	60
V.2. L'énergie libre	61
V.2.1. Relation entre G et F	61
V.3. Calcul de l'enthalpie libre et ses Variations	61
V.3.1. Transformation physique	61
V.3.2. Réactions chimiques	62
V.3.2. a. L'enthalpie libre standard de formation (ΔG_f°)	62

V.3.2. b. L'enthalpie libre d'une réaction chimique	62
Exercice d'application	62
V.4. L'enthalpie libre molaire	62
V.4.1. Influence de la pression	62
V.5. Signification physique de la variation de l'enthalpie libre	63
Exercices proposés	63

Partie 03 : Équilibres chimiques

I. Loi d'action de Masse	65
I.1. Objectifs	65
I.1.1. Introduction	65
I.1.2. Définitions	65
I.1.3. Constantes thermodynamiques K_a , K_T , K_p , K_c et K_y	66
I.1.3. 1. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre (K_a)	66
I.1.3. 2. Expression de K_p et de K_c	67
I.1.3. 3. Expression de K_p en fonction de K_y	67
I.1.4. Variation de K_p et de ($K_a = K_T$) avec T	67
I.1.4.1. Équation de Van't Hoff	67
I.2. Déplacement de l'équilibre	68
I.2.1. Principe de Le Chatelier	68
I.2.1.a. Modifications de la pression et du volume	68
I.2.1.b. Modifications de la température	69
I.2.1.c. Modifications de la température	69
I.2.1.d. Rôle d'un catalyseur	69
Exercice d'Application	69
Références Bibliographiques	71

Partie 01: Cinétique Chimique

I.1. Introduction à la cinétique chimique

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse. Deux motivations principales pour étudier la cinétique:

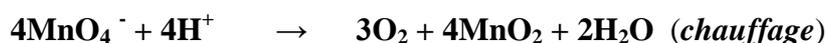
- ✓ Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse: **température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur...**
- ✓ Relier la vitesse au mécanisme: une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires ;
- ✓ Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite ;

On peut aussi s'intéresser au rôle de la vibration à la rotation cette description relève de la dynamique chimique. Il existe des réactions chimiques :

- ❖ **Rapide:** comme la précipitation du chlorure d'argent:



- ❖ **Lente :** comme l'oxydation de l'eau par le MnO_4^-



I.2. Définitions

Elle se définit par rapport à un des éléments de la réaction. Si c'est par rapport à un réactif, on l'appelle vitesse de disparition (vitesse négative) ; si c'est par rapport à un produit, c'est une vitesse d'apparition (positive). $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Produit(s)}$

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

I.2.1. Vitesse d'une réaction chimique

- ✓ Variation d'une grandeur par unité de temps ;
- ✓ Elle est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif soit par rapport à l'apparition d'un produit ;
- ✓ Elle s'exprime en unité de concentration par unité de temps $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ elle est toujours positive
- ✓ Variation de concentration **du réactif est négative** (le réactif disparaît)
- ✓ Variation de concentration **du produit est positive** (le produit apparaît)

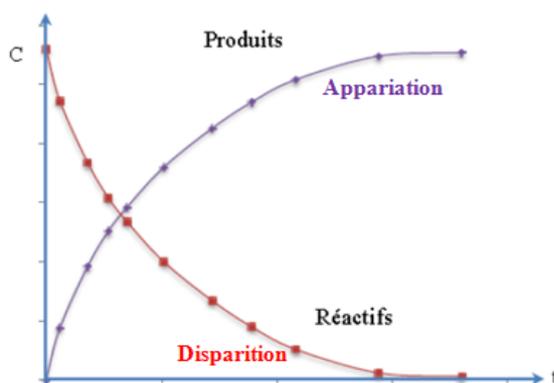
On chimie on exprime la vitesse en fonction de la consommation des réactifs ou formation des produits.

Vitesse de réaction : variation de la concentration divisée par l'intervalle de temps

$V = -dR/dT$ (réactifs) (-) *disparaît*

$V = +dP/dT$ (Produits)..... (+) *disparaît*

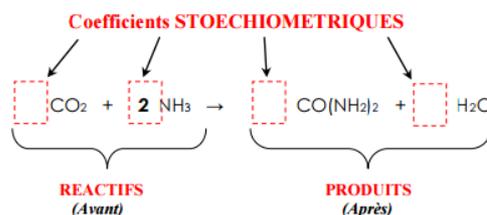
Soit une réaction dont le bilan global est $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$
Réactifs Produits



Vitesse : variation d'une grandeur par une unité de temps

Il est évident qu'une réaction prend un certain temps pour se réaliser. Les vitesses extrêmes peuvent se résumer provisoirement aux explosions (*vitesses très rapides*) et aux phénomènes liés à l'évolution des espèces (*vitesses infiniment lentes*). Avant de décrire quelques définitions de vitesse, on aura besoin de préciser certaines notions de temps.

Exemple



Selon cette convention, la **vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L.s). On peut aussi utiliser des millimoles (*mmol*), des micromoles (μmol), ... des minutes (*min*), des heures (*h*), ...

I.2.1.1. Différentes formes de la vitesse de réaction

I.3.1.1.a. Vitesse de formation d'un produit et disparition d'un réactif

Soit la réaction faisant intervenir a moles de (A), b moles de (B), etc. pour produire m moles de M, n moles de N, etc.



On peut exprimer la vitesse par rapport à la disparition d'un réactif ou tout aussi bien par rapport à l'apparition d'un produit. Comme étant le nombre de moles de l'un ou l'autre des réactifs qui disparaissent ou de produits qui apparaissent par unité de temps :

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt}; v_B = -\frac{dn_B}{dt}; v_M = \frac{dn_M}{dt}; v_N = \frac{dn_N}{dt}$$

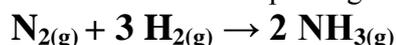
Si le volume est constant on peut définir les vitesses d'apparition et de disparition à l'aide des concentrations (cas isochore le plus fréquent) :

$$v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}; v_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}; v_M = \frac{1}{V} \frac{dn_M}{dt}; v_N = \frac{1}{V} \frac{dn_N}{dt}$$

Donc :

$$v_A = -\frac{[A]}{dt}; v_B = -\frac{[B]}{dt}; v_M = \frac{[M]}{dt}; v_N = \frac{[N]}{dt}$$

Exemple : Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



La vitesse de formation de l'ammoniac est égale au nombre de moles d'ammoniac qui apparaissent pendant l'unité de temps ou encore que la vitesse de disparition de l'hydrogène est égale au nombre de moles d'hydrogène qui disparaissent pendant l'unité de temps. D'après la stœchiométrie de la réaction, il apparaît que la vitesse de disparition de l'hydrogène est trois fois plus grande que celle relative à l'azote. La vitesse d'apparition de l'ammoniac est 2 fois plus grande que celle de disparition de l'azote. $v_{\text{NH}_3} = 3v_{\text{H}_2} = 2v_{\text{N}_2}$

I.2.1.1.b. Vitesse moyenne d'une réaction chimique

La vitesse moyenne d'une réaction chimique, entre deux instants t_1 et t_2 notée V_{moy} est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps.

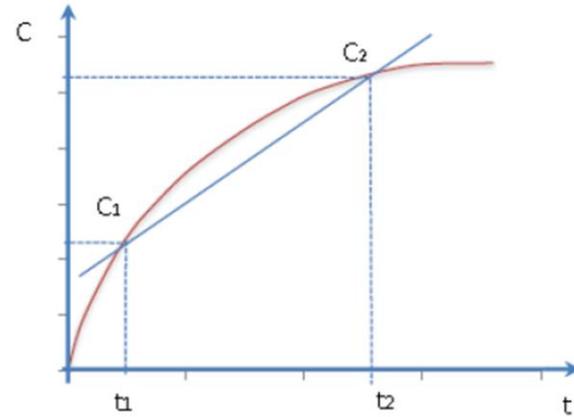
$$V_{moy}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Elle est modélisée par :

La vitesse moyenne d'une réaction chimique est une grandeur positive qui s'exprime dans le système international en mol/s. Si les constituants du système chimique (réactifs et produits) constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir la vitesse volumique moyenne de réaction entre deux instants t_1 et t_2 notée.

$$V_{vol_{moy}}(t_1, t_2) = \frac{1}{V} V_{moy}(t_1, t_2)$$

$V_{vol_{moy}}(t_1, t_2)$ s'exprime usuellement en mol/L.s



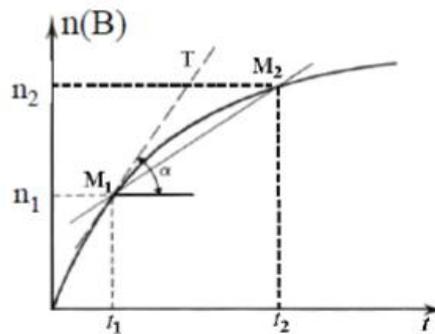
I.2.1.1.c. Vitesse instantanée d'une réaction chimique

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 notée $v(t_1)$ est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_1 tend vers t_2 . Elle est modélisée par :

$$v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left(\frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} \right)$$

On reconnaît, dans cette limite, la valeur de la dérivée de la fonction $x=f(t)$ à l'instant t_1 :

$$v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left(\frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} \right) = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t_1}$$



Note : Si les constituants du système chimique forment une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir **une vitesse volumique** instantanée de réaction :

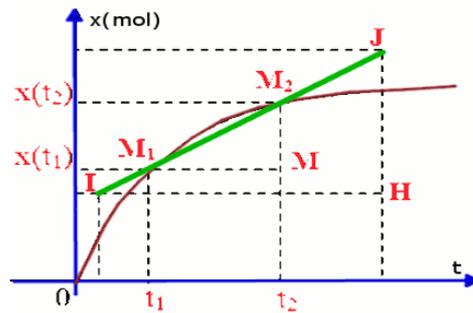
$$V_{vol}(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{V} \frac{d(x)}{dt} = \frac{dy}{dT}$$

Où y est l'avancement volumique de la réaction.

- ✓ La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court ;
- ✓ La vitesse moyenne diminue lorsque la réaction progresse ;
- ✓ Pour déterminer la vitesse de réaction à un instant donné au cours de la réaction, on détermine: « la pente de la tangente en fonction du temps » cette pente est la vitesse instantanée de la réaction ;

I.2.1.2. Détermination graphique d'une vitesse moyenne de réaction

La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est égale à la valeur du coefficient directeur de la sécante



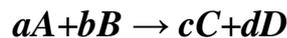
Ainsi ;

$$V_{moy} = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{MM_2}{M_1M}$$

Pour des raisons de précision, il vaut mieux utiliser deux points I et J suffisamment éloignés sur la droite (M_1, M_2) pour une bonne lecture des valeurs qui permettent de calculer le coefficient directeur.

Relation entre la vitesse d'une réaction et la concentration d'un réactif ou celle d'un produit

Soit l'équation d'une relation



Si la réaction se produisant dans une même phase et de volume V constant, La vitesse de la réaction en fonction du nombre de moles ou des concentrations des entités chimiques prenant part à l'évolution d'un système est la suivante.

La **vitesse de la réaction** se définit par :

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

Si on introduit le **degré d'avancement de la réaction**, la vitesse se définit par $d\xi$

Degré d'avancement de la réaction (aussi appelé le degré d'avancement de Jouguet-Dedonder) $d\xi$:

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

L'avancement de la réaction est défini par la variation relative de la concentration par rapport au nombre de moles des constituants de la réaction.

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

I.2.2. Loi de vitesse et constante de vitesse

La vitesse d'une réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

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

k est la **constante de vitesse** ;

La constante de vitesse (k) est indépendant des concentrations et du temps et dépend de la température. L'ordre n'est pas forcément un entier. Il peut être fractionnaire. Ce n'est pas non plus le coefficient stœchiométrique du réactif considéré dans l'écriture de la réaction chimique (v_A n'est pas forcément égal à α). Le but de la cinétique étant de prévoir la formation des produits :

✓ Il faut établir la loi de vitesse ;

- ✓ La constante ;
- ✓ Élaborer un mécanisme tenant compte de la loi.

On va procéder par identification. Après avoir au préalable écrit les équations cinétiques de référence, on va identifier la cinétique étudiée à un modèle préalablement établi.

α et β sont des entiers ou demi-entiers, α est l'**ordre partiel** de la réaction par rapport à A, β est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B. $\alpha + \beta$ est l'**ordre global** de la réaction.

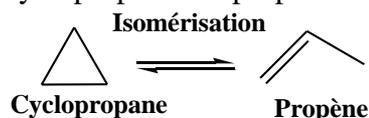
Si $\alpha = 1$, on dit que la réaction est du premier ordre par rapport à A

Si $\beta = 2$, on dit que la réaction est du 2^{ème} ordre par rapport à B.

I.2.2.1. Ordre et molécularité

Pour certaines réactions, il y a une relation entre l'ordre partiel par rapport aux réactifs et les coefficients stœchiométriques de la réaction.

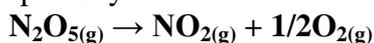
Exemple 1: Isomérisation du cyclopropane en propène :



$$v = \frac{d[\text{propène}]}{dt} = k [\text{cyclopropane}]$$

La vitesse est proportionnelle à la concentration de cyclopropane élevée à la puissance 1, ce qui correspond au coefficient stœchiométrique du cyclopropane dans la réaction. On dit que l'ordre est égal à la molécularité (*1 dans ce cas*).

Exemple 2: Décomposition du pentoxyde d'azote :



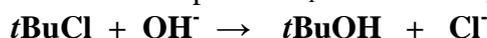
$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = K[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Dans ce cas, l'ordre de la réaction par rapport à N_2O_5 est égal à 1, donc différent de la molécularité (*qui est égale à 2*).

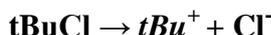
I.2.3. Réactions élémentaires et réactions complexes

La plupart des réactions chimiques sont des réactions complexes. Cela signifie que leur équation bilan ne nous renseigne pas sur le mécanisme. Une **réaction complexe** se produit par une succession de plusieurs **réactions élémentaires**

Exemple : Réaction de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}1$ en chimie organique.

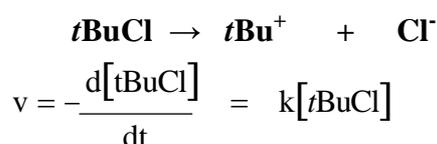


Mécanisme : cette réaction complexe est le bilan de deux réactions élémentaires (en fait la première réaction est un équilibre).



Les réactions élémentaires ont toujours un ordre qui correspond à leur molécularité.

Exemple :



Quant aux réactions complexes, il n'y a pas de règle générale. Certaines de ces réactions n'admettent pas d'ordre.

Définitions de temps

- 1. Temps initial ou temps zéro, t_0** : C'est le moment du départ, du démarrage d'une réaction chimique.
- 2. Temps de demi réaction, $t_{1/2}$** : Disons pour le moment qu'il s'agit du temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complétée.
- 3. Temps infini, t_∞** . Le temps infini par définition est une notion abstraite puisque, en particulier en cinétique chimique, personne ne peut prétendre être capable d'observer une réaction après une telle durée. En pratique, on considère que la réaction a atteint un temps infini lorsque 99,9 % des réactifs auront été transformés.

I.2.4. Détermination de la loi de vitesse d'une réaction

1. Méthode des vitesses initiales : A l'instant initial, seuls les réactifs sont présents.

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

L'indice **0** signifie que ce sont les concentrations initiales.

L'équation précédente peut se transformer en l'équation :

$$\ln\left[-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0\right] = \ln k + \alpha \ln[A]_0 + \beta \ln[B]_0$$

Le tracé du logarithme népérien de la vitesse initiale en fonction de $\ln[A]_0$ donne une droite de pente égale à l'ordre partiel α . On peut déterminer β de la même manière en faisant varier $[B]_0$. L'ordonnée à l'origine permettra d'atteindre $\ln k$, donc la constante de vitesse k .

Cette méthode ne révèle pas toujours la loi de vitesse complète car, pour certaines réactions, les produits (*formés à des temps ultérieurs*) peuvent intervenir dans la loi de vitesse.

2. Intégration des lois de vitesse : Supposons que la réaction admet un ordre par rapport à A et B

$$-\frac{1}{a}\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Si la réaction a pour équation : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\begin{array}{cccc} t=0 & [A]_0 & [B]_0 & 0 & 0 \\ t & [A] & [B]_0 - \frac{b}{a}\{[A]_0 - [A]\} & & \end{array}$$

A l'instant t, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{1}{a}\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]^\alpha \left\{ [B]_0 - \frac{b}{a}\{[A]_0 - [A]\} \right\}^\beta$$

Dans des cas simples, ces équations sont intégrables analytiquement. Elles sont toujours intégrables numériquement et on peut comparer le résultat de l'intégration à l'évolution expérimentale de la concentration de l'espèce A. Quelques cas simples :

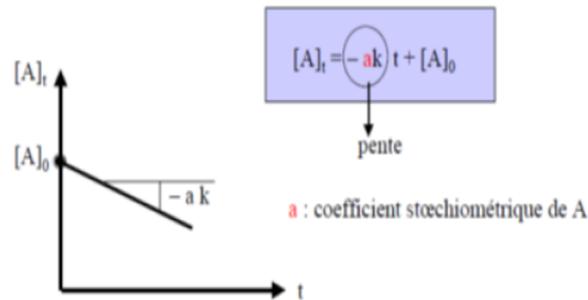
I.2.4.1. Loi de zéro ordre

Soit la réaction suivante: $aA + bB \rightarrow \text{Produits}$

$$V = \frac{-d[A]}{adt} = K[A]^0[B]^0 = K \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -aK$$

La solution générale est $[A]_t = -akt + c^{\text{ste}}$: c^{ste} est une constante d'intégration que l'on détermine grâce aux conditions initiales. Pour $t=0 \rightarrow [A] = [A]_0 = c^{\text{ste}} \rightarrow [A]_t = -akt + [A]_0$

$[A]$, varie linéairement en fonction de t :



Ordre 0 : $v = k = \text{constante} !!$

k en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2aK}$$

En résumé : Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- ✚ On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre zéro ;
- ✚ Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre 1 ;
- ✚ Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

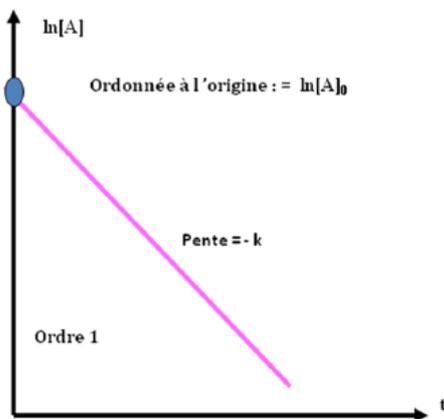
I.2.4.2. Loi du premier ordre

Soit la réaction suivante: $aA \rightarrow \text{Produits}$

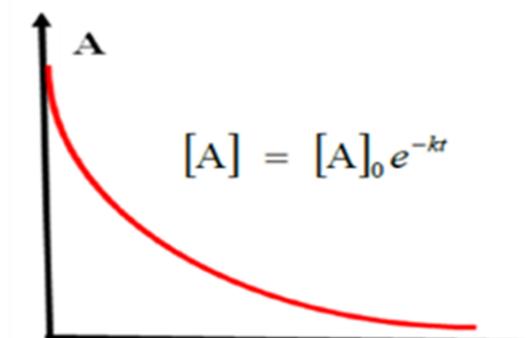
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]; \text{ L'intégration de cette équation donne } \ln [A] = -kt + c^{\text{ste}}$$

Si on tient compte de la condition initiale : à $t = 0$, $[A] = [A]_0$, alors $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$; (k en s^{-1}) ou $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$.

Cette expression prend la forme d'une droite ($y = b + mx$) où $-k$ est la pente, t est le temps en secondes, et $\ln [A]_0$ est l'ordonnée à l'origine, comme illustré ici :



Variation de $\ln[A]$ en fonction du temps



Variation de $[A]$ en fonction du temps

On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle : Cette équation décrit une **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

Particularité des réactions du premier ordre

Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$ tel que $[A] = [A]_0/2$

$$\ln 2 = k t_{1/2}, \text{ d'où } t_{1/2} = 0,693 / k$$

On remarque que le temps de demi réaction ne dépend pas de $[A]_0$.

I.2.4.3. Loi du second ordre

Exemples :

- Les réactions de type SN₂ en chimie organique ;
- La plupart des réactions de saponification.

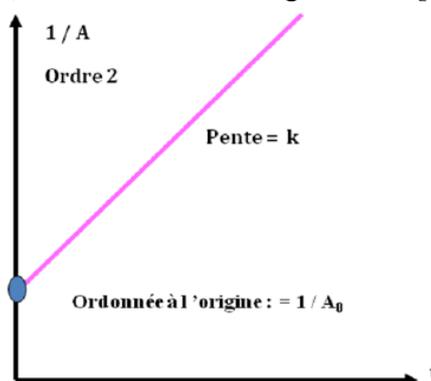
🌐 **Une réaction du type a) $A \rightarrow \text{Produits}$.** Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

La loi de vitesse s'écrit : $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$

Compte tenu de la condition initiale (à $t = 0$, $[A] = [A]_0$), l'intégration de l'équation différentielle du second ordre précédente conduit à

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{k en L. mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ($y = b + mx$). Donc, si on trace un graphique de $1/[A]$ en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2 par rapport à A. La pente est égale à k , et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$.



🌐 **Une réaction du type b) $A + B \rightarrow \text{Produits}$**

La loi de vitesse s'écrit $-\frac{d[A]}{dt} = (-\frac{d[B]}{dt}) = k [A][B]$

Supposons que x représente la concentration de A (ou de B) disparue entre 0 et t .

$$-\frac{d[A]}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$-\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left\{ \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right\} = kt$$

I.2.5. Détermination expérimentale des vitesses de réaction

- ✓ Composés gazeux: détermination de la pression partielle ;
- ✓ Électrolyte : mesure de la conductivité électrique ;
- ✓ Substance chirale: mesure du pouvoir rotatoire ;
- ✓ Utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, UV, visible) L'intensité du spectre détermine la concentration des substances présentes ;
- ✓ Dosage chimique d'un réactif ou d'un produit : on prélève à des temps plus ou moins rapprochés échantillon et on effectue un dosage acido-basique ou oxydoréduction,.....et.

I.2.6. Détermination de l'ordre

Différentes méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesses quand elles existent ont été mises au point. Le choix de la méthode expérimentale dépend de deux choses :

I.2.6.a. Conditions initiales utilisées

Conditions stœchiométriques (*détermination de l'ordre global*) ou méthode de dégénérescence de l'ordre (*un réactif en large défaut par rapport aux autres : détermination de l'ordre partiel de ce réactif*).

I.2.6.b. Exploitation des résultats expérimentaux

Méthode différentielle, méthode d'intégration, méthode des temps de demi-réaction. Comme on le verra chaque méthode d'exploitation peut être combinée à l'une ou l'autre des conditions initiales.

I.2.6.1. Méthode graphique

On trace la variable t en fonction d'une combinaison convenable des concentrations. Quand on a trouvé la bonne droite, on peut alors conclure quant à l'ordre. Par exemple, on essaie de voir si la valeur de $t_{1/2}$ demeure constante dans le domaine expérimental considéré. Le tableau suivant résume les propriétés déjà observées de la valeur du temps de demi-réaction ainsi que certaines propriétés de k .

Ordre de la réaction	$t_{1/2}$	k	Unité de k	Remarques
0	$[A]_0 / (2k)$	$= \frac{([A]_0 - [A])}{t}$	$[M] [\text{temps}]^{-1}$	
1	$0,693 / k$	$= \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$[\text{temps}]^{-1}$	$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$
2	$1 / (k[A]_0)$	$= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$	$[M]^{-1} [\text{temps}]^{-1}$	

I.2.6.2. Méthode du temps de demi-réaction

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

Si $t_{1/2}$ proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$ **ordre = 0** $\rightarrow t_{1/2} = [A]_0/(2k)$

Si $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$ **ordre = 1** $\rightarrow t_{1/2} = \ln 2/k$

Si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$ **ordre = 2** $\rightarrow t_{1/2} = 1/(k \cdot [A]_0)$

I.2.6.3. Méthode basée sur les variations de temps

Une variante de cette méthode est basée sur le concept que le temps requis pour réduire la concentration de moitié ou des trois-quarts contient l'information sur l'ordre de la réaction. Ainsi le rapport du temps requis pour réduire la concentration du constituant A de moitié sur le temps requis pour réduire la concentration du même constituant de 75 % prend les valeurs indiquées dans le tableau qui suit :

Ordre de la réaction	Rapport $t_{3/4}/t_{1/2}$
0	1.5
1	ln2
2	3
3	5

Variation du rapport $t_{3/4}/t_{1/2}$ avec l'ordre de la réaction.

I.2.6.4. Méthode d'isolation d'Ostwald

Quand un réactif est présent en grand excès, on peut considérer que sa concentration ne varie pas au cours du temps $A + B \rightarrow \text{Produits}$

Supposons que la vitesse soit de la forme $v = k [A] [B]^\beta$

Si B est en grand excès par rapport à A, alors sa concentration peut être considérée comme constante au cours de la réaction ($[B] = [B]_0$) :

$$v \approx k' [A] \quad \text{avec} \quad k' = k[B]_0^\beta$$

On retrouve la loi de vitesse d'une réaction du premier ordre. On dit qu'il s'agit d'une réaction de pseudo-premier ordre.

En résumé

- ✓ Si le graphique de $[A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre zéro** ;
- ✓ Si le graphique de $\ln [A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre 1** ;
- ✓ Si le graphique de $1/[A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre 2**.

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
0	Vitesse = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de t	-pente	mol/L.s	$[A]_0/2k$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln([A]_t/[A]_0) = -kt$	$\ln [A]$ fonction de t	-pente	s^{-1}	$\ln 2/k$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$(1/[A])_t = kt + (1/[A]_0)$	$(1/[A])$ fonction de t	pente	L/mol.s	$1/k[A]_0$

I.3. Variation des constantes de vitesse avec la température

I.3.1. Énergie d'activation

Un chimiste suédois, **Svante August Arrhenius**, étend le modèle des collisions pour inclure la possibilité que les collisions n'entraînent pas toutes la formation de produits. Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques.

Énergie d'activation (E_a), est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision.

Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir. Pour les réactions qui admettent un ordre, il existe une constante de vitesse k . Généralement, cette constante de vitesse augmente avec la température T .

Un ordre de grandeur : k double de valeur pour une augmentation de la température de 10°C . La loi empirique d'Arrhénius donne une expression analytique pour cette variation :

$$k = A_0 \exp(-E_a/RT) \text{ ou } \ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

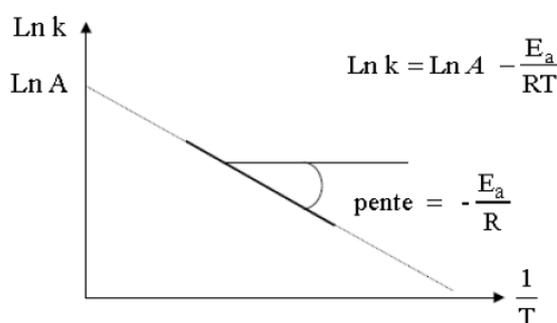
A_0 : Est le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius de même unité que k .

T : Température en K.

E_a : Énergie d'activation (**Joul/mol**).

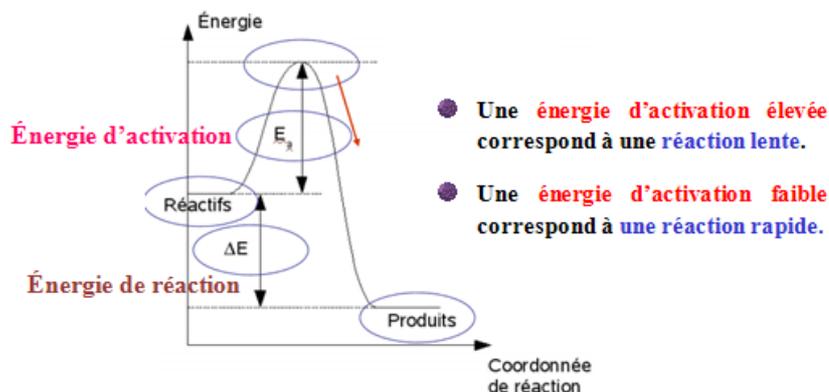
R : Constante des gaz parfaits (**$8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$**).

Cette **loi d'Arrhénius** est vérifiée (*plus ou moins*) pour un grand nombre de phénomènes physiques ou physico-chimiques activés thermiquement. Un tracé d'**Arrhénius** consiste à porter le logarithme de la grandeur thermiquement activée (ici la constante de vitesse) en fonction de l'inverse de la température.



Graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$

L'interprétation physique de la loi d'**Arrhénius** est la suivante : pour les réactions **bimoléculaires**, la réaction entre A et B nécessite une collision entre une molécule A et une molécule B. À l'issue d'une collision, l'énergie cinétique des molécules est partiellement transformée en énergie interne du complexe formé lors de la rencontre. Seuls les complexes qui auront emmagasiné une énergie supérieure à l'énergie d'activation E_a pourront réagir. Or cette fraction est donnée, d'après la loi de Boltzmann, par $\exp(-E_a/RT)$. Si A_0 est le nombre de collisions par unité de volumes et de temps, alors le nombre de collisions efficaces, c'est à dire conduisant aux produits, s'écrit : $k = A_0 \exp(-E_a/RT)$

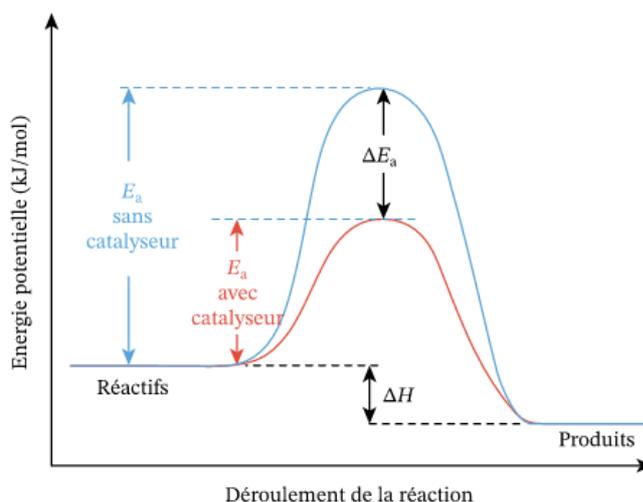


- Énergie des produits inférieure à celle des réactifs ; réaction exothermique ;
- Les réactifs ont à passer une barrière énergétique pour que la réaction se produise ;

- E_a est la différence entre l'énergie des réactifs et le sommet de la barrière énergétique ;
- L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé **complexe activé** ; c'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

I.4. Catalyse

- Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction sans être consommé au cours de cette dernière ;
- Il participe directement à la réaction ; il contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits ;
- Il agit en permettant un mécanisme dans lequel l'énergie d'activation est plus basse que dans la réaction non catalysée ;
- Ainsi, plus de molécules possèdent assez d'énergie pour réagir ;
- Le catalyseur ne subit aucun changement permanent durant la réaction.



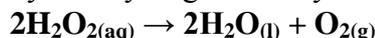
Coordonnées réactionnelles d'un système catalysé ou non catalysé

I.4.1. Catalyse homogène

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de **catalyse homogène**. Le catalyseur et les réactifs sont donc dans la même phase. **En catalyse homogène** : Les réactions peuvent être classées en trois grandes familles :

1. Les réactions **autocatalytiques** : le produit formé lors de la réaction joue un rôle catalytique
2. Les réactions **acido-basiques** : le catalyseur est soit l'ion hydronium H_3O^+ , soit l'ion hydroxyle OH^-
3. Les réactions **enzymatiques** : le catalyseur dans ce cas est un catalyseur biologique (une enzyme).

Exemple : La décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion bromure :



Cette catalyse se fait en 2 étapes

Étape 1 : Les ions bromure réagissent avec le peroxyde pour former du brome moléculaire et de l'eau :



Étape 2 : Le brome formé réagit avec une autre molécule de peroxyde pour former de l'oxygène :



La somme des deux étapes donne une réaction globale qui ne contient pas d'ions bromure.

I.4.2. Catalyse hétérogène

- ✚ Dans la **catalyse hétérogène**, le catalyseur et les réactifs occupent des phases différentes ;
- ✚ Des exemples de catalyseurs utilisés dans des catalyses hétérogènes sont des métaux comme le platine, le palladium ou le nickel.

Exemple : Synthèse du méthanol à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone :



Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C. On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale P dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t(min)	0	50	100	150	200	250
P (Pa)	40786	43985	46784	49450	51982	54248

I. En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle P_A de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée P_0 de la constante de vitesse k et du temps t .

1. Montrer que : $P_A = 2P_0 - P$

2. Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre 1.

3. Calculer la constante de vitesse k .

4. Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.

2. On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude $T_1 = 280$ °C; $t_{1/2(1)} = 187$ min. $T_2 = 330$ °C; $t_{1/2(2)} = 4.21$ min. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

Exercice 3

L'énergie d'activation d'une des réactions du cycle de Krebs de l'acide citrique est de 87 kJ mol⁻¹.

Quelle est la variation de la constante de vitesse quand la température passe de 37°C à 15°C?

R = 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Note : *Le cycle de Krebs (ou de Szent-Györgyi et Krebs, ou encore cycle de l'acide citrique) est une voie métabolique ayant lieu dans toutes les cellules, au niveau du cytoplasme pour les bactéries, ou de la mitochondrie chez les eucaryotes.*

Corrigés des exercices proposés

Exercice 1

$$v = k [C_6H_{10}]^\alpha [HCl]^\beta. \text{ d'où } \ln v = \ln k + \alpha \ln [C_6H_{10}] + \beta \ln [HCl]$$

Expériences 1 et 2 : $[C_6H_{10}]_0$ constante

$$\ln v_{0,1} = \ln k + \alpha \ln [C_6H_{10}]_0 + \beta \ln [HCl]_{0,1} \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln v_{0,2} = \ln k + \alpha \ln [C_6H_{10}]_0 + \beta \ln [HCl]_{0,2} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{d'où } \ln (v_{0,1} / v_{0,2}) = \beta. \ln ([HCl]_{0,1} / [HCl]_{0,2}) \text{ d'où } \beta = 2$$

Expériences 3 et 4 : $[HCl]_0$ constante

$$\ln v_{0,3} = \ln k + \beta \ln [HCl]_0 + \alpha \ln [C_6H_{10}]_{0,3} \dots\dots\dots(3)$$

$$\ln v_{0,4} = \ln k + \beta \ln [HCl]_0 + \alpha \ln [C_6H_{10}]_{0,4} \dots\dots\dots(4)$$

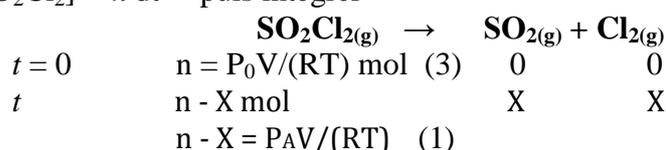
$$\text{d'où } \ln (v_{0,3} / v_{0,4}) = \alpha \ln ([C_6H_{10}]_{0,3} / [C_6H_{10}]_{0,4}) \text{ d'où } \alpha = 1$$

L'ordre global $\alpha + \beta = 3$

Exercice 2

1) $v = -d [SO_2Cl_2] / dt = k [SO_2Cl_2]$;

$-d [SO_2Cl_2] / [SO_2Cl_2] = -k dt$ puis intégrer



Nombre total de mol à l'instant t : $n + X = PV / (RT)$ (2)

Additionner (1) et (2) : $2n = (P_A + P)V / (RT)$

En tenant compte de (3) : $2P_0V / (RT) = (P_A + P)V / (RT)$;

$2P_0 = P_A + P$;

$P_A = 2P_0 - P$.

On trace $\ln ((2P_0 - P) / P_0) = f(t)$; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut $-k$

D'où $k = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. à $t = t_{1/2}$

alors $P_A = \frac{1}{2} P_0$ soit $P_A/P_0 = 0,5$ or $\ln(P_A/P_0) = -kt$, d'où : $\ln 0,5 = -\ln 2 = -k t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = 1/(k \ln 2) = 1/(1.6 \cdot 10^{-3} \times \ln 2) = 902 \text{ min.}$$

2) Pour déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction nous avons appliquée la loi d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/(RT))$ ou $\ln k = \ln A - E_a/(RT)$

$$T_1 \dots \dots \dots \ln k_1 = \ln A - E_a/(RT_1) \quad (4);$$

$$T_2 \dots \dots \dots \ln k_2 = \ln A - E_a/(RT_2) \quad (5)$$

$$\text{soustraire (4)-(5) : } \ln k_1 - \ln k_2 = \ln(k_1/k_2) = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\text{avec } \ln(k_1/k_2) = \ln(t_{1/2(2)}^2 / t_{1/2(1)}^2);$$

$$E_a = R \ln(t_{1/2(2)}^2 / t_{1/2(1)}^2) / ((1/T_2) - (1/T_1))$$

$$\ln(t_{1/2(2)}^2 / t_{1/2(1)}^2) = \ln(4,21/187) = -3,8;$$

$$T_1 = 273 + 280 = \mathbf{553 \text{ K}};$$

$$T_2 = 273 + 330 = \mathbf{603 \text{ K}}$$

$$E_a = \mathbf{2 \ 105 \text{ J/mol}}$$

Exercice 3

Pour déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction nous avons appliquée la loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp(-E_a/(RT)) \text{ ou } \ln k = \ln A - E_a/(RT)$$

$$T = 37^\circ\text{C} = T_1 \dots \dots \dots \ln k_1 = \ln A - E_a/(RT_{37^\circ\text{C}}) \quad (1);$$

$$T = 15^\circ\text{C} = T_2 \dots \dots \dots \ln k_2 = \ln A - E_a/(RT_{15^\circ\text{C}}) \quad (2)$$

$$T_1 = 37^\circ\text{C} + 273 = 310 \text{ K}$$

$$T_2 = 15^\circ\text{C} + 273 = 288 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{87 \times 10^3}{8.3145} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{288} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -2.5784$$

$$k_2 = k_1 e^{-2.5784} \quad \text{donc } k_2 = 0.0759 k_1$$

Exercices supplémentaires

Exercice 1

On étudie la réaction $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$.

Pour cela, on réalise deux solutions aqueuses contenant chacune un mélange équimolaire** d'acétate de méthyle et de soude, on les laisse évoluer et on en prélève des échantillons de 10 mL qu'on dose à un instant t par un volume v d'un acide fort de concentration 0,01 mol/L. On a mesuré :

	t (en s)	0	1250	2500
Expérience (a)	v (en mL)	10	6.7	5
Expérience (a)	v (en mL)	20	10	6.7

Déterminer la concentration en soude et en acétate de méthyle dans chacune des expériences et à chacun des instants considérés.

- Vérifier que la concentration de $[\text{OH}^-]$ en fonction du temps t dans chacune des expériences obéit à une équation différentielle du type $-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k [\text{OH}^-]^\alpha$ déterminer k et α . Les deux expériences donnent-elles le même résultat ?
- Quel est la relation entre l'ordre ainsi déterminé et les ordres de la réaction par rapport à chacun des réactifs ?

** Un mélange équimolaire : C'est un mélange dans lequel les substances mélangées sont en quantités molaire égales.

Exercice 2

La réaction de dissociation isotherme en phase gazeuse de NH_3 en N_2 et H_2 est suivie par la mesure du temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) pour des pressions initiales variables (P_0). On obtient les résultats suivants :

P_0 en (mm Hg)	280	140	70
$t_{1/2}$ en (min)	8.0	4.0	2.0

1. Écrire l'équation de dissociation de L'ammoniac.
2. Déterminer l'ordre et la constante de vitesse apparente. (*On supposera que les gaz se comportent comme des gaz parfaites***).

***Un gaz est parfait lorsque ses molécules n'interagissent pas entre elles, en dehors des chocs survenant lorsqu'elles se rencontrent. Par ailleurs, la taille des molécules doit également être considérée comme négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne.....Amedeo Avogadro.*

Exercice 3

On étudie à 500°C à volume constante la réaction, en phase gazeuse, du 1^{er} ordre :
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3$. On introduit de l'éthylamine dans un récipient vide d'air à 500°C sous une pression initiale égale à $7.3 \cdot 10^3$ Pa. Au bout de 4 min la pression totale est de $9.6 \cdot 10^3$ Pa. Calculer :

1. Le temps de demi-réaction.
2. La pression totale dans le récipient après 10 min.

Exercice 4

La constante de vitesse d'une réaction : vaut $K_1 = 10^{-3}\text{s}^{-1}$ à $T_1 = 27^\circ\text{C}$ et $K_2 = 3 \cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ à $T_2 = 47^\circ\text{C}$. Calculer son énergie d'activation. $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Exercice 5

La réaction d'hydrolyse du saccharose à 25°C en milieu acide est d'ordre 1 par rapport au saccharose. La constante de vitesse de la réaction est de $3.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Combien de temps prendra l'hydrolyse de 50% de la quantité de saccharose?

Exercice 6

On considère la réaction : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$ à 48°C . On observe que la moitié du réactif est décomposé en 16.4 min. Quelle que soit la concentration initiale en réactif. Quel est l'ordre de cette réaction? Quelle est la valeur de sa constante de vitesse ?
 Au bout de combien de temps la concentration du réactif est-elle réduite à 30 % ?

Exercice 7

Soit la réaction : $\text{HCOOH}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$. Trouver l'énergie d'activation de cette réaction à l'aide des données suivantes :

Température (K)	800	825	850	875	900	925
k (s^{-1})$\times 10^{-4}$	2.7	4.9	8.6	14.3	23.4	37.2

Exercice 8

Soit la réaction : $2\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Temps (s)	0	20	40	60	80	100	120
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)	0.1000	0.0931	0.0862	0.0792	0.0723	0.0654	0.0585

Partie 02: Thermodynamique Chimie

Chapitre I

Notions fondamentales de la thermodynamique

Les problèmes qui intéressent les chimistes concernant la transformation de la matière qui est liée à la consommation ou à la production de l'énergie. Pour comprendre les relations qui existent entre matière et énergie, il est naturel de se tourner vers la thermodynamique qui est devenue la science des transformations de l'énergie et de la matière.

La thermodynamique tente de prévoir la transformation de la matière dans des conditions données: peut-elle évoluer spontanément? Jusqu'où la transformation peut-elle se faire ?

Pour pouvoir répondre à ces questions la thermodynamique s'appuie avant tout sur la description rigoureuse de la réalité observable, c'est-à-dire de l'état de la matière en fonction d'un certain nombre de paramètres physiques caractéristiques, elle étudie les transformations de la matière (physiques chimiques ou biochimiques) du point de vue des variations et des échanges de matières qui les accompagnent.

L'esprit de la thermodynamique est en particulier. C'est pourquoi, avant d'entrer directement dans le vif du sujet, nous présenterons son langage et ses modes de raisonnement en donnant les définitions et les notions propres à la thermodynamique.

Chapitre I : Notions fondamentales de la thermodynamique

I. 1. Introduction générale

La thermodynamique est une science qui naît à la fin du **17^{ème} siècle**. L'essentiel à l'époque était de construire des machines indispensables à l'industrie naissante.

On rapporte que **Denis PAPIN** (Physicien français, **1647-1714**) a eu l'idée de construire une machine utilisant de la vapeur d'eau en regardant l'eau bouillir dans un récipient. En voyant la vapeur soulevant le couvercle, il a constaté qu'elle pourrait donc aussi repousser un piston et ainsi fournir du travail.

La motivation initiale était donc de répondre à un besoin industriel essentiel à l'époque : trouver les conditions optimales pour **transformer** la **chaleur** en **travail**. On trouve dans cette phrase les trois (03) mots fondateurs de la thermodynamique. Ce non (thermodynamique) vient du grec signifiant respectivement **chaleur** et **force**. On peut décrire la thermodynamique de deux (02) manières ou selon deux (02) aspects différents :

1. **L'aspect macroscopique** : on s'intéresse aux propriétés de la matière de la manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques (P, V, T, m, ...).

2. **L'aspect microscopique** : on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes (P_i, V_i, E_i, \dots). Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux aspects, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou statique.

a. Thermodynamique classique

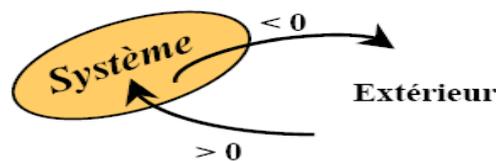
Elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations).

b. Thermodynamique statique

Elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques (P, T) et des notions de chaleurs, de travail et de l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire. Ainsi on distingue les notions de température, de pression et de chaleur.

I.1.1. Notion d'un Système et le milieu extérieur

En thermodynamique, l'objet à étudier est appelé un **système** et l'**environnement** entouré par ce système est dite **milieu extérieur** (système **extérieur**), avec qui il s'échange de la matière ou de l'énergie pendant sa **transformation**. L'ensemble du système et son environnement forment ce qu'on appelle l'**univers**.



$$\text{Système} + \text{milieu (extérieur)} = \text{Univers}$$

Exemple : L'étude de la fusion d'un solide :

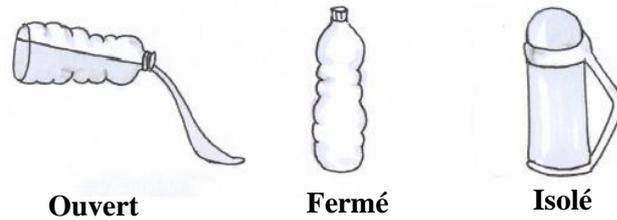
- ✓ Le système est constitué par l'échantillon de matière soumis à l'observation (solide, puis formé d'un mélange d'un liquide/solide et enfin totalement solide).
- ✓ Le bécher contenant l'échantillon fait partie du système.
- ✓ Le reste (four, Thermostat, atmosphère....) constitue l'environnement ou bien le milieu extérieur.

I.1.2. Echange de la Matière et de l'énergie

Le système et son environnement peuvent s'échanger de la matière ainsi que de l'énergie sous forme de chaleur de travail mécanique, électrique (électrochimie), de rayonnement (photochimie).

1.1.2. Différents types de systèmes

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie. Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l'extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu'il cède à l'extérieur est compté négativement.



Systèmes thermodynamiques

Ces considérations permettent de définir les trois types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique (**tableau I.1**).

Tableau 1.1. Différents types de systèmes thermodynamiques

Nature du système	Fermé	Ouvert	Isolé
Échange de matière	Non	Oui	Non
Échange d'énergie	Oui	Oui	Non
Exemple	Piles électriques	Être vivant	Calorimètre

Note : Un système fermé qui n'échange pas d'énergie est appelé système isolé. De par sa définition même, l'univers thermodynamique est isolé.

I.1.2.a. Système Ouvert

Il peut échanger avec son milieu extérieur de la matière et de l'énergie. *Exemple* Un feu de bois.

I.1.2.b. Système Fermé

N'échange pas de la matière avec son milieu extérieur mais il peut échanger de l'énergie.

Exemple

Le circuit d'un fluide d'un réfrigérateur, (*Chauffage*).

I.1.2.c. Système Isolé

Il n'échange avec son milieu externe ni de la matière ni de l'énergie.

Exemple

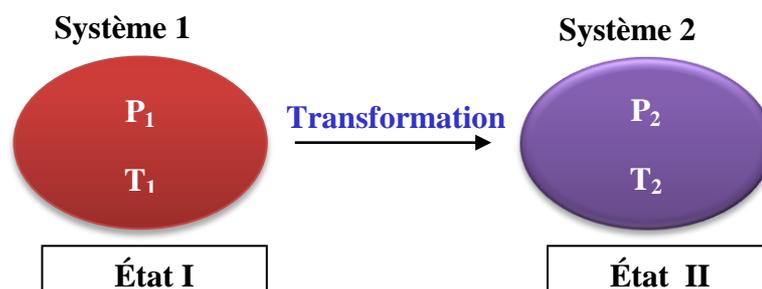
Un réacteur clos, de volume invariable et isolé thermiquement.

Il est impossible de réaliser un système isolé en pratique.

Question : Voici quelques exemples d'un système : arbre, une voiture, un récepteur de télévision, une marmite sous pression.

I.1.3. Transformation d'un système

Lorsqu'un système se transforme, les grandeurs qui caractérisent son état d'équilibre varient du fait de la transformation : on dit que le système passe d'un état initial à un autre dit final.



I.1.3.a. Transformation physique, transformation chimique

Certains transformations ne modifient que les variables d'état du système ou encore l'état de système sans modifier sa composition, on parle d'une **transformation physique**. D'autres transformations modifient la composition chimique du système. Ce sont des **transformations chimiques**. Pour l'étudier on est alors amené à modéliser cette transformation en écrivant un bilan stœchiométrique décrivant une réaction chimique. **Exemple** : Fusion de la glace en eau liquide (*trans* physique), décomposition de l'eau en H₂ et O₂ (*trans* chimique).

I.1.3.b. Transformation adiabatique, isotherme, isobare et isochore

Si une transformation est réalisée de telle sorte que le système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu externe, cette transformation est dite **adiabatique**.

La chaleur qu'elle produit, ou absorbé, ne peut alors être cédée ou emprunter qu'au système lui-même, dont la **température varie nécessairement**.

Si un système se transforme sans modification d'un variables d'état du système : on parle alors de transformation **isotherme** ($T = \text{constante}$), **isobare** ($P = \text{constante}$) et **isochore** ($V = \text{constante}$).

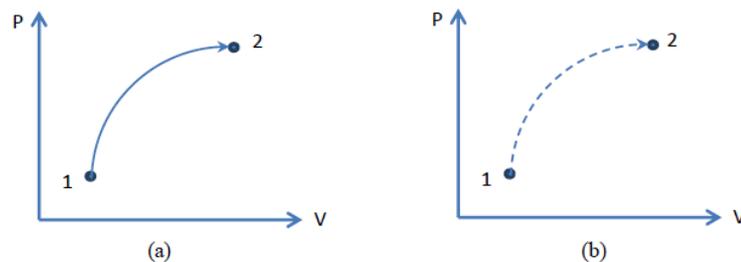
- ✚ Transformation **isobare** ($P = c^{te}$) : la pression du système reste constante lors de la transformation.
- ✚ Transformation **isochore** ($V = c^{te}$) : le volume du système reste constant lors de la transformation.
- ✚ Transformation **isotherme** ($T = c^{te}$) : la température du système reste constante lors de la transformation.
- ✚ Transformation **adiabatique** ou ($Q = 0$) : aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur : la transformation est très rapide et/ou calorifugée

I.1.3.c. Transformations

I.1.3.c.1. Transformations réversibles ou (*idéales*) : Ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.

I.1.3.c.2. Transformations irréversibles (*réelles*) : Ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.

La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.



Transformations: (a) irréversible et (b) réversible

I.1.4. Gaz Parfait

Le **gaz parfait** est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle a été développé du milieu du XVII^e siècle au milieu du XVIII^e siècle et formalisé au XIX^e siècle. Il est fondé sur l'observation expérimentale que tous les gaz tendent vers ce comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz, ce qu'exprime la loi d'Avogadro, énoncée en 1811 : la relation entre la pression, le volume et la température est, dans ces conditions, indépendante de la nature du gaz. Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les molécules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse négliger les interactions électrostatiques qui dépendent, elles, de la nature du gaz (*molécules plus ou moins polaires*).

De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait dans les conditions normales. C'est le cas des gaz principaux de l'air, le diazote et le dioxygène. On appelle un gaz parfait un gaz hypothétique qui a pour équation d'état la relation :

Où :

P: est la pression du gaz exprimée en Pascal (atm);

V: est le volume occupé par le gaz exprimé en mètre cube (l);

T: la température thermodynamique exprimée en Kelvin (K); 0°C correspond à 273,15K;

n: est le nombre de moles du gaz;

R: est la constante des gaz parfaits, exprimée en joules par degré et par mole ($R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Unités

La majorité des unités en Système international [S. I] utilisés dans ce cours sont les suivants :

- Temps : en secondes [s] ;
- Température : en degré Kelvin [K] ;
- Pression : en Pascal [Pa] ou $[\text{N/m}^2]$;
- $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr} = 76 \text{ cmHg}$;
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ Torr}$;
- Énergie: en Joule [J] ;
- 1 calorie = 4,184 Joules ;
- Puissance : en Watt [W] et $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$.

I.1.4.1. Description d'un gaz parfait

Sur les plans macroscopiques, on appelle gaz parfait tout gaz vérifiant simultanément :

I.1.4.1.a. Loi de Boyle-Mariotte

À température constante, le produit de la pression p par le volume V : pV est considéré comme constant lorsque la pression est faible ;

I.1.4.1.c. Loi De Charles

Est une des lois de la thermodynamique. Elle relie la pression et la température d'un gaz tenu dans un volume constant, $V = c^{\text{te}}$.

I.1.4.1.d. Loi de Gay-Lussac

À volume constant, la pression est proportionnelle à la température ;

I.1.4.1.e. Loi de Dalton

La pression totale exercée par un mélange de gaz est égal à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul. Sur le plan microscopique, la théorie cinétique des gaz permet de retrouver ce comportement de gaz parfait : un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles en dehors des chocs et dont la taille est négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. L'énergie du gaz parfait est donc la somme de l'énergie cinétique du centre de masse des molécules et de l'énergie interne de chaque molécule (rotation, oscillation). Lorsque ces deux énergies sont proportionnelles, on a le Gaz parfait de Laplace.

I.1.5. Etat d'un système

L'état d'un système est déterminé par des variables qui le caractérisent à chaque instant.

Exemple : la pression P , la température T et le volume V sont des variables d'état.

I.1.5.1. Etat d'équilibre

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

I.1.5.1.1. Variables d'état

I.1.5.1.2. Définition d'une variable d'état

Elles permettent de définir l'état d'un système à l'échelle macroscopique :

- ✓ La pression P en Pa ;
- ✓ La température T en K ;

- ✓ Le volume V en m^3 ;
- ✓ La masse m en g.

De nombreuses variables sont reliées entre elles ce qui induit de nouvelles variables d'état telle que le nombre de mole n , la concentration, la fraction molaire, la densité... etc.

I.1.5.1.3.a. Première loi de Joule

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U = f(T)$ (1^{er} Principe : $dU = \delta W +$

$$\delta Q) \Rightarrow \delta W = -PdV$$

$$\delta Q = mC_v dT + PdV$$

$$\Delta U = m C_v \Delta T \text{ avec } C_v = c^{ste}$$

U est donc fonction uniquement de T : $U = f(T)$

Si la transformation est **isochore** : $dV = 0 \Rightarrow$ La variation de l'énergie interne est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à volume constant. $\Delta U = Q_v$

I.1.5.1.3.b. Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. $dU = \delta Q + \delta W$ et ($\delta W = -PdV$)

$$dU = m C_p dT + h dP - PdV$$

On montre que pour un gaz parfait : $h = -V$

$$dU = m C_p dT - V dP - PdV$$

$$= m C_p dT - d(PV)$$

$dU + d(PV) = m C_p dT \Rightarrow$ **La fonction $U + PV$ est appelée enthalpie H est ($H = U + PV$)**

L'enthalpie H est donc fonction uniquement de la température : $H = f(T)$

Si la transformation est isobare : $dP = 0 \Rightarrow$ La variation d'enthalpie est égale à la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à pression constante : $\Delta H = Q_p$

I.1.5.2. Variables extensives et intensives

Une **variable extensive** est une variable qui est proportionnelle à la quantité de matière du nombre de moles : masse, nombre de mole, volume, l'entropie, l'enthalpie inversement. Une **variable intensive** ne dépend pas de la quantité de matière du système : température, pression, potentiel redox, masse volumique, indice de réfraction...etc.

I.1.5.3. Fonctions d'état

Ce sont des fonctions qui ont pour variables des variables d'état. Elles ont la particularité de ne dépendre uniquement de l'état initial et de l'état final quel que soit le chemin utilisé. Elles sont extensives. Parmi les fonctions d'état l'on a l'enthalpie H , l'énergie interne U , l'entropie S , l'enthalpie libre G , le travail W .

I.1.5.4. Équation d'état.

Les variables d'état qui caractérisent un système ne sont pas toutes indépendantes. On appelle **équation d'état** la relation qui les lie entre elles : pour un gaz : $f(p, V, N, T) = 0$; pour un fil : $g(F, L, T) = 0$ où L est la longueur du fil, et F , la force extérieure appliquée.

Note : Les équations d'état *ne sont pas déduites des principes de la thermodynamique*: elles sont soit tirées de l'expérience, soit "importées" d'autres domaines de la physique/chimie.

I.1.5.5. Phase

Domaine de l'espace où les variables intensives ont une valeur constante. Deux phases différentes sont séparées par une interface, où les valeurs de certaines variables d'état changent brusquement. Équilibre de phases: distribution d'un ou plusieurs constituants entre deux phases distinctes. Quand on considère une

réaction chimique, il est très important de savoir dans quelle(s) phase(s) elle se déroule (gaz, solution aqueuse...etc.) et de l'indiquer pour chaque réactif.

I.1.5.6. Variables de composition

Les N_i , nombres de particules de l'espèce chimique i , ou les n_i , nombres de moles de l'espèce i , sont les variables de composition du système ($N_i = N_A n_i$, où N_A est le nombre d'Avogadro). La composition peut varier :

- Si le système est ouvert (*transport de matière*) ;
- Ou si une réaction chimique se déroule (*certaines espèces chimiques disparaissent pour se transformer en d'autres*).

Exercice d'application

Sachant qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 l dans les conditions normales ($T = 0\text{ °C}$ et $P = 1\text{ atm}$), calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R :

- 1) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (l) ;
- 2) Lorsque la pression est mesurée en (cm Hg) et le volume en (l) ;
- 3) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (cm^3) ;
- 4) Lorsque la pression est mesurée en (dyne/cm^2) et le volume en (cm^3) ;
- 5) En système international.

Correction

- 1) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (l) : $R = 0.082\text{ atm}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 2) La pression est mesurée en (cm Hg) et le volume en (l) : $R = 62.31\text{ cm}\cdot\text{Hg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 3) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (cm^3) : $R = 82.00\text{ atm}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 4) La pression est mesurée en (dyne/cm^2) et le volume en (cm^3) : $R = 8.314\cdot 10^7\text{ dyn}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 5) En système international :

$R = 8.314\cdot 10^7\text{ erg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1 dyn. cm = erg) ;

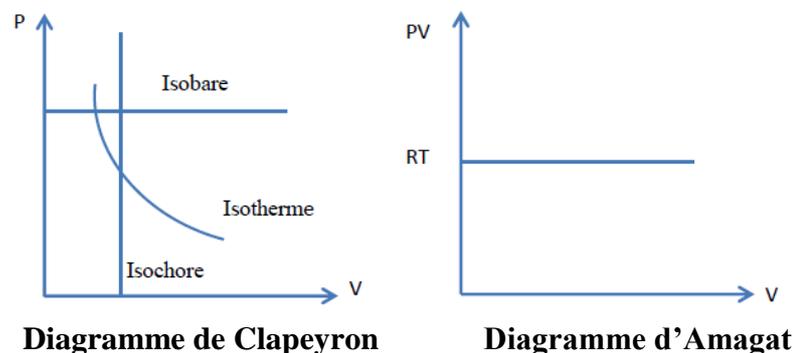
$R = 8.314\text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1J = 10^7 erg) et (J = Pa.m³) ;

$R = 1.92\text{ cal}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1} = 2\text{ cal}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1cal = 4.18J).

I. 2. 5. Représentations graphiques des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants : diagramme de Clapeyron (P,V) ou d'Amagat (PV, P), les diagrammes isentropiques (T, S), le diagramme (H,S) et de Mollier (P, H).

Dans la figure ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé **Clapeyron** $P = f(V)$ et le diagramme d'Amagat $PV = f(P)$.



On distingue différents types de transformations ou évolutions suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Ces évolutions sont facilement représentées dans ces diagrammes par des droites verticales ou horizontales, à savoir :

- Une transformation isochore ($V = \text{constante}$) ;
- Une transformation isobare ($P = \text{constante}$) ;
- Une transformation isotherme ($T = \text{constante}$) :

- Une transformation isentropique (adiabatique) ($S = \text{constante}$) ou ($Q = \text{constante}$).

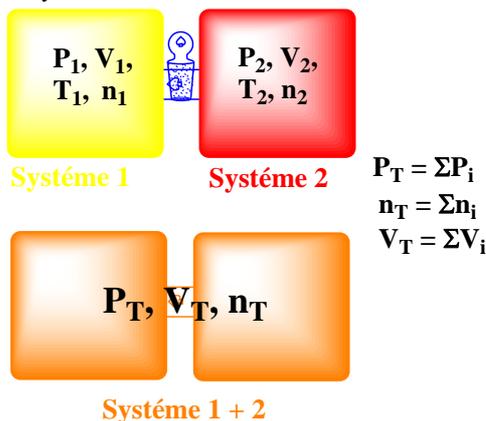
I. 2. 5. 1. Mélange gazeux idéal, pression partielle

Considérons un mélange gazeux constitué d'espèces chimiques gazeuses différentes à la température T , occupant un volume total V_T , sous une pression totale P_T . Le mélange est dit idéal si chaque espèce se comporte comme un gaz parfait seul dans le mélange, c à d il n'y pas d'interactions entre les différents gaz qui constituent la mélange. Dans ce cas, on considère que les gaz sont identiques et forment un seul gaz parfait; l'équation d'état d'un gaz parfait peut être appliquée et on aura :

$$P_T V_T = n_T RT$$

Chaque gaz crée une pression partielle notée P_i tel que : $P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$

$$P_T = \sum P_i \dots \dots \dots \text{Loi de Dalton}$$



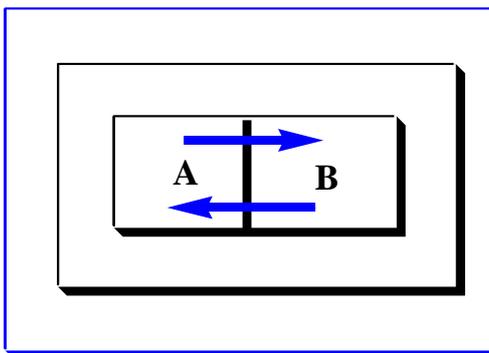
Par définition, la pression partielle d'un gaz dans un mélange idéal est la pression qui existerait si ce gaz occupait seul le même volume que le mélange. En appliquant la loi des gaz parfaits sur les espèces gazeuses, on aura : $P_i V_T = n_i RT$

✚ P_i est proportionnelle à la quantité de la matière (variable extensive), on démontre que

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P_T \quad \text{ou} \quad P_i = x_i P_T \quad (x_i = \text{fraction molaire})$$

I. 2. 6. Principe zéro (équilibre thermique)

Soit deux systèmes **A** et **B** séparés par une paroi diathermique. L'ensemble **A+B** étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes: on dit qu'ils sont en *équilibre thermique*.

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé *température*. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit : « Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux ».

Exercices

1. Quelle est la différence entre les notions de température et de chaleur, expliqué ;
2. Exprimer la température de 40 °C en degrés Fahrenheit et Kelvin ;
3. Exprimer la kcal/h en Watt et inversement ;
4. À partir de la relation de définition de la température :
 - a) vérifier par l'équation aux dimensions la cohérence des unités, sachant que la constante de Boltzmann s'exprime en : $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K] ;
 - b) évaluer la vitesse des molécules des gaz diatomiques et monoatomiques suivants (azote et hélium) de masses molaires respectives : $M_N = 14$ g et $M_{He} = 2$ g ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$ molécules par mole de gaz) ;
 - c) A partir de ces valeurs, que peut-on en déduire sur la capacité des différents gaz à diffuser ;
 - d) Expliquer pourquoi un ballon rempli d'hélium reste au départ au plafond dans un appartement, mais qu'après un jour il retombe au niveau du sol ;
5. On définit l'enthalpie H d'un système par $H = U + pV$, où U est l'énergie interne exprimée en joule.
 - a. Montrer que l'enthalpie H est aussi une énergie.
 - b. Différencier l'enthalpie H
 - c. Exprimer alors cette différentielle dH, sachant que $dU = dQ - pdV$
 - d. Donner l'expression de dH à $p = \text{cste}$. Conclusion
 - e. Exprimer dU à $V = \text{cste}$. Conclusion
6. Dans un cylindre de $V = 1 \text{ m}^3$, muni d'un piston mobile, se trouve 2 kg d'air à la température de 20°C
 - a. Calculer le volume massique et la masse volumique (densité)Le volume reste fixé à $V = 1 \text{ m}^3$, mais par influence extérieure la température monte à 100°C
 - b. Evaluer le volume massique et la masse volumique
 - c. Quelle grandeur change alors. Expliquer
7. Un manomètre métallique à spirale indique une pression de 5,8 bar. La pression atmosphérique mesurée par un baromètre est de 752 mmHg ou torr. Quelle est la pression absolue en bar.

Chapitre II

Échanges d'énergie :

Travail, Chaleur & Énergie interne

1^{er} principe en thermodynamique



Chapitre I : 1^{er} Principe en Thermodynamique

II. Échanges d'énergie : Travail, Chaleur, Énergie Interne

II.1. Introduction

Le but de la thermodynamique est d'étudier les propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état change par gain ou perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

Chaque système a un certain contenu en énergie sous diverses formes, telles :

- l'énergie mécanique (*cinétique ou potentielle*) ;
- l'énergie chimique dégagée sous forme de chaleur lors des réactions chimiques ;
- l'énergie nucléaire ($E = mc^2$) résultant d'une variation de la masse du noyau.

Dans la pratique, les énergies nucléaire et chimique n'interviennent pas, car la masse du système ne varie pas dans les transformations courantes.

II.1.1. Expression dans le cas d'un système quelconque

La variation de l'énergie d'un système qui subit une transformation peut s'exprimer selon la relation suivante : $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$

- ΔE est la variation totale d'énergie du système ;
- ΔU est la variation de l'énergie interne du système ; c'est-à-dire son énergie propre correspondant aux énergies cinétiques et potentielles microscopiques, des particules qui le constituent ;
- ΔE_c est la variation de l'énergie cinétique à l'échelle macroscopique (*mouvement du système dans un référentiel donné*) ;
- ΔE_p est la variation de l'énergie potentielle à l'échelle macroscopique, du système en interaction avec des champs gravitationnels ou électro-magnétiques ;
- W est la partie de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur. Le travail n'est pas une fonction d'état mais un mode de transfert ordonné d'énergie entre le milieu extérieur et le système ;
- Q est la quantité d'énergie mise en jeu sous forme de chaleur. Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique : conduction thermique, convection, rayonnement. La chaleur n'est pas non plus une fonction d'état mais un mode de transfert d'énergie microscopique désordonné. C'est en quelque sorte un transfert d'agitation thermique entre le système et le milieu extérieur, qui est par nature désordonné.

« En clair, pour que l'énergie d'un système varie, il faut qu'il y ait un échange d'énergie entre celui-ci et le milieu extérieur, que ce soit sous la forme de travail, de chaleur, ou des deux à la fois ».

Lorsque les systèmes sont au repos à l'échelle macroscopique, ce qui est en général le cas pour les transformations thermodynamiques affectant des systèmes physico-chimiques, les énergies cinétique E_c et potentielle E_p restent constantes et seule l'énergie interne U du système varie (*par exemple : un réacteur chimique, un calorimètre...*).

II.1.2. Premier principe s'écrit alors

$$\Delta U = W + Q$$

Il existe plusieurs sortes de transfert ordonné d'énergie : travail des forces de pression, W_{fp} ; travail électrique fourni lors d'une réaction électrochimique de pile ou par rayonnement, W' .

Le travail induit par les forces de pression correspond à la forme de travail la plus courante rencontrée en thermodynamique classique, il s'exprime sous la forme différentielle suivante :

$$\delta W_{fp} = - p_{ext} dV$$

Le signe (-) tient compte du fait que lors d'une détente il y a augmentation de volume ($dV > 0$) et le système fournit dans ce cas, du travail au milieu extérieur ; travail compté négativement d'après la règle des signes.

p_{ext} étant la pression du milieu extérieur,

dV étant une variation infinitésimale de volume du système qui correspond sur un plan mathématique à la différentielle du volume.

Expression différentielle du premier principe : $dU = \delta Q - pdV + \delta W$

Remarque

Les expressions ΔW et ΔQ employées pour exprimer les formes différentielles du travail et de la chaleur, signifient que ces grandeurs ne sont pas des fonctions d'état et donc que leur différentielle n'est pas exacte.

Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangé avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail, Donc il est possible e l'écrire sous la forme :

dU : Est l'énergie interne du system

$$dU = dQ + dW$$

dQ : La quantité de chaleur échangé.

dW : Le travail échangé.

« Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive et conservative: l'énergie interne, notée U ».

II.1.2.1.Énergie interne ΔU

Chaque système dans un état d'équilibre possède une énergie dite énergie interne U . Cette énergie se manifeste lors d'une transformation quelconque.

Exemple Un ressort à l'état d'équilibre.

Convention du signe

La variation d'énergie du système liée à sa transformation est comptée algébriquement selon le sens dans lequel se fait l'échange d'énergie.

✚ Énergie reçu par le système est compté positive et il sera le même pour le travail et la quantité de chaleur.

$$dU = dQ + dW$$

✚ Énergie fourni par le système est compté négative $dU = dQ + dW$

II.1.2.1.1.Propriétés de l'énergie interne

À l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

✓ C'est une énergie exprimée en $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$, Joule [J] ou en [cal] ;

✓ Elle a une valeur bien définie ;

✓ C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

II.1.2.1.1.a.Chaleur

Une autre manière de faire subir une transformation à un corps : on le chauffe.

1 calorie (cal) : quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1g d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C (*sous pression atmosphérique*). Les expériences de Joule ont prouvé l'équivalence mécanique de la chaleur qui s'interprète comme une énergie sous forme d'agitation désordonnée. **1 cal = 4,1855 J**. Au passage, il est parfois utile de savoir que la constante des gaz parfaits vaut approximativement

$$R = 1.998 \approx 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Un système qui reçoit de la chaleur peut réagir de plusieurs façons, sa température augmente ou son volume peut augmenter, et son état peut être aussi changé.

La chaleur reçu par un système peut donc provoquer une variation de la température du système dans ce cas on observe une relation de proportionnalité entre la chaleur est la variation de la température.

$$dQ = CdT$$

Avec C est la capacité calorifique du système exprimé en J.K^{-1} . Elle dépend aussi de la quantité de matière de système (masse m ou nombre de mole n). On peut la définir comme : C_m ou C_n .

Avec $C = m C_n$ et $C = n C_m$

$$dQ = n C_m dT = m C_n dT$$

Où :

m : La masse de la matière du système.

n : Le nombre de moles du système.

C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en $(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$ ou $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$. Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v).

Si le système est à l'état gazeux il faut préciser la façon dont la chaleur est reçue par le système:

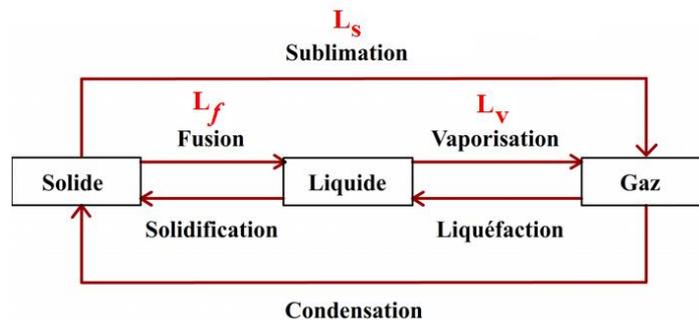
✓ $dQ_v = C_v dT$ si la chaleur est reçue à volume constant.

✓ $dQ_p = C_p dT$ si la chaleur est reçue à pression constante.

C_v , C_p sont les capacités calorifiques à volume et à pression constantes respectivement (dans le cas des phases condensées ou liquides $C_p = C_v = C$).

II.1.2.1.1.b. Chaleur latente de changement de phase

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique. Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_s , L_v et L_f). Où L_s , L_v ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.



Différents types de transformations d'états physiques de matière

Exemple : Fusion de la glace : $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

$$L_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, L_s = -334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

II.1.2.1.1.c. Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Le principe qui régit la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur: quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$).

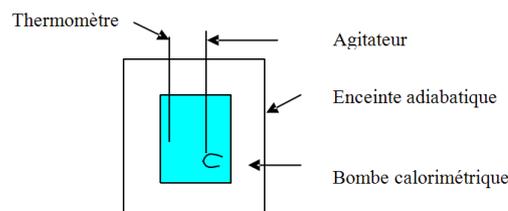
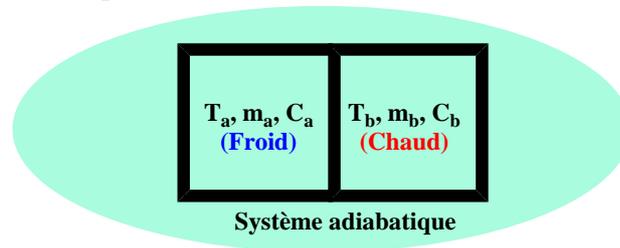


Schéma d'un calorimètre

Principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1. Par

contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur: à l'équilibre thermique, les deux corps sont alors la même température $T_m = T_{eq}$ (température d'équilibre du mélange). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes.

Exemple : Si le système est adiabatiquement isolé du milieu extérieur on aura :



Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur: $\Sigma Q = 0$

II.1.2.1.1.d. Loi des mélanges

Par contact ou mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique les deux corps ont alors même température et $T = T_m$ (température finale du mélange). La température du mélange T_m s'obtient à partir du bilan d'énergie des deux systèmes ou corps.

$Q_{am} + Q_{bm} = Q_p$ où, Q_p sont les pertes de chaleur du système non adiabate.

✚ Si le système est **adiabate** ($Q_p = 0$), alors on a :

$$m_a c_a (T_m - T_a) + m_b c_b (T_m - T_b) = 0.$$

$$t_M = \frac{m_a c_a t_a + m_b c_b t_b}{m_a c_a + m_b c_b}$$

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_a c_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b c_b \int_{T_b}^{T_m} dT = 0$$

$$\Rightarrow m_a c_a (T_m - T_a) + m_b c_b (T_m - T_b) = 0$$

$$\Rightarrow T_m = T_{eq} = \frac{m_a c_a T_a + m_b c_b T_b}{m_a c_a + m_b c_b}$$

Exemple 1

On mélange de l'eau à 20°C et de l'eau avec la même quantité à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{m_a c_a T_a + m_b c_b T_b}{m_a c_a + m_b c_b} = \frac{m c (T_a + T_b)}{2 m c}$$

$$T_m = \frac{T_a + T_b}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40^\circ C$$

Exemple 2

On mélange 20 g d'eau à 20°C et 40 g d'eau à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{(m_a T_a + m_b T_b)}{(m_a + m_b) C} = \frac{m_a T_a + m_b T_b}{m_a + m_b}$$

$$T_m = \frac{20 \cdot 20 + 40 \cdot 60}{20 + 40} = 44,66^\circ C$$

Exercices proposés

Nous possédons une masse $M_{ess} = 260g$ d'essence que l'on brûle pour échauffer une masse $M = 4 kg$ de glace initialement pris à $-20^\circ C$ sous une pression atmosphérique.

Quelle est la température finale de la vapeur obtenue ?

Données :

Chaleur latente de fusion de glace : $L_f = 352 \text{ kJ/kg}$.

Chaleur latente de vaporisation de l'eau : $L_v = 2256 \text{ kJ/kg}$.

Capacité calorifique massique de la glace : $C_{\text{glace}} = 2.10^3 \text{ J/kg.K}$.

Capacité calorifique massique de l'eau : $C_{\text{l'eau}} = 2.10^3 \text{ J/kg.K}$.

Capacité calorifique massique de la vapeur d'eau : $C_v = 2020 \text{ J/kg.K}$.

Capacité calorifique massique de l'essence : $L_{\text{ess}} = 48.10^3 \text{ J/kg.K}$.

Corrigés des exercices proposés

$$\Sigma Q = 0$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

Q_1 (quantité de chaleur apportée par l'essence) = Q_2 (quantité de chaleur nécessaire pour évaporer la glace)

$$Q_1 = M_{\text{ess}} \times L_{\text{ess}} = (260 \cdot 10^3 \times 48 \cdot 10^6) \text{ J}$$

$$Q_2 = m_g C_g (0 - (-20)) + m_g L_f + m_g L_l (100 - 0) + m_g L_v + m_g C_v (T - 100)$$

$$m_g C_v (T - 100) = M_{\text{ess}} \times L_{\text{ess}} - m_g C_g (0 - (-20)) + m_g L_f + m_g L_l (100 - 0) + m_g L_v$$

$$T = \frac{M_{\text{ess}} \times L_{\text{ess}} - m_g C_g (0 - (-20)) + m_g L_f + m_g L_l (100 - 0) + m_g L_v + 100 \cdot m_g C_v}{m_g C_v}$$

$$T = 127^\circ \text{C}$$

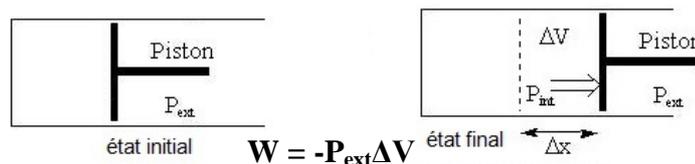
II.1.2.1.2. Travail

Travail est une **autre forme** de l'énergie (*énergie mécanique*) :

- ✓ C'est une énergie exprimée en [J] ou [cal] (*la calorie est plus grande que le joule : 1 cal = 4,18 J*);
- ✓ À l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon **ordonnée** (grâce au déplacement du piston qui imprime une certaine direction aux atomes) ;
- ✓ Ce n'est pas une fonction d'état .

On distingue entre travail volumétrique, travail technique et travail f_c frottement.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système **déformable** (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :



$$\text{Avec } \Delta V = V_f - V_i$$

Un travail résultant d'un déplacement de piston

Le déplacement du piston (*sous l'action des forces de pression*) produit du travail $W = F \cdot \Delta x$. si dans un premier temps on ne s'intéresse pas au signe : $|W| = F \cdot |\Delta x|$ soit $|W| = P \cdot S \cdot |\Delta x|$ soit

$$|W| = P \cdot |\Delta V|$$

on note que lorsque la variation de volume est positive, le travail est fourni au milieu extérieur (signe (-) pour W).

Avec une pression extérieure fixe P_{ext} , le piston s'étant déplacé de dx , alors les forces de pression ont fourni au système un travail $dW = P_{\text{ext}} dV$.

D'où le travail élémentaire est défini par la relation : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$.

Toujours prendre la convention : δW travail reçu par le système et $dV = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$

Pour une transformation finie d'un état A vers un état B cela donne $W = - \int_A^B P_{\text{ext}} \cdot dV$

Remarque

Il arrive très souvent que dans (1) et (2) on puisse faire $P_{ext} = P$ (par exemple réversible). Dans ce cas $(-W)$ représente l'aire sous la courbe $P(V)$ dans le diag. On distingue alors plusieurs cas :

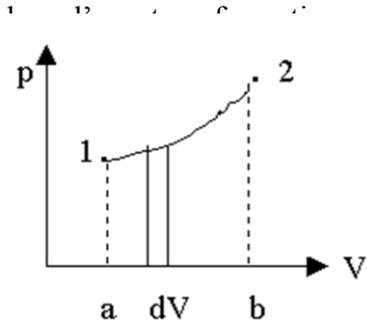
a) transformation isobare ($p = c^{te}$) alors, $W_{12} = -p \int_1^2 dV = -p_{ext}[V_2 - V_1]$

b) transformation isotherme ($T = c^{te}$) alors, $W_{12} = - \int_1^2 p dV$ or $pV = nRT$

d'où, $W_{12} = - \int_1^2 nRT dV/V = -nRT \int_1^2 dV/V$

$$W_{12} = nRT \ln V_1/V_2 = nRT \ln P_2/p_1$$

c) transformation isochore ($V = c^{te}$) alors, $dV = 0$ et le travail est nul, $W_{12} = 0$



II.1.2.1.3. Convention du signe d'énergie

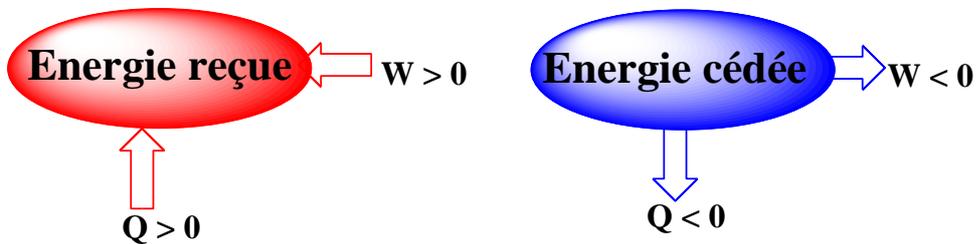
Les énergies (W, Q) reçues par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+) ;

Les énergies (W, Q) cédées par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).

✓ $W > 0$ si le système reçoit effectivement du travail de l'extérieur.

✓ $Q > 0$ si le transfert calorifique se fait de l'extérieur vers le système.

✓



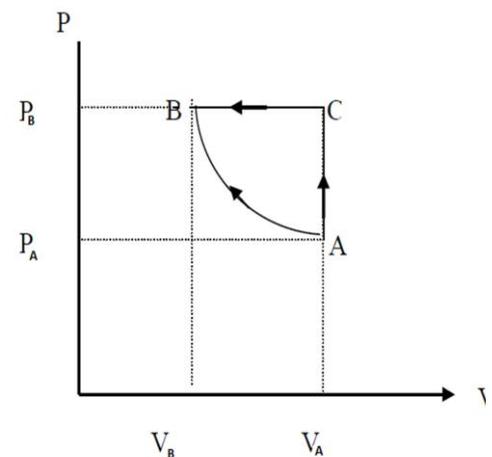
Exemple d'étude

Un système est formé d'un gramme d'air. On suppose que l'air est un gaz parfait. Nous envisageons deux chemins différents :

1. 1^{er} chemin : une transformation isotherme $A \rightarrow B$;
2. 2^{ème} chemin : une transformation isochore AC suivie d'une transformation isobare $C \rightarrow B$.

Montrons que ΔU ne dépend pas du chemin suivi, alors que W et Q en dépendent.

On donne : $T_A = 0^\circ C$; $P_A = 10 Pa$; $T_C = 320 K$; $M = 29g/mol$; $\gamma = 1.4$.

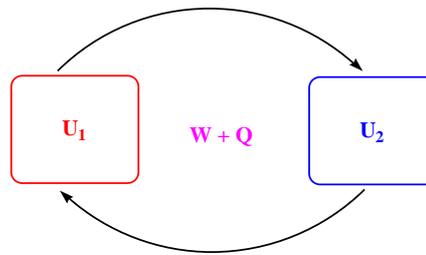


II.2. 1^{er} principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de *conservation d'énergie* stipule que :

- ✓ L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (*c'est-à-dire, ne se dégrade pas*) ;
- ✓ L'énergie du système est *seulement transformée* d'une forme d'énergie en une autre forme (*équivalence des formes d'énergie*) ;
- ✓ L'énergie d'un système *isolé* reste constante ($U = c^{te}$) ;
- ✓ L'énergie d'un système *non isolé* peut varier par suite d'échange d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2): on dit que le système a subi une transformation ;
- ✓ La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$;
- ✓ L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$



Variation de l'énergie interne du système

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = W + Q$$

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale): $dU = dW + dQ$

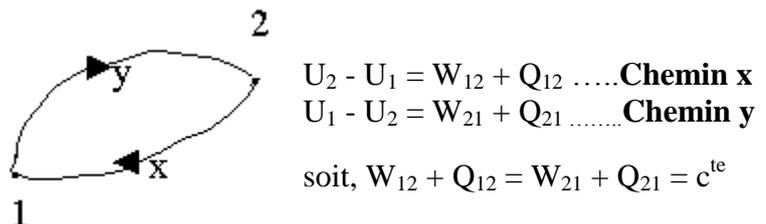
II. 2. 1. Enoncé du 1^{er} principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail (**W**) et de la chaleur (**Q**) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation (ΔU) de son énergie interne ;

- ✓ Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation ;
- ✓ Cette variation *ne dépend que* de l'état initial (1) et de l'état final (2) ;
- ✓ En d'autres termes, l'énergie interne est une *fonction d'état*, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation. Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite. »

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation, il y a **conservation de l'énergie**.



Variation de U au cours d'un cycle

On a ainsi démontré que la somme $W + Q$ égale à ΔU **ne dépend pas du chemin suivi** et donc la fonction U est une fonction d'état (alors que W et Q pris individuellement ne sont pas des fonctions d'état). Dans le cas des **systèmes thermodynamiques fermés**, il s'énonce de la manière suivante :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) ».

II.2.2. Enthalpie (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume.

L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive. L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques.

La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante:

$$H = U + PV$$

● C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal] ;

● C'est aussi une **fonction d'état**, comme l'énergie interne U.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale : $dU = dW + dQ$

Soit, $dU = dQ - pdV$ or, $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$ soit, $dH = dQ + VdP$

$\Delta H < 0$: La transformation est exothermique ;

$\Delta H > 0$: La transformation est endothermique ;

$\Delta H = 0$: La transformation est athermique.

Conséquences

❖ Pour une **transformation isochore** ($V = \text{cte}$) : $dU = dQ$ (car $dV = 0$)

d'où, $\Delta U = \Delta Q_v = mc_v \Delta T$ et $c_v = (dU/dT)_v$ (*Première loi de Joule*)

❖ Pour une **transformation isobare** ($P = \text{cte}$) : $dH = dQ$ (car $dP = 0$)

d'où, $\Delta H = \Delta Q_p = mc_{p\Delta} T$ et $c_p = (dH/dT)$ (*Deuxième loi de Joule*) ;

❖ pour les **transformations isochores**, on utilisera donc la **fonction énergie interne** soit $U = f(V, T)$ et les relations $\Delta U = mc_v \Delta T$ et $c_v = (dU/dT)_v$.

❖ pour les transformations **isobares**, on utilisera par contre la **fonction enthalpie**, soit $H = f(p, T)$ et les relations $\Delta H = mc_{p\Delta} T$ et $c_p = (dH/dT)$.

II.2.2.1. Relation entre ΔH et ΔU : (Relation entre Q_p et Q_v)

Soit un système se transformant d'un état initial (1) vers un état final (2) :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \text{ et } H = U + PV \text{ d'où :}$$

$$\Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

$$Q_p = Q_v + \Delta PV$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

✚ Si la transformation s'effectue sans variation de nombre de mole ($\Delta n = 0$) : $Q_p = Q_v$;

✚ La relation $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ est toujours applicable même si certains produits ou réactifs sont solides ou liquides ; représentant la variation du nombre de moles gazeux.

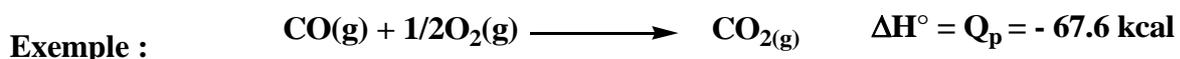
Dans le cas d'une transformation faisant intervenir une autre forme de travail ; exemple le travail mécanique d'une pile, si on opère à : $V = \text{constante}$: ΔU n'est plus égale à Q_v mais $\Delta U = Q_v + w'$.

✓ Pour $P = c^{\text{ste}}$

$$\Delta Q_p = Q_v + \Delta PV \Rightarrow \Delta Q_p = Q_v + P(V_2 - V_1)$$

✓ Pour $V = c^{\text{ste}}$

$$\Delta Q_p = Q_v + \Delta PV \Rightarrow \Delta Q_p = Q_v + V\Delta P$$



Calculons la chaleur de cette réaction à $V = c^{\text{ste}} \Rightarrow Q_v = \Delta U$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\text{Calcul } \Delta n \Rightarrow \Delta n_{(g)} = \sum n_f - \sum n_i$$

$$\Delta n_{(g)} = 1 - (1 + 1/2) = -1/2 \text{ mol}$$

$$Q_V = Q_p - \Delta nRT \Rightarrow Q_V = -67.6 - (0.5 \times 2.10^{-3} \cdot 298)$$

$$Q_V = -67.3 \text{ kcal}$$

II.2.3. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié. Son unité en système international est le (J/kg.K) si elle massique ou bien (J/mol.K) si elle est molaire.

a) Pour une transformation isochore ($V = c^{ste}$)

$$dU = dQ_V \quad (dV = 0, \text{ donc } dW = 0)$$

$$D'où : \Delta U = Q = m c_V \Delta T = Q_V$$

$$\text{Ce qui donne : } C_V = (dU/dT)_V$$

C_V : Capacité calorifique à volume constant.

b) Pour une transformation isobare ($P = cste$)

$$dH = dQ_p \quad (dP = 0)$$

$$D'où : \Delta U = Q = m C_p \Delta T = Q_p$$

$$\text{Ce qui donne : } C_p = (dH/dT)_p$$

C_p : Capacité calorifique à pression constante.

II.2.3.1. Formule de Robert Mayer

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

$$dH = n C_p dT \text{ et } dU = n C_V dT$$

$$PV = n RT \quad d(PV) = n R dT$$

$$n C_p dT = n C_V dT + n R dT$$

$$C_p - C_V = R$$

On aura la relation de Mayer $C_p - C_V = R$ (Relation de Robert Mayer)

Remarques

- ❖ Toutes ces équations sont valables pour les systèmes fermés ;
- ❖ $C_p = 5/2R$ et $C_V = 3/2R$ lorsqu'il s'agit d'un gaz monoatomique. $C_p = 7/2R$ et $C_V = 5/2R$ lorsqu'il s'agit d'un gaz diatomique ;
- ❖ Les gaz réels monoatomiques sont assimilables aux gaz parfaits.

Exercices proposés

Exercice 1

Dans un cylindre adiabatique de 500 l se trouve un gaz dont la pression est maintenue à 2 bar par un piston lesté d'une masse adéquate. On fournit à ce gaz un travail de frottement W_{f12} égal à 0,2 kWh, ceci entraîne une élévation de la température du système de 18°C à 600°C. La pression atmosphérique est de 0,98 bar.

- a. Évaluer le travail volumétrique du piston, expliquer son signe ;
- b. Comment varie l'énergie interne du système ;
- c. Quel est le travail de déplacement du piston contre l'atmosphère extérieure ;
- d. Quel est le travail utile du piston.

Exercice 2

À une enceinte adiabate remplie de gaz on prélève de façon réversible un travail volumétrique de 1,5 MJ.

- a. De quelle valeur diminue l'énergie interne du système ;
 b. Quel travail de frottement faudrait-il fournir à l'enceinte pour annuler cette variation de l'énergie interne.
1 kWh = 3,6 MJ = 860 kcal ; 1 kcal = 1,16 Wh

Exercice 3

Le cylindre de l'exercice 1 n'est plus adiabate et on fournit au gaz contenu dans ce cylindre un travail de frottement égal à 0,2 kWh. La moitié de ce travail de frottement sert à augmenter l'énergie interne de ce système avec pour résultat d'augmenter la température du gaz de 18° à 309 °C.

- a) Quel est alors le travail volumétrique échangé, expliquer son signe
 b) Évaluer la chaleur dissipée.

Exercice 4

Calculer la chaleur massique moyenne d'un corps dans l'intervalle de température $[T_1, T_2]$, sachant que la chaleur Q_{12} nécessaire pour élever la température de T_1 à T_2 est égale à la différence des quantités de chaleur Q_{02} et Q_{01} nécessaires pour faire passer la température de 0 à T degré.

Exercice 5

Dans une machine adiabate arrive 10 m^3 d'air à 5bar. Cet air effectue dans la machine un travail interne de 6,47 MJ et sort alors à 1bar et avec un volume de $31,5 \text{ m}^3$. On négligera la variation des énergies cinétique et potentielle de l'air dans la machine. Comment varient l'énergie interne et l'enthalpie de l'air pendant son écoulement

Exercice 6

Dans un compresseur à parois non adiabates, on comprime de l'air par apport de travail interne égal à 10 MJ. L'enthalpie de l'air ne change pendant ce processus de compression. Quelle quantité de chaleur est fournie ou cédée au système pendant cette compression

Exercice 7

On réchauffe 500 kg d'aluminium de 300°C à 500°C par apport de chaleur. Quelle quantité de chaleur faut-il fournir.

- a) On évaluera la chaleur massique moyenne de l'aluminium dans l'intervalle de température à partir des chaleurs massiques tabulées en $f(T)$
 b) Calculer $Q_{1 \rightarrow 2}$

Exercice 8

Dans un échangeur de chaleur on refroidit de l'air à pression constante de 100° à 20 °C. On néglige les pertes par frottement dans l'échangeur. La chaleur massique moyenne de l'air est 1,013 kJ/kg.K.

- a) Quelle est la chaleur retirée à l'air
 b) Comment varie l'enthalpie de l'air

Exercice 9

Une pièce d'acier de 120 kg de chaleur massique moyenne $C_a = 0,58 \text{ kJ/kg.K}$ est plongée dans un bain d'huile de 550 kg afin de la durcir : alors la température du bain d'huile passe de 22° à 65 °C. La chaleur massique moyenne de l'huile est $C_b = 1,7 \text{ KJ/kgK}$. On considère le système comme adiabate. Quelle est la température initiale de la pièce d'acier

Exercice 10

Un mélange (air-essence) subit une transformation de l'état (1) à l'état (2) suivant trois chemins différents (a, b et c) avec :

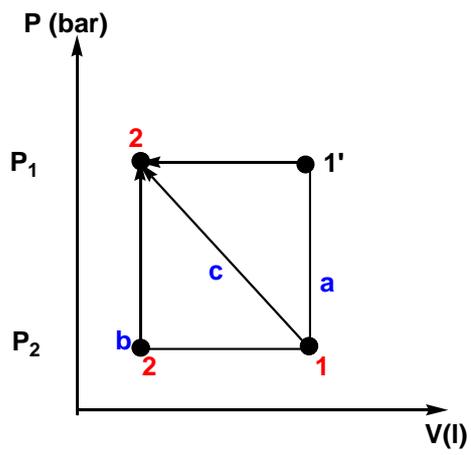
La 1^{ère} transformation est isochore puis isobare (**chemin a**), la 2^{ème} est isobare puis isochore (**chemin b**) et la 3^{ème} est telle que $PV = c^{ste}$ (**chemin c**).

État (1) : $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 3 \text{ l}$

État (2) : $P_2 = 3 \text{ bar}$; $V_2 = 1 \text{ l}$

1. Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.
2. Calculer entre l'état (1) et l'état (2).

3. Calculer le travail dans les trois cas et déduisez les chaleurs échangées; sont-elles reçues ou cédées par le système?



P = f(V): Diagramme de Clapeyron

Chapitre III

Thermochimie Application du 1^{er} principe à la chimie

« Application du premier principe de la thermodynamique à
la réaction chimique »

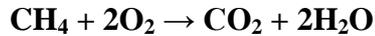
III.1. Application du premier principe à la réaction chimique

(Thermochimie)

III.1.1. Réaction chimique et énergie

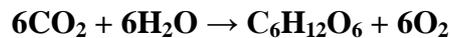
Toutes les réactions chimiques sont associées à un échange d'énergie. De l'énergie peut être dégagée lors de la réaction ou au contraire consommée.

Exemple : La réaction de combustion du méthane (CH_4) (gaz naturel), par exemple, dégage une quantité d'énergie équivalente à 890 kJ/mol de CH_4 consommée.



Cette énergie dégagée peut prendre la forme de **chaleur** mais aussi de **travail** (mécanique, électrique, rayonnement...).

Au contraire, une réaction telle que celle qui prend place durant la photosynthèse des algues et des plantes vertes consomme de l'énergie. L'eau y est oxydée en oxygène, tandis que le gaz carbonique est réduit en hydrates de carbone. Dans ce cas, cette énergie, représentant 522 kJ/mol de CO_2 consommée, est fournie aux réactifs (de manière très indirecte) sous forme de rayonnement (lumière). Cette réaction permet de stocker l'énergie lumineuse sous forme chimique. Les hydrates de carbone (sucres) sont en effet le carburant utilisé par la plupart des êtres vivants.



Une réaction chimique (comme tout autre processus) qui **dégage de l'énergie** est appelée **réaction exoénergétique**.

Une réaction qui **consomme de l'énergie** fournie aux réactifs sous quelque forme que ce soit est appelée **endoénergétique**.

III.1.1.1. Énergie interne U

L'énergie globale caractérisant l'état d'un système est appelée énergie interne et est notée **U**. L'énergie interne ne dépend que des conditions (température, pression, ...) caractérisant l'état actuel d'un système chimique. Elle ne dépend pas de l'histoire des transformations subies. On dit qu'elle est une fonction d'état du système.

Il est impossible de connaître la valeur absolue de **U** d'un système. On peut par contre déterminer une variation ΔU de l'énergie interne lors d'une transformation d'un état initial (i) à un état final (f) :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

On notera que, selon cette définition, $\Delta U > 0$ pour un processus **endoénergétique** (accroissement de l'énergie interne du système), alors que $\Delta U < 0$ pour un processus **exoénergétique** (abaissement de l'énergie interne par dégagement d'énergie).

Lorsqu'une transformation a lieu à volume constant (dans un récipient fermé), elle ne peut effectuer de travail de volume. En l'absence d'autres formes de travail échangé (électrique, par exemple) $d\mathbf{w} = \mathbf{0}$ et donc $d\mathbf{U} = \mathbf{Q}_v$. La variation de l'énergie interne devient égale à la chaleur échangée avec l'environnement. Q_v est appelée la chaleur de la transformation.

L'énergie calorifique échangée lors d'une réaction chimique effectuée à $V = C^{te}$, correspond à la chaleur de la réaction à $V = C^{te}$ donc $Q_v = \Delta U$

III.1.1.2. Enthalpie de réaction chimique H

Dans la majorité des cas toutefois, les transformations se déroulent à pression constante dans des récipients ouverts. Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. **La variation de l'énergie interne dU n'est plus égale à la seule chaleur.**

On définit une nouvelle **fonction d'état** du système appelée **enthalpie H** telle que: $\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{P.V}$

$$d\mathbf{H} = \mathbf{Q} + d\mathbf{w} + \mathbf{P.dV} + \mathbf{V.dP}$$

A $P = C^{te}$ donc $d\mathbf{P} = \mathbf{0}$. Si le seul travail fourni est celui de volume, on aura :

$$d\mathbf{w} = -\mathbf{P.dV} \text{ et } d\mathbf{H} = \mathbf{Q}_p \text{ (conditions isobares : } P = C^{te}\text{)}$$

L'énergie calorifique échangée lors d'une réaction chimique effectuée à $P = C^{te}$, correspond à la chaleur de la réaction à $P = C^{te}$ donc $Q_p = \Delta H_R$.

L'enthalpie d'un système est donc une mesure de l'énergie du système disponible sous forme de chaleur à pression constante. Un processus qui abaisse l'enthalpie d'un système sera appelé **exothermique** ($\Delta H < 0$). Au contraire, un processus qui aboutit à une augmentation de l'enthalpie du système sera appelé **endothermique** ($\Delta H > 0$).

III.1.1.3. Capacité calorifique

La capacité calorifique spécifique C_p à pression constante d'une substance est la quantité de chaleur requise pour élever la température de 1 Kelvin (ou 1°C) par gramme de substance (ou par mole, si C_p est exprimée en unités molaires) : $C_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$

Lorsque la capacité calorifique d'une substance est connue, la chaleur dégagée ou au contraire consommée par une transformation de cette substance peut être simplement estimée par une mesure des températures initiale et finale du système soigneusement isolé thermiquement (conditions adiabatiques): $Q = m \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = m \cdot C_p \cdot \Delta T$

Où m est la masse de substance et T_i et T_f les températures avant et après la transformation, respectivement. Ou bien molaire n de substance et T_i et T_f les températures avant et après la transformation, respectivement.

$$Q = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Composé	Air	Eau (s)	Eau (l)	Eau (g)	Éthanol	Granit	Cuivre
C_p [J·K ⁻¹ ·g ⁻¹]	1.01	2.03	4.18	2.01	2.42	0.80	0.38

Quelques exemples des capacités calorifiques

III.1.1.4. Enthalpie de vaporisation

L'élévation de la température d'un liquide jusqu'à sa température d'ébullition ne suffit pas pour impliquer sa vaporisation. À cette température, il faut en effet encore fournir de l'énergie au liquide pour vaincre les forces d'attraction intermoléculaires et libérer les molécules sous forme gazeuse.

La vaporisation est une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole d'une substance entre l'état vapeur et l'état liquide est appelée **enthalpie de vaporisation** ΔH_{vap} .

$$\Delta H_{vap} = H_{(vapeur)} - H_{(liquide)} > 0$$

Dans des **conditions standard**, soit à une pression $P = 1$ atm et pour la substance pure, on parlera d'une **enthalpie standard** de vaporisation, notée ΔH_{vap}° .

III.1.1.5. Fusion et sublimation

La fusion est également une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole de molécules entre l'état liquide et l'état solide d'une substance est appelée **enthalpie de fusion** ΔH_{fus} (ΔH_{fus}° dans les conditions standards).

$$\Delta H_{fus} = H_{(liquide)} - H_{(solide)} > 0$$

La transformation inverse à la **fusion**, soit la **congélation**, sera caractérisée par une enthalpie

$$\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus}$$

Cette relation provient du fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Une fusion suivie d'une congélation ramène le système dans le même état et le changement d'enthalpie global :

$$\Delta H = \Delta H_{fus} + \Delta H_{cong} = 0$$

Un solide fond à sa température de fusion lorsqu'on lui fournit de surcroît suffisamment d'énergie pour provoquer une violente vibration des molécules (ou des atomes) qui aboutit finalement à la destruction de la structure du solide et au roulement des particules les unes sur les autres dans l'état liquide. La sublimation est la transformation directe d'un solide en gaz sans passage par l'état liquide.

L'**enthalpie de sublimation** sera donc, par analogie, la variation de l'enthalpie par mole de molécules entre l'état vapeur et l'état solide.

$$\Delta H_{subl} = H_{(vapeur)} - H_{(solide)} > 0$$

Substance	Formule	Point de Fusion (K)	$\Delta \dot{H}_{fus}$ (kJ·mol ⁻¹)	Point d'ébullition (K)	$\Delta \dot{H}_{vap}$ (kJ·mol ⁻¹)
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	177.8	5.72	329.4	29.1
Ammoniac	NH ₃	195.4	5.65	239.7	23.4
Argon	Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
Benzène	C ₆ H ₆	278.6	10.59	353.2	30.8
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	158.7	4.60	351.5	43.5
Mercure	Hg	234.3	2.292	629.7	59.3
Eau	H ₂ O	273.2	6.01	373.2	40.7 (44.0*)

Quelques exemples des Enthalpies de changement d'état

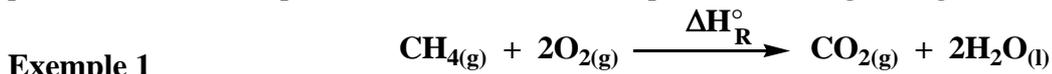
Ces valeurs correspondent à des conditions standard (P = 1 atm, substance pure).

*Sans autre indication de température, $\Delta \dot{H}_{fus}$ et $\Delta \dot{H}_{vap}$ sont données respectivement aux températures des points de fusion et de vaporisation. * valeur à T = 25°C.*

III.2. Grandeurs standard

Pour pouvoir comparer entre les chaleurs des différentes réactions, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On définit alors *l'enthalpie standard de réaction* ΔH_R° pour chaque réaction qui présente la variation d'enthalpie accompagnant la réaction dans les *conditions standards*.

Rappelons que l'état standard correspond à l'état physique dans lequel le réactif ou le produit est à l'état le plus stable, sous une pression de 1 atm et à la température envisagée T (généralement, = 25°C).



Dans les conditions standards : P = 1atm, T = 25°C : $\Delta H_R^\circ = -890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H_R^\circ < 0$) \Rightarrow la réaction est endothermique.

Exemple 2

$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}, 25^\circ\text{C})$ est l'enthalpie molaire standard de l'eau gaz à 25°C ; c'est l'enthalpie molaire de l'eau gaz parfait sous 1 bar à 298 K.

Les grandeurs molaires standard des constituants sont celles qui sont données dans les tables ; elles ne se rapportent pas nécessairement à l'état le plus stable du constituant à la température considérée sous la pression standard P°.

III.3. Approximation importante pour l'enthalpie et l'énergie interne

Avec une très bonne approximation, on peut écrire :

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ$$

L'enthalpie de réaction est pratiquement égale à l'enthalpie standard de réaction.

De même :

$$\Delta U_r = \Delta U_r^\circ$$

Note : La grandeur standard de formation d'un élément dans son état standard de référence ou bien élément simple est nulle à toute température.

Exemple

$$\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ et } \Delta H_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = 0.$$

III.3.1. Additivité des enthalpies

On note que le tableau de la page précédente ne contient pas les valeurs de l'enthalpie de sublimation. ΔH_{subl}° représente la variation d'enthalpie de l'état solide à l'état vapeur. Or, nous connaissons une suite de transformations dont la somme représente la même transformation globale

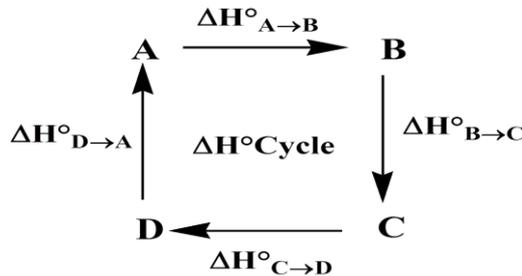
solide \rightarrow **liquide** \rightarrow **vapeur**, soit une fusion suivie d'une vaporisation. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend pas du mécanisme ou du chemin de la transformation et donc :

$$\Delta \dot{H}_{subl}^\circ = \dot{H}^\circ_{(vapeur)} - \dot{H}^\circ_{(solide)} = \dot{H}^\circ_{(vapeur)} - \dot{H}^\circ_{(liquide)} + \dot{H}^\circ_{(liquide)} - \dot{H}^\circ_{(solide)} = \Delta \dot{H}_{fus}^\circ + \Delta \dot{H}_{vap}^\circ$$

Un processus peut toujours être décomposé en une séquence de transformations physiques et/ou chimiques plus ou moins réalistes. L'enthalpie étant une fonction d'état, la variation de l'enthalpie globale sera toujours égale à la somme des enthalpies des étapes de transformation.

Lorsqu'un cycle de transformations ramène le système dans son état d'origine, la variation nette d'enthalpie sera globalement nulle.

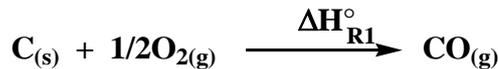
$$\Delta H^\circ_{\text{cycle}} = \Delta H^\circ_{A \rightarrow B} + \Delta H^\circ_{B \rightarrow C} + \Delta H^\circ_{C \rightarrow D} + \Delta H^\circ_{D \rightarrow A} = 0$$



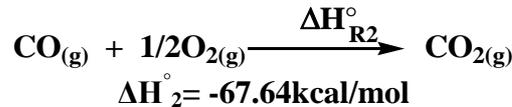
La valeur de $\Delta H^\circ_{\text{cycle}}$ est la même quel que soit le chemin suivi. Elle est égale à la somme des caractéristiques de chaque étape. Ce résultat est la conséquence d'un principe appelé : « Loi de Hess ».

$$\Delta H^\circ_{\text{cycle}} = \sum \Delta H^\circ_i$$

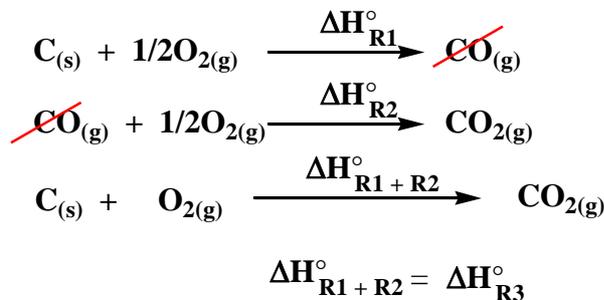
Exemple :



La détermination de ΔH°_{R1} n'est pas possible expérimentalement car la réaction 1 est directement suivie par la réaction 2 dont on connaît son enthalpie ΔH°_{R2} :

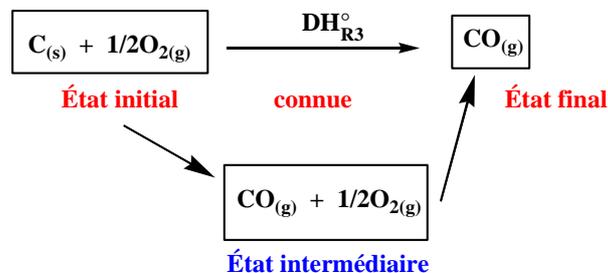


On remarque que : réaction 1 + réaction 2



ΔH°_{R3} est connue = -94.05 kcal/mol

Ainsi, On constate que pour réaliser la réaction (3), on peut imaginer **02 processus** :



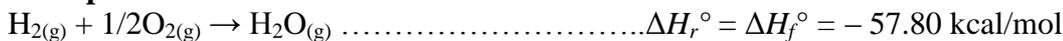
L'enthalpie est une fonction d'état donc : $\Delta H^\circ_{R3} = \Delta H^\circ_{R1} + \Delta H^\circ_{R2}$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{R1} = \Delta H^\circ_{R3} - \Delta H^\circ_{R2}$$

III.3.2. Enthalpies de réaction ΔH_R°

Par définition, l'enthalpie de formation d'un composé ΔH_R° est la variation d'enthalpie qui correspond à la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants (corps simples). Dans les conditions standards, on définit l'enthalpie standard de formation ΔH_f° qui correspond à la l'enthalpie de la synthèse d'une mole du composé à partir des corps simples, pris à l'état standard.

Exemple 1



Exemple 2



Exemple 3

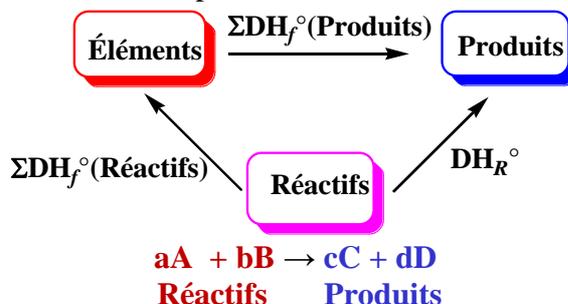


III.3.2.1. Détermination de la chaleur de réaction (ΔH_R°) à partir de ΔH_f°

III.3.2.1.1. Principe de calcul: loi de HESS

Dans une réaction chimique, pour obtenir les produits on peut imaginer deux processus :

1. Formation des produits à partir des éléments (corps simples) : c'est le processus direct ;
2. Formation des réactifs à partir des éléments puis transformation des réactifs aux produits.



D'après Hess : $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$

ΔH_f° : Étant pour une mole, il faut tenir compte des coefficients stœchiométriques qui interviennent dans la réaction.

L'enthalpie standard de réaction ΔH_R° est la différence d'enthalpie entre les produits purs sous 1 atm et les réactifs purs à la même pression et à la même température.

La température n'est pas spécifiée par les conditions standards.

Nous avons vu plus haut que l'enthalpie d'un processus physique global peut être exprimée comme la somme des enthalpies des différentes étapes. La même règle s'applique aux réactions chimiques. Dans ce contexte, on l'appelle la **loi de Hess**.

Exemple

L'oxydation du carbone en gaz carbonique : $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$ peut être considérée comme le résultat de deux étapes :



L'équation thermochimique globale est une combinaison linéaire des équations thermochimiques des différentes étapes d'une séquence réactionnelle.

III.3.2.2. Enthalpies standard de formation

Substance	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	Substance	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)
H ₂ O (g)	- 241.60	NO (g)	+ 90.29
H ₂ O (l)	- 285.58	NO ₂ (g)	+ 51.83
H ₂ O ₂ (l)	- 192.3	N ₂ O ₄ (g)	+ 9.6
NH ₃ (g)	- 46.0	Fe ²⁺ (aq)	- 87.8
OH ⁻ (aq)	- 229.73	Fe ₂ O ₃ (s)	- 821.4
H ⁺ (aq)	0.0	Zn ²⁺ (aq)	- 152.2
CO ₂ (g)	- 393.3	Al ₂ O ₃ (s)	- 1668.2
CO (g)	- 110.4	CaO (s)	- 634.9
C (diamante)	+ 2.1	Ca(OH) ₂ (s)	- 985.6

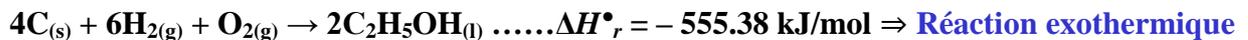
Quelques exemples d'enthalpies standard de formation à T = 25°C

III.3.2.3. Enthalpies standard de formation

La loi de Hess permet de prévoir les **enthalpies de réactions** (ΔH_r°) qu'on ne peut pas mesurer directement au laboratoire. Elle permet également de définir une référence pour l'enthalpie de n'importe quelle substance.

On définit l'**enthalpie standard de formation** (ΔH_f°) d'une substance comme l'enthalpie standard de la réaction formant une mole de la substance à partir de ses éléments constitutifs dans leur forme simple la plus stable.

Exemple : L'enthalpie standard de formation de l'éthanol est obtenue à partir de l'équation thermochimique de sa formation à partir du graphite (la forme la plus stable du carbone) et de l'hydrogène (H₂) et de l'oxygène (O₂) gazeux :



L'enthalpie standard de réaction : $\Delta H_r^\circ(C_2H_5OH, l) = - 555.38 / 2 = - 277.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'enthalpie standard de toute réaction peut être calculée à l'aide d'une combinaison linéaire des enthalpies standard de formation de ses réactifs et produits :

$$\Delta H_r^\circ = (\sum H_f^\circ \text{ finale} - \sum H_f^\circ \text{ initiale}) \\ = n_j \Delta H_f^\circ(\text{produit } j) - \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{réactif } i)$$

où n_i est le coefficient stœchiométrique du produit j et n_j celui du réactif i et n_i .

Le tableau ci-dessous récapitule les enthalpies de formation de quelques composés dans un état physique donné et à l'état standard.

Réactif	Composé	ΔH_f° (kcal/mol)
H _{2(g)} + ½ O _{2(g)}	H ₂ O _(g)	- 57,80
H _{2(g)} + ½ O _{2(g)}	H ₂ O _(l)	- 68,30
C _(g) + O _{2(g)}	CO _{2(g)}	- 94,05
C _(g) + ½ O _{2(g)}	CO _(g)	- 26,42
C _(g) + 2H _{2(g)}	CH _{4(g)}	- 17,89
2C _(g) + 2H _{2(g)}	C ₂ H _{4(g)}	12,50
2C _(g) + 3H _{2(g)}	C ₂ H _{6(g)}	- 24,82

III.3.2.4. Variation des grandeurs standard avec la température

III.3.2.4.1. Relation de Kirchhoff

Les **relations de Kirchhoff** en thermochimie furent proposées par **Gustav Kirchhoff** en **1858**. Elles permettent d'exprimer les variations de l'énergie interne de réaction $\Delta_R U(T, V)$, de l'enthalpie de réaction standard $\Delta_R H^\circ(T)$, ou encore de l'entropie de réaction standard $\Delta_R S^\circ(T)$ en fonction de la température.

La formule de Kirchhoff peut s'exprimer aussi de façon équivalente par la formule obtenue après intégration en fonction de T.

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

III.3.2.4.2. Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures

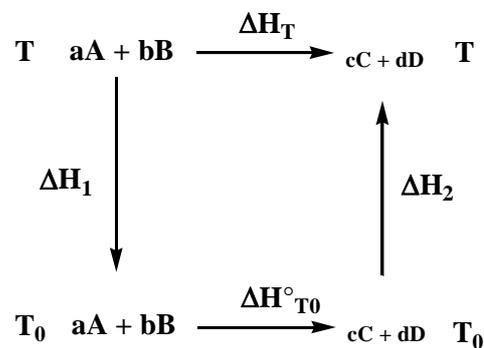
Soit la réaction chimique suivante effectuée à $P = c^{ste}$ à une température T :



Supposons qu'on connait la chaleur de cette réaction $\Delta_R H_{T_0}^0$ à une température T_0 . Pour déterminer $\Delta_R H_T$ on peut imaginer 2 processus :

- ❖ Le processus direct : la réaction est effectuée à la température T.
- ❖ Le processus indirect :

1. On fait passer la température des réactifs de T à T_0 .
2. On effectue la réaction à T_0 .
3. On fait passer la température des produits de T_0 à T.



D'après Hess : $\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\text{or } \Delta H_1 = \int_T^{T_0} aC_p(A) dT + \int_T^{T_0} bC_p(B) dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_0}^T cC_p(C) dT + \int_{T_0}^T dC_p(D) dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_T = \underbrace{\int_{T_0}^T cC_p(C) dT + \int_{T_0}^T dC_p(D) dT}_{\Sigma nC_p(\text{Produit})} - \underbrace{\int_T^{T_0} aC_p(A) dT + \int_T^{T_0} bC_p(B) dT}_{\Sigma nC_p(\text{Réactif})}$$

On pose : $\Sigma nC_p(\text{Produit}) - \Sigma nC_p(\text{Réactif}) = \Delta nC_p$

D'où la relation $\Delta_R H_T = \Delta_R H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta nC_p dT$, on en déduit la 1^{ère} loi de Kirchhoff

Si : $\Delta nC_p = C^{ste}$

$$\Delta_R H_T = \Delta_R H_{T_0}^0 + \Delta nC_p (T - T_0)$$

Remarques

- ✚ Cette relation n'est valable que s'il n'y a pas de changement d'état physique de l'un des corps mis en jeu dans la réaction. Dans le cas contraire il faut en tenir compte dans le cycle.
- ✚ Les enthalpies standard de réaction ont généralement des valeurs égales à plusieurs dizaines voire centaines de kJ/mol.

En revanche, le terme correspondant à la variation de température, ΔT , prend des valeurs de l'ordre de quelques dizaines de J/mol. Il s'ensuit que ce terme est négligeable lorsque l'intervalle de température n'est pas trop grand (*quelques dizaines voire quelques centaines de degrés*).

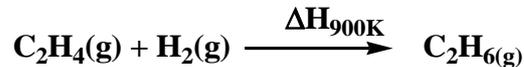
Si T n'est pas trop éloignée de 298K, on pourra, en première approximation considérer les C_p comme indépendants de la température ; sinon, il faudra tenir compte de l'expression empirique des C_p trouvée dans les tableaux des références.

$$C_p = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 + \frac{\delta}{T} \dots$$

Si la réaction est effectuée à **volume constant** :

$$\Delta_R U_T = \Delta_R U_{T0} + \int_{T0}^T \Delta n C_v dT \dots \dots \dots \text{2}^{\text{ème}} \text{ relation de Kirchhoff}$$

Exemple



Calculons ΔH_{900K} sachant qu'on connaît ΔH_{298K}° :

D'après la 1^{ère} relation de Kirchhoff $\Delta_R H_{900K} = \Delta_R H_{298K}^\circ + \int_{298}^{900} \Delta n C_p dT$

$$\Delta_R H_{900K} = \Delta_R H_{298K}^\circ + \int_{298}^{900} [C_p(C_2H_6, g) - (C_p(C_2H_4, g) + C_p(H_2, g))] dT$$

$$\Delta_R H_{900K} = \Delta_R H_{298K}^\circ + \Delta n C_p (900 - 298)$$

Données : $\Delta_R H_{298K}^\circ = -137.2 \text{ kJ/mol}$, $(C_p(C_2H_4, g) = 52.50 \text{ J/K.mol}$; $(C_p(C_2H_6, g) = 42.90 \text{ J/K.mol}$; $(C_p(H_2, g) = 28.80 \text{ J/K.mol}$.

AN : $\Delta_R H_{900K} = -148.75 \text{ kJ/mol} \Rightarrow$ **Réaction exothermique.**

Note !

La relation de Kirchhoff est applicable uniquement dans le cas où il n'y a pas changement de l'état physique des réactifs et produits. Dans le cas d'un changement de phase, il faut tenir compte de l'enthalpie de changement.

Exercices proposés

Exercice 1

Déterminer l'enthalpie standard ($\Delta_R H^\circ$) de la réaction suivante : $C_2H_6(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

- En utilisant les chaleurs de formation standards (ΔH_f°) ;
- En utilisant les chaleurs de combustion standards (ΔH_{comb}°).

On donne :

Composés	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$	$H_2(g)$
$(\Delta H_f^\circ) \text{ [kJ.mol}^{-1}\text{]}$	-84,66	52,25	0
$(\Delta H_{comb}^\circ) \text{ [kJ.mol}^{-1}\text{]}$	-1558	-1410	-295

Exercice 2

Soit la réaction suivante à 298 K et 1000 K: $2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$

- Calculer $(\Delta_R H_{298K}^\circ)_{réac}$ à la température 298K et 1000K.
- Calculer $(\Delta_R U_{298K}^\circ)_{réac}$ à la température 298K et 1000K.

On donne :

Substance	$\Delta H_{298K}^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$C_p \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
$C(s)$	0	$9+7,3 \cdot 10^{-3} T$
$CO(g)$	-110,53	$27+2,5 \cdot 10^{-3} T$
$CO_2(g)$	-393,51	$30+1,1 \cdot 10^{-2} T$

III.4. Enthalpies molaires de dissociation de liaison

- ✓ Enthalpies molaires de dissociation de liaison est plus connue sous le nom d'énergie de liaison.
- ✓ Elle mesure la stabilité des molécules ;
- ✓ C'est une grandeur positive en J.mol^{-1} : il faut de l'énergie pour détruire les liaisons d'une molécule.
- ✓ Symbole : D_{x-y} ou $\Delta_{diss} H_{x-y}$

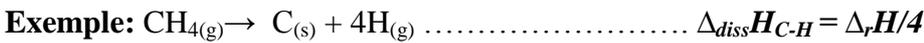
- ✓ L'enthalpie molaires de dissociation de liaison correspond à la rupture, en phase gazeuse et à température donné, de la liaison X-Y en X et Y selon :



- ✓ Pour les molécules diatomiques, l'énergie de liaison est égale à l'enthalpie de la réaction.
- ✓



Pour les molécules diatomiques, l'énergie de liaison est égale à la valeur moyenne des énergies de liaisons de chaque liaison.



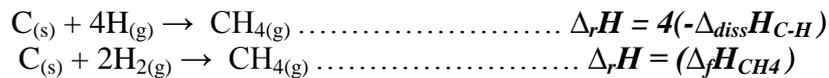
III.4.1. Enthalpies molaires de "formation" de liaison

L'énergie de formation de liaison est l'opposé de l'enthalpie molaire de dissociation de liaison



Il ne faut pas confondre cette enthalpie avec l'enthalpie de formation d'un composé.

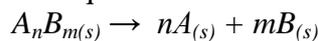
Exemple



III.4.2. Énergies d'atomisation

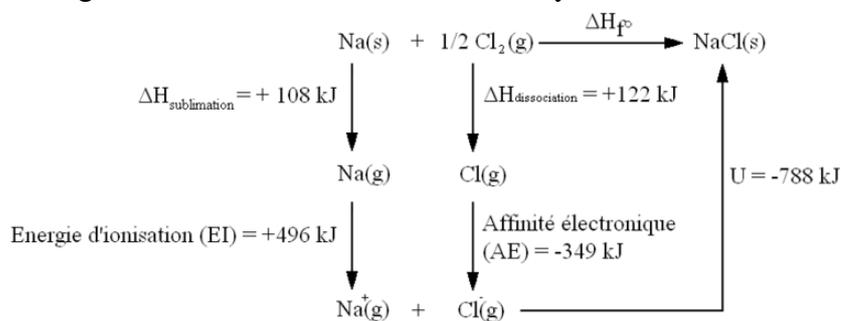
Énergie qu'il faut fournir pour dissocier toutes les liaisons d'un compose et obtenir, à l'état gazeux et dans leur état fondamental, les atomes qui la constituent.

Exemple



III.4.3. Énergie réticulaire d'un cristal ionique (Énergie réticulaire d'un cristal)

C'est l'énergie qu'il faut fournir à une mole du groupement formulaire d'un cristal ionique pour le transformer en ions à l'état gazeux. On le calcul en utilisant un cycle de Born Haber.



Exemple

On obtient donc l'énergie réticulaire du chlorure de sodium (NaCl) à partir des grandeurs suivantes :

Enthalpie standard de formation de NaCl(s) $\Delta H_f = -411.3 \text{ kJ}$.

Enthalpie standard de sublimation du sodium Na(g)..... $\Delta H_1 = 108.7 \text{ kJ}$

❖ Enthalpie standard de formation de Cl(g) ou demi-énergie de liaison Cl-Cl .

❖ Enthalpie d'ionisation du sodium Na(g) $\Delta H_2 = 495.0 \text{ kJ}$.

Affinité électronique du chlore Cl(s)..... $\Delta H_4 = -349.0 \text{ kJ}$

❖ Enthalpie standard dissociation du chlore Cl2(s)..... $\Delta H_3 = 244 \text{ kJ}$

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + 1/2\Delta H_3 + \Delta H_4 + E_r(\text{NaCl})$$

$$E_r(\text{NaCl}) = \Delta H_f - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + 1/2\Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Rightarrow E_r(\text{NaCl}) = (-411.3) - (108.7 + 495 + 122 - 349)$$

$$\Rightarrow E_r(\text{NaCl}) = (-411.3) - (376.7)$$

$$E_r(\text{NaCl}) = U = -788 \text{ kJ/mol.}$$

On trouve l'énergie réticulaire du chlorure de sodium $U = E_r(\text{NaCl}) = 788 \text{ kJ/mol}$.

Exercices proposés

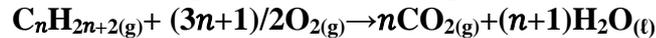
Exercice 1

Définir l'énergie de liaison. Calculer l'énergie de la liaison O-H dans la molécule d'eau.

1. Chaleur de dissociation de H_2 : $\Delta H_d = 432,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2. Chaleur de dissociation de O_2 : $\Delta H_d = 494,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3. Chaleur de formation de l'eau gazeuse: $\Delta_f H^\circ = -241,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 2

Soit la réaction de combustion d'un alcane gazeux, de formule générale C_nH_{2n+2} :



En étudiant ses recueils de données thermodynamiques, collectées entre 1930 et 1950, Rossini a établi que l'enthalpie de cette réaction, à 298 K, varie avec le nombre d'atomes de carbone n selon la relation expérimentale : $\Delta_f H^\circ = -(657n + 251) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Justifier cette relation, à partir des données suivantes (à 298 K) :

- ✚ Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{sub} H^\circ = 719 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ✚ Enthalpie standard de dissociation de la molécule H_2 : $\Delta_{dis} H^\circ = 435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ✚ Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ des composés : $CO_2(g)$: $-392,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $H_2O(l)$: $-285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ✚ Enthalpies standard de liaison, supposées peu dépendantes de n : $E_{l(C-C)} = 360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{l(C-H)} = 418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.5. Insuffisances du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique qui énonce la conservation de l'énergie permet de faire le bilan de l'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens de l'échange ou l'évolution thermodynamiques des systèmes.

Par exemple, le premier principe ne permet pas de déterminer le sens d'une réaction chimique ou simplement le sens de l'échange de chaleur entre un corps chaud et un corps le froid. On sait que la chaleur passe spontanément du chaud vers le froid et non l'inverse.

Le premier principe n'exclut pas le transfert spontané de la chaleur du froid vers le chaud : cette transformation est évidemment impossible naturellement.

Il faut donc mettre au point un deuxième principe appelé aussi principe d'évolution, à partir d'expériences thermodynamiques, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite entropie S qui décrit le comportement des systèmes.

Chapitre IV

Deuxième principe de la thermodynamique

Le "deuxième principe de la thermodynamique" appelé aussi "principe de Carnot-Clausius" ou encore "principe d'évolution" concerne le caractère d'irréversibilité et est associée au concept d'entropie.

Ce principe énonce que la chaleur ne peut passer d'elle-même que d'un corps chaud à un corps moins chaud.

IV. Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique, il existe une **fonction d'état extensive et non conservative: l'entropie, notée S**.

IV.1.Introduction

Le premier principe de la thermodynamique qui est un principe de conservation ne permet pas de connaître le sens d'évolution de la transformation, il permet uniquement de déterminer ΔU° et ΔH° .

Exemple : Contact d'un corps chaud et un corps froid : la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre thermique. La transformation inverse n'a jamais lieu spontanément, or le premier principe n'interdit pas cette transformation, il exige seulement la conservation de l'énergie.

En chimie, il est important de connaître le sens d'évolution de la réaction, ainsi on fait appel au 2^{ème} principe de la thermodynamique qui est un principe d'évolution basé sur la notion d'entropie.

IV.1.1. Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi **principe d'évolution** déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (*réversible, irréversible*), à travers une nouvelle fonction d'état dite **entropie (S)**.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

● L'entropie **S** d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où : $\Delta S > 0$;

● L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncés.

IV.1.2.Définition thermodynamique

Considérons un système fermé qui se transforme d'un état initial (*i*) vers un état final (*f*) en échangeant la chaleur avec le milieu externe à la température T. On définit une nouvelle fonction d'état appelé « **Entropie** » notée **S** dont la variation $\Delta S = S_f - S_i$.

IV.1.2.1.Fonction entropie

Il existe, pour toute transformation thermodynamique, évoluant d'un état initial I à un état final F, une fonction d'état extensive S appelée fonction entropie, la variation d'entropie ΔS du système :

$$\Delta S = S_{\text{Final}} - S_{\text{Initial}}$$

Pour une transformation finie, la variation d'entropie ΔS du système est la somme de deux termes :

$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{interne}}$$

S_{échange} : L'entropie d'échange ou entropie de transfert : c'est la variation d'entropie due aux échanges de chaleur entre le système et milieu extérieur.

S_{interne} : L'entropie interne ou entropie créée au sein système.

S_{échange} et **S_{interne}** dépendent de la nature de la transformation (ne sont pas des fonctions d'état).

Pour une variation élémentaire : $dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{interne}}$

dS est une différentielle exacte, **S_{échange}** et **S_{interne}**, ne le sont pas en général.

IV.1.2.2.Entropie interne (entropie créée) (S_{interne})

En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global sur le système et son échange avec le milieu extérieur positif, autrement dit d'une création d'entropie.

L'entropie interne (créée) ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux entropies (du système et l'échangé avec le milieu extérieur). L'entropie de l'univers croît. L'entropie interne au sien du système est donc toujours positive ou nulle :

- ✓ Elle est nulle pour une transformation réversible (*fictive*) ;
- ✓ Elle est positive pour une transformation réelle, naturelle, c'est-à-dire irréversible ;
- ✓ Pour une transformation finie réversible : $S_{\text{interne}} = 0$;
- ✓ pour une transformation finie irréversible : $S_{\text{interne}} > 0$;
- ✓ Pour une transformation élémentaire réversible : $\delta S_{\text{interne}} = 0$;
- ✓ Pour une transformation élémentaire irréversible : $\delta S_{\text{interne}} > 0$.

IV.1.2.2.1. Entropie interne ($S_{\text{échange}}$)

(Relation entre entropie de transfert et quantité de chaleur échange)

Pour une transformation élémentaire, à T donné : $\delta S_{\text{échange}} = \delta Q/T$ (ce terme peut être positif et/ou négatif).

IV.1.2.2.1.a. Calculs de variation d'entropie (ΔS)

❖ Cas d'une transformation monotherme pour un système fermé :

Comme : $dS = \delta S_{\text{échange}} - \delta S_{\text{interne}}$ on a $\delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q_{\text{éch}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}}$

Avec :

$T_{\text{éch}}$: Température du milieu extérieur échangé avec le système, est généralement elle est constante.

Donc $dS = \delta Q/T + \delta S_{\text{interne}}$

Remarque

Lorsque la transformation est réelle (irréversible), la variation d'entropie créée est positive, par contre si la transformation est idéale cette variation est nulle.

❖ Cas d'un système isolé :

Une système isolé n'échange ni chaleur avec le milieu extérieur, c'est-à-dire : $\delta Q = 0$, soit

$\delta S_{\text{échange}} = \delta Q/T = 0$. Comme $dS = \delta Q/T + \delta S_{\text{interne}}$, donc $dS = \delta S_{\text{interne}}$

- Pour une **transformation réversible** : $dS_{\text{rév}} = 0$.
- Pour une **transformation irréversible** : $dS_{\text{irre}} > 0$.

Pour déterminer la valeur de $\Delta S_{\text{système}}$ au cours d'une transformation irréversible on imagine que le système se transforme d'une manière, réversible en l'amenant du même état initial ou même état final (S et une fonction d'état). ΔS ne dépend pas du chemin et de la manière dont se déroule la transformation la valeur de ΔS dépend des états initial et final. $S_{\text{système}} = \int \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} = \Delta S_i + \int \frac{dQ_{\text{irré}}}{T}$

Remarques

- ✓ S est une grandeur extensive, elle est exprimée en $J.K^{-1}$;
- ✓ T est la température d'échange, elle est égale à la température du système uniquement pour les **transformations réversibles** ;
- ✓ Pour une transformation **adiabatique**: $\Delta S = 0$;
- ✓ Pour une transformation **isotherme** ΔS est donnée quelque-soit la transformation (*réversible ou irréversible*) par la relation: $S_{\text{système}} = \int \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$

IV.1.2.2.2. Signification physique de l'entropie

(L'entropie est une mesure du désordre)

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation).

L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du **désordre régnant à l'échelle moléculaire**.

L'entropie = désordre

La variation d'entropie, au cours d'une transformation, caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation :

- Si $\Delta S > 0 \Rightarrow$ Augmentation du désordre à l'échelle microscopique ;
- Si $\Delta S < 0 \Rightarrow$ L'ordre augmente à l'échelle microscopique.

Exemple : Si on passe d'un état **ordonné** à un état **désordonné**, l'entropie augmente, ce qui est le cas du passage de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état gazeux.

De même, l'entropie d'un corps augmente donc lorsque l'agitation moléculaire augmente, c'est-à-dire lorsque la température s'élève (**à pression constante**).

IV.2.Énoncés du second principe

La thermodynamique classique cherche à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais elle postule simplement l'irréversibilité de ces transformations observées expérimentalement. Le 2^{ème} principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme que : qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer :

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = 0 (\Delta S_{\text{système}} = -\Delta S_{\text{ext}}) \rightarrow \text{Pour une transformation réversible ;}$$

$$\Delta S_{\text{Total}} > 0 (\Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0) \rightarrow \text{Pour une transformation irréversible.}$$

Ainsi, on conclue que:

- ✓ Si l'entropie totale augmente, la transformation est irréversible.
- ✓ Si l'entropie totale reste constante, la transformation est réversible.
- ✓ Si l'entropie diminue, la transformation est impossible..

Exemple : Considérons 2 moles d'azote qu'on détend de 200 bars à 25°C. Calculons ΔS du système, de l'extérieur et de l'univers lorsque la transformation est effectuée selon un processus réversible et irréversible.

IV.2.1.Transformation réversible

$$T = c^{ste} : S_{\text{système}} = \int \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow Q_{\text{rév}} = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$S_{\text{système}} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ et } \Delta S_{\text{ext}} = -\Delta S_{\text{syst}}$$

$$\text{AN : } \Delta S_{\text{syst}} = 88.10 \text{ J.K}^{-1} \text{ et } \Delta S_{\text{ext}} = -88.10 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$$

IV.2.2.Transformation irréversible

Pour calculer ΔS_{syst} , on imagine un processus réversible amenant le système du même état initial ou même état final d'où :

$$S_{\text{syst}} = \Delta S_i + \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

$$T = c^{ste} \Rightarrow S_{\text{syst}} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{AN : } \Delta S_{\text{syst}} = 88.10 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = \int_1^2 -\frac{dQ_{\text{irr}}}{T} \quad (Q_{\text{syst}} = -Q_{\text{ext}})$$

$$T = c^{ste} : -\frac{dQ_{\text{irr}}}{T} \text{ et } Q_{\text{irr}} = -W_{\text{irr}}$$

$$W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P_2(V_2 - V_1) \\ = -P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

$$\text{D'où : } W_{\text{irr}} = -nRT \left(1 - \frac{1}{P_1} \right) \text{ et } \Delta S_{\text{ext}} = nR \left(\frac{P_1 - 1}{P_1} \right)$$

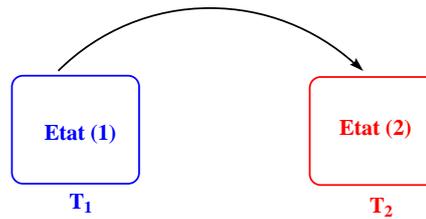
$$\Delta S_{\text{ext}} = nR \left(1 - \frac{1}{P_1} \right)$$

$$\text{AN : } \Delta S_{\text{ext}} = -16.54 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 71.65 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

IV.3. Variation de l'entropie avec la température

Soit un système fermé qui se transforme d'une manière réversible isobare où la température varie T_1 de T_2 .



$$S_{\text{syst}} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rév}}}{T}$$

Or $dQ_{\text{rév}} = nC_p dT$ ($C_p =$ la capacité calorifique molaire à pression constante), donc : $S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T}$

✓ S'il s'agit de la capacité calorifique massique : $S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} mC_p \frac{dT}{T}$

✓ Si $C_p \neq f(T)$: $S_{\text{syst}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ ou $S_{\text{syst}} = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Si : La transformation est isochore :

$dQ_{\text{rév}} = (n \text{ ou } m) C_v dT$ ($C_v =$ la capacité calorifique molaire à volume constant),

D'où :

Si $C_v \neq f(T)$: $S_{\text{syst}} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ ou $S_{\text{syst}} = mC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

IV.3.1. Variation de l'entropie pour les changements de phase

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique : vaporisation, fusion, sublimation ΔS ; est donnée par :

$$S = (n \text{ ou } m) \frac{dH_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}}$$

✓ Vaporisation : $S_{\text{vap}} = (n \text{ ou } m) \frac{dH_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$

✓ Fusion : $S_{\text{fus}} = (n \text{ ou } m) \frac{dH_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$

✓ Sublimation : $S_{\text{sub}} = (n \text{ ou } m) \frac{dH_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}}}$

IV.3.2. Variation de l'entropie des solides et des liquides

D'après le premier principe : $dU = dQ + dW$ et on a aussi $dQ = TdS$

$$dU = TdS - PdV$$

D'une autre part : $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + VdP + PdV$ d'où : $dH = TdS - PdV + VdP + PdV$

$$dH = TdS + VdP$$

Pour les liquides et les solides, la pression varie peu, donc on néglige les termes PdV et VdP d'où :

$$dU = TdS \text{ et } dH = TdS \Rightarrow dU = dH \text{ et on aura: } dS = \frac{dH}{T} \approx \frac{dU}{T} = nC \frac{dT}{T}$$

C : est la capacité calorifique molaire du système.

Pour les liquides et les solides $C_p \approx C_v$: et elle est approximativement constante, d'où : $S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T}$

$$\Delta S = nC \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ ou } \Delta S = mC \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ s'il s'agit de la capacité calorifique massique.}$$

IV.4. Expression de l'entropie pour les gaz parfaits

a. Expression en fonction de T et V

On a démontré que: $dU = TdS - PdV$

Aussi : $dQ = nC_v dt$ et $PV = nRT$

D'où : $dS = nC_v \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{PV} dV$

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

b. Expression en fonction de T et P

D'une autre part on a vu que : $dH = TdS + VdP$

$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$ et $dH = Q_p = nC_p dT$ d'où : $dS = nC_p \frac{dT}{T} + nR \frac{dP}{P}$

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} + nR \frac{dP}{P}$$

c. Expression en fonction de P et V :

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

On remplace dans $\Delta S = nC \ln \frac{T_2}{T_1}$ ou $dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ et on aura :

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

Résumé : Le tableau suivant donne les expressions de Q, W, ΔU, ΔH et ΔS pour les différents types de transformations réversibles ainsi que les relations entre les paramètres d'état.

	Isotherme réversible	Isochore réversible	Isobare réversible	Adiabatique réversible
ΔU	$nC_v \Delta T = 0$	$nC_v \Delta T$	$nC_v \Delta T$	$nC_v \Delta T = W$
ΔH	$nC_p \Delta T = 0$	$nC_p \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$nC_p \Delta T$
W	$-nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$	0	$-P(V - V_0)$	$\frac{P V - P_0 V_0}{\gamma - 1}$
Q	$nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$	$Q_v = \Delta U$	$Q_p = \Delta H$	0
ΔS	$nR \ln \frac{V_1}{V_0}$	$nC_v \ln \frac{T_1}{T_0}$	$nC_p \ln \frac{T_1}{T_0}$	0
Relation entre paramètres d'état	$P_0 V_0 = PV$	$P_0 T_0 = PT$	$V_0 T_0 = VT$	$P_0 V_0^\gamma = PV^\gamma$ $T_0 V_0^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}$

Exercices proposés

Exercice 1

Calculer la variation d'entropie de 56g d'azote (gaz supposé parfait) qui se détente de 20 à 70 litres.

Si la détente s'effectue de façon : 1. Isotherme et irréversible.

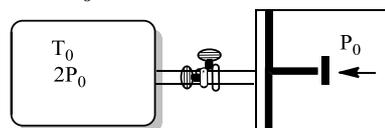
2. N'est plus isotherme, la température passe de 300K à 290K.

Calculer l'entropie créée $S_{interne}$ (entropie interne)(en J).

On donne : $C_v = 5/2R \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (N_2 : gaz diatomique).

Exercice 2

Un piston, muni d'une vanne, sépare en deux compartiments un récipient adiabatique. À l'état initial, le piston est complètement à gauche, la vanne est fermée et le premier compartiment contient 2 moles de gaz parfait à T_0, P_0 . La pression extérieure vaut P_0 . On ouvre la vanne.



1. Déterminer l'état final du gaz : Température finale du gaz (T_f) ; Volume final du gaz (V_f).
2. Calculer la variation d'entropie du gaz.
3. Que valent l'entropie créée ($S_{crée}$) et l'entropie échangée ($S_{échangée}$)?

Données : $T_0 = 300 \text{ K}$; $V_0 = 50 \text{ L}$; $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\gamma = 5/3$

Exercice 3

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2.10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 14 \text{ L}$.

On fait subir successivement à ce gaz:

- + Une transformation isobare, qui double son volume,
- + Une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial,
- + Un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial (P_0, V_0).

1. À quelle température en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) s'effectue la compression isotherme ?
2. En déduire la pression maximale atteinte.
3. À quelle température en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) s'effectue au refroidissement isochore ?
4. Représenter les trois transformations en diagramme de Clapeyron $P(V)$.
5. Calculer pour chaque transformation, les grandeurs : Q , W , ΔU , ΔH et ΔS . (les résultats en joules).
6. Faire le bilan du cycle.

Données: Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et Coefficient de Laplace du gaz parfait (coefficient adiabatique) : $\gamma = 7/5$.

IV.5. Application du deuxième principe de la thermodynamique

IV.5.1. Application du deuxième principe à la réaction chimique

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle réversible (équilibrée). La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$) mise en jeu.

Soit la réaction chimique suivante : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a. La variation d'entropie standard d'une réaction $\Delta S^{\circ}_{\text{Réaction}}$ ($\Delta_r S^{\circ}$) est définie par la loi de HESS :

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Réaction}} = \sum n \Delta S^{\circ}_{\text{produits}} - \sum n \Delta S^{\circ}_{\text{réactifs}}$$

Dans les conditions standards à $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Réaction}} = \sum n \Delta S^{\circ}_{298 \text{ K}} \text{ produits} - \sum n \Delta S^{\circ}_{298 \text{ K}} \text{ réactifs}$$

b. Détermination d'entropie de réaction à des températures différentes : pour une réaction chimique quelconque, pour laquelle la connaît de réaction à la température T_1 , et on désire la calculer pour la température T_2 on applique la loi de Kirchhoff :

$$P = C^{\text{ste}} \quad \Delta S^{\circ}_{T_2} = \Delta S^{\circ}_{T_1} + \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^{\circ}}{T} dT$$

$$\Delta_r C_p^{\circ} = \sum n \Delta C_p^{\circ} \text{ produits} - \sum n \Delta C_p^{\circ} \text{ réactifs}$$

Si la réaction se déroule à volume constant la relation de Kirchhoff devient :

$$V = C^{\text{ste}} \quad \Delta S^{\circ}_{T_2} = \Delta S^{\circ}_{T_1} + \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta_r C_v^{\circ}}{T} dT$$

$$\text{Avec : } \Delta_r C_v^{\circ} = \sum n \Delta C_v^{\circ} \text{ produits} - \sum n \Delta C_v^{\circ} \text{ réactifs}$$

Les entropies standards $S^{\circ}_{298 \text{ K}}$ des différents corps purs sont dressés dans des tables thermodynamiques ($S^{\circ}_{298 \text{ K}}$ ont été déterminées à partir des états précédents et sont exprimées en J/K.mol ou cal/K.mol).

Note

- + Ces relations sont valables pour une variation de température sans changement de phase ;
- + Dans le cas où le système subit un changement de phase (l'état physique), il faut prendre en considération l'entropie créée : $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}}$

Corps	S_{298K}° (J/K.mol)	Corps	S_{298K}° (J/K.mol)
$C_{(diamant)}$	2.38	$C_6H_{6(l)}$	124.5
$C_{(graphite)}$	5.74	$H_2O_{(g)}$	188.8
$Al_{(s)}$	28	$H_{2(g)}$	131
$Cu_{(s)}$	33	$C_{(g)}$	158
$NaCl_{(s)}$	72.4	$O_{2(g)}$	205
$H_2O_{(l)}$	69.9	$Cl_{2(g)}$	223
$Hg_{(l)}$	76	$C_6H_{6(g)}$	269.2

Exemples de S_{298K}°

On remarque qu'en générale l'entropie croit en passant de l'état solide, le plus ordonné, à l'état liquide puis augmente encore en passant à l'état gazeux, le moins ordonné.

Note

S'il s'agit de la capacité calorifique massique, on remplace le nombre de moles (n) par la masse (m) dans les expressions de l'entropie qui sera exprimée en **J/g.K** ou **cal/g.K**.

Exemples de calculs de $\Delta_r S_{298K}^{\circ}$

Exemple 1: $1/2H_{2(g)} + 1/2Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$

$$\Delta S_{R\acute{e}action}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(HCl)_{(g)} - (1/2S_{298}^{\circ}(H_2)_{(g)} + 1/2S_{298}^{\circ}(Cl_2)_{(g)})$$

$$AN : \Delta S_{R\acute{e}action}^{\circ} = 2.35 \text{ cal/K.mol} > 0.$$

Exemple 2: $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$$\Delta S_{R\acute{e}action}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(CaO)_{(s)} + S_{298}^{\circ}(CO_2)_{(g)} - S_{298}^{\circ}(CaCO_3)_{(s)}$$

$$AN : \Delta S_{R\acute{e}action}^{\circ} = 38.4 \text{ cal/K.mol} > 0.$$

Exercices proposés

Exercice 1

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés NO_2 (g) et $CaCO_3$ (s) selon les schémas réactionnels suivants :

- $NO_{2(g)} \rightarrow O_{2(g)} + 1/2N_{2(g)}$ Réaction de dissociation de dioxyde d'azote ;
- $CaCO_{3(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$ Réaction de dissociation de Carbonate de calcium. (blanc de Meudon)

Comparer ces variations d'entropie et commenter.

On donne: $\Delta S_{f; 298K}^{\circ}(NO_2, g) = -14,35 \text{ u.e}$

$$S_{298K}^{\circ}(CO_2, g) = 51,1 \text{ u.e.}$$

$$S_{298K}^{\circ}(CaO, s) = 9,5 \text{ u.e}$$

$$S_{298K}^{\circ}(CaCO_3, s) = 22,2 \text{ u.e.}$$

*** (Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Exercice 2

- Calculer la variation d'entropie de formation d'une mole d'eau à partir de l'oxygène et l'hydrogène à 25°C et sous 1 atm.
- Calculer cette variation à 80°C et sous 1 atm.
- Dans quel cas l'état de l'eau est plus ordonnée ? Justifié.

On donne:

Composé	S_{298K}° (J/K.mol)	Cp_{298K}° (J/K.mol)
H_2	130,45	28,42
O_2	204,83	29,16
H_2O	69,85	75,22

Exercice 3

Soit la réaction suivante :



1. Calculer $(\Delta H^\circ_{298\text{K}})$ et $(\Delta H^\circ_{1000\text{K}})$.
2. Calculer $(\Delta S^\circ_{298\text{K}})$ et $(\Delta S^\circ_{1000\text{K}})$.
3. Calculer $(\Delta G^\circ_{298\text{K}})$ et $(\Delta G^\circ_{1000\text{K}})$.
4. Dans quel cas la réaction est spontanée? **On donne :**

Substance	$\Delta H^\circ_{298\text{K}} [\text{K.J.mol}^{-1}]$	$S^\circ_{298\text{K}} [\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$	$C_{P,298\text{K}} [\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$
$\text{C}_{(g)}$	0	5,7	$9 + 7,3.10^{-3} T$
$\text{CO}_{(g)}$	-110,53	197,9	$27 + 2,5.10^{-3} T$
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	213,6	$30 + 1,1.10^{-2} T$

IV.8.2. Application du 2^{ème} principe aux machines thermiques

IV.8.2.1. Définition d'une machine thermique

a. Une machine thermique est un système qui fonctionne grâce à un fluide (gaz) auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie mécanique (W) et calorifique (Q) avec l'extérieur.

b. Une machine thermique est tout dispositif capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique et inversement et subissant une transformation cyclique.

On distingue deux types de machines :

IV.5.2. Machine monotherme

Qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur. Dans ce cas : $W > 0$ et $Q < 0$

La machine thermique monotherme ne peut que recevoir du travail et céder de la chaleur. On retrouve les énoncés de Clausius et Thomson :

✚ Énoncé de Clausius

« La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud ».

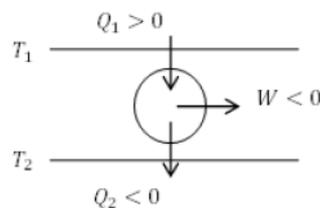
✚ Énoncé de Thomson (Lord Kelvin)

« Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur ».

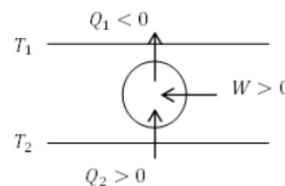
IV.5.2.1. Machine ditherme

Est en contact avec 02 sources de chaleur ayant 02 températures différentes. Les machines thermiques réversibles doivent satisfaire aux 02 principes de la thermodynamique. Deux cas sont possibles :

- Lorsque $W < 0$: il s'agit d'un moteur thermique ;
- Lorsque $W > 0$: il s'agit d'une machine frigorifique ou d'une pompe à chaleur.



Moteur thermique



Moteur frigorifique
(Pompe à chaleur)

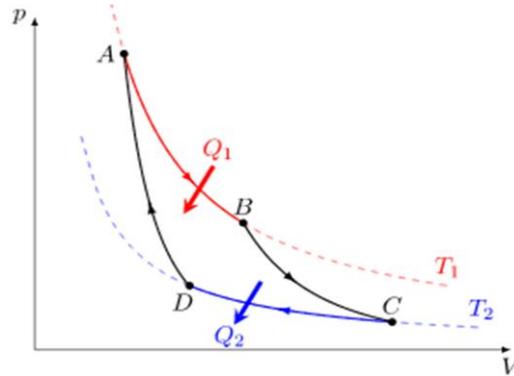
Remarque : Une source de chaleur est tout corps ou système capable d'échanger de la chaleur, tout en restant à température constante.

IV.5.2.2. Cycle de Carnot (moteur idéal)

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

- ✚ Deux (02) transformations isothermes, au contact de deux sources ;

☛ Deux transformations adiabatiques qui permettent de passer d'une source à une autre.



Cycle de Carnot moteur dans le diagramme de Clapeyron :

- A→B : détente isotherme à T₁.;
- B→C : détente adiabatique de T₁ à T₂.;
- C→D : compression isotherme à T₂.;
- D→A : compression adiabatique de T₂ à T₁..

a) Bilan des échanges de chaleur

A→B Isotherme à T₁ : Q_{A→B} = - W_{A→B} (ΔU_{A→B} = 0) Q_{A→B} = nRT₁ln $\frac{V_B}{V_A}$; pour n = 1

$$Q_{A \rightarrow B} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \dots\dots\dots(1) \quad Q_{A \rightarrow B} = Q_1 > 0$$

C→D Isotherme à T₂ : Q_{C→D} = nRT₂ ln $\frac{V_D}{V_C}$; pour n = 1

$$Q_{C \rightarrow D} = RT_2 \ln \ln \frac{V_D}{V_C} \dots\dots\dots(2) \quad Q_{C \rightarrow D} = Q_2 < 0$$

B→C Adiabatique de T₁ à T₂ : Q_{B→C} = 0 :

$$T_1 \cdot V_B^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_A^{\gamma-1} \dots\dots\dots(3)$$

D→A Adiabatique de T₂ à T₁ : Q_{D→A} = 0

$$T_2 \cdot V_D^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_A^{\gamma-1} \dots\dots\dots(4)$$

De (3) et (4) : $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \left(\frac{V_C}{V_D}\right) \dots\dots\dots(5)$

De (1), (2), et (5) en déduit que : $\frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_1} + \frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_2} = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \dots\dots\dots(6)$$

Relation de Clausius relative à un cycle bitherme réversible.

Note : Le cycle est décrit dans le sens A→B→C→D→A ; il est moteur, le système fourni du travail. Si le cycle est décrit dans le sens contraire, le système reçoit du travail : c'est un récepteur (machine frigorifique ou pompe à chaleur).

IV.5.2.3.Expression des rendements

IV.5.2.3.1. Moteur thermique réversible

Le rendement (ou efficacité) d'un moteur thermique réversible est donné par :

$$r_{\text{rév}} = \frac{\text{Energie Produite}}{\text{Energie Consommée}} = - \frac{W}{Q_1}$$

$$r_{\text{rév}} = - \frac{W}{Q_1} \dots\dots\dots(7)$$

Or : pour un cycle : ΔU = W + Q = 0 ⇒ ΔU = W + Q_{A→B} + Q_{C→D} = Q₁ + Q₂ + W = 0

⇒ W = - (Q₁ + Q₂) et r_{rév} = $\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ et $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

$$\Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \text{ d'où : } r_{\text{rév}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots(8)$$

En conclusion

Le rendement d'un moteur thermique réversible dépend uniquement de T_1 et T_2 et non pas de la nature du fluide. Cette inégalité obtenue correspond à l'efficacité thermique maximale théorique qu'on appelle également « **efficacité de Carnot** ». L'efficacité des moteurs irréversibles (*réels*) est inférieure à celle des moteurs réversibles. Ce résultat est connu comme le **théorème de Carnot**.

Pour un moteur ditherme irréversible : $r_{\text{irrév}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$(9)

IV.5.2.3.2. Machine frigorifique de Carnot

Dans ce cas, l'effet recherché est la quantité de chaleur Q_2 retirée à la source froide. L'efficacité ou le coefficient d'effet frigorifique est donné par : $\epsilon_{\text{rév}} = -\frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)}$

$$\epsilon_{\text{rév}} = \frac{T_2}{(T_1 - T_2)} \dots\dots\dots(10)$$

✚ Pour les machines irréversibles (réelles) : $\epsilon_{\text{irrév}} < \epsilon_{\text{rév}}$

IV.5.2.3.3. Pompe à chaleur de Carnot

Dans ce cas, on s'intéresse au rapport entre la quantité de chaleur fournie à la source chaude Q_1 et le travail nécessaire pour cette opération. L'efficacité de ce cycle qu'on appelle coefficient de performance est donnée par :

$$\text{COP}_{\text{rév}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{(Q_1 + Q_2)}$$

$$\text{COP}_{\text{rév}} = \frac{T_1}{(T_1 - T_2)} \dots\dots\dots(11)$$

✚ Pour les machines irréversibles (réelles) : $\text{COP}_{\text{irrév}} < \text{COP}_{\text{rév}}$

Exercices proposés

Exercice 1

On se propose d'étudier le fonctionnement et les performances d'une machine thermique (*turbine à gaz à combustion externe*) dans laquelle un gaz que l'on supposera parfait décrit en circuit fermé les opérations réversibles suivantes :

- ✓ Le gaz initialement dans l'état (P_1, T_1) traverse un compresseur dans lequel il subit une évolution adiabatique jusqu'à l'état 2 (P_2, T_2) ;
- ✓ Il se trouve alors en contact avec " une " source chaude où il se réchauffe à pression constante P_2 jusqu'à la température T_3 , il est alors dans l'état 3 (P_2, T_3) ;
- ✓ Le gaz pénètre ensuite dans la turbine où il se détend de manière adiabatique jusqu'à la pression P_1 ; en fin de détente il est dans l'état 4 (P_1, T_4) ;
- ✓ Il achève de se refroidir à la pression P_1 , au contact " d'une " source froide jusqu'à la température T_1 où il se trouve dans l'état 1.

1. Tracer en diagramme de Clapeyron (P, V) le cycle théorique de cette machine et déterminer en fonction de P_1, P_2, T_1, T_3 les volumes V_1, V_2, V_3, V_4 d'une mole de gaz dans les états 1, 2, 3, 4 ainsi que les températures T_2 et T_4 .

2. Préciser les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 échangées par une mole de gaz avec les sources chaude et froide, ainsi que le travail global W de cette mole au cours du cycle.

3. Sachant que le rendement théorique de cette machine est $R_{\text{théorique}} = \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ avec. Le rapport α étant imposé par les limites de résistance de l'installation, avec lequel des trois gaz suivants obtiendra-t-on le meilleur rendement ? **Argon $\gamma = 1,667$; Air $\gamma = 1,40$; Dioxyde de Carbone $\gamma = 1,31$**

4. Préciser alors pour le gaz ainsi choisi et pour les valeurs $\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 4, P_1=10^5 \text{Nm}^{-2}, T_1=300\text{K}, T_3=900\text{K}$, les valeurs de $R_{\text{the}}, V_1, V_2, V_3, V_4, T_2, T_4$ et W .

5. Comparer le rendement au rendement d'une machine fonctionnant selon le cycle de Carnot entre deux sources aux températures uniformes T_1 et T_3 .

Exercice 2

On comprime brutalement et adiabatiquement 8l d'oxygène (gaz parfait) de $P_1 = 1 \text{ atm}$ et $T_1 = 25^\circ\text{C}$ à $P_2 = 4 \text{ atm}$.

1. Déterminer la température et le volume de l'état final.

2. Calculer en joule W , Q , ΔU , ΔH et ΔS pour cette transformation. Pour le calcul de ΔS , Considérer une étape isotherme réversible suivie d'une étape isochore réversible.

Données : $O = 16$, $C_v = 5/2R$, $R = 0.082 \text{ l.atm/mol.K}$, $1 \text{ l.atm} = 101,3 \text{ J}$.

IV.6. Interprétation microscopique du second principe

Le **deuxième principe** de la thermodynamique peut s'interpréter au niveau microscopique c'est à dire au niveau des molécules du système, l'entropie est liée à la notion de **désordre moléculaire**. L'augmentation d'entropie d'un système isolé lors d'une transformation d'un état initial à un état final correspond à la tendance naturelle du système à augmenter son désordre qui va alors un maximum.

IV.7. Énoncés du troisième principe de la thermodynamique

Le troisième principe de la thermodynamique, appelé aussi principe de Nernst (1906), énonce que : L'entropie de tout corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu ($T = 0\text{K}$). Le troisième principe permet de calculer l'entropie absolue de tous les corps purs. Prenons une mole d'un corps pur à pression constante et supposons que nous partions de zéro absolu jusqu'à une température T où ce corps est à l'état gazeux. Quand la température augmente nous passons de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux. Les différentes transformations sont schématisées comme suit :



La variation d'entropie quand on passe du zéro absolu à la température T aura pour expression :

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T C_p(\text{Solide}) \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} C_p(\text{Liquide}) \frac{dT}{T} + \frac{L_v}{T_v} + \int_{T_v}^T C_p(\text{Gaz}) \frac{dT}{T} = S_T$$

Pour calculer le terme $\int_0^T C_p(\text{Solide}) \frac{dT}{T}$ on ne peut pas considérer la capacité calorifique massique ($C_{p(\text{solide})}$) constante dans l'intervalle de température $0 \text{ K} - T_f$. D'après les conséquences du 3^{ème} principe C_p tend vers zéro quand la température s'approche du zéro absolu. En effet pour des températures inférieures à 20 K la capacité calorifique suit la loi de Debye: $C_p = K T^3$. Comme le montre la relation précédente, la détermination de l'entropie absolue d'un corps est possible. Ainsi, on peut établir des tables qui donnent l'entropie des différents corps dans les conditions standards.

Exemple d'application

$S_{298}^\circ(C_{\text{graphite}}) = 1,37 \text{ cal/K.mol}$; $S_{298}^\circ(C_{\text{diamant}}) = 0,6 \text{ cal/K.mol}$; $S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = 16,73 \text{ cal/K.mol}$; $S_{298}^\circ(\text{Ca}, s) = 9,95 \text{ cal/K.mol}$; $S_{298}^\circ(\text{O}_2, g) = 34,6 \text{ cal/K.mol}$.

Correction

L'entropie d'une substance à une température T , différente de 298 K, s'obtient à partir de S_{298}° en exprimant la variation de S avec la température : $\Delta S_T^0 = S_{298}^0 = \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$.

Chapitre V

L'enthalpie Libre

L'enthalpie Libre (Énergie libre de Gibbs) (ΔG)

V. Introduction

La fonction entropie permet de prévenir le sens de la transformation mais son utilisation n'est pas évidente pour les réactions chimiques. En effet l'entropie à considérer est celle de l'univers (*ystème + milieu extérieur*) alors qu'il est préférable de définir des conditions liées directement au système étudié sans se soucier de l'extérieur. Ce dernier peut comporter plusieurs systèmes et les variations de ses entropies ne sont pas toujours faciles à déterminer. Ainsi, on définit deux nouvelles fonctions d'état : **l'enthalpie libre G** et **l'énergie libre F**.

V.1. L'enthalpie libre

L'enthalpie libre (ou **énergie libre de Gibbs**, ou simplement énergie de Gibbs) est une fonction d'état introduite par **Willard Gibbs**, et généralement notée **G**. Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

G : fonction d'état extensive s'exprime en joule.

« Au cours d'une transformation spontanée à pression et température constantes, l'enthalpie libre d'un système diminue. Lorsque sa valeur atteint une valeur minimale, le système sera à un état d'équilibre ».

D'après le 2^{ème} principe de la thermodynamique, une transformation est spontanée (*irréversible*) si :

$$\Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}} < 0$$

Par définition le terme : $\Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}}$ est appelé **Enthalpie libre** ou **fonction de Gibbs** noté d'où ΔG .

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

$$dG = dH - TdS$$

$$G = H - TS$$

Critères d'évolution (à $P=C^{te}$ et $T=C^{te}$)

Si $\Delta G < 0$: La transformation est spontanée (G diminue).

Réaction thermodynamiquement favorisée (possible)

Réaction spontanée

Si $\Delta G > 0$: La transformation ne peut pas avoir lieu spontanément (G augmente).

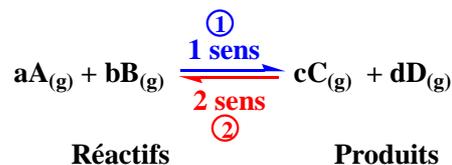
Réaction thermodynamiquement défavorisée (n'est pas possible)

Réaction non spontanée

Si $\Delta G = 0$: Le système est à l'état d'équilibre.

On est à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

Pour une réaction chimique



- L'évolution spontanée de la réaction est que $\Delta G < 0$: elle est spontanée.
- L'évolution non spontanée de la réaction est que $\Delta G > 0$:

$\Delta G < 0$: Réaction spontanée dans le **sens 1** (sens direct : *réactifs* → *produits*)

$\Delta G > 0$: Réaction spontanée dans le **sens 2** (sens inverse : *réactifs* ← *produits*)

$\Delta G = 0$: Réaction chimique en équilibre chimique (réaction est arrêtée) la réaction a lieu dans les 2 sens.

Exemple : l'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultraviolet :

$3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{3(g)}$ $\Delta_r G^\circ_{298} = + 164 \text{ kJ/mol}$ à pression atmosphérique et 298°K, on a :

$\Delta_r G^\circ_{298} = + 164 \text{ kJ/mol} > 0 \Rightarrow$ La réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$, et elle nécessite de l'énergie. Cette énergie vient de l'extérieur : du rayonnement ultra violet.

Note : L'enthalpie libre est appelé également « **potentiel thermodynamique** ».

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{réactifs}}$$

V.2.L'énergie libre

Pour une transformation isotherme s'effectuant à $V = c^{\text{ste}}$, on définit une fonction d'état notée « **F** » appelée « **Energie libre** ou **fonction de Helmholtz** » tel que :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$dF = dU - TdS$$

$$F = U - TS$$

De même :

Si $\Delta F < 0$: la transformation est spontanée (sens direct de la réaction).

Si $\Delta F > 0$: la transformation ne peut être spontanée (sens inverse de la réaction).

Si $\Delta F = 0$: le système est à l'équilibre.

V.2.1.Relation entre G et F

On a :

$$F = U - TS,$$

$$G = H - TS \text{ et } H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS = U - TS + PV$$

$$G = F + PV$$

V.3. Calcul de l'enthalpie libre et ses Variations

V.3.1. Transformation physique

Considérons une transformation physique d'un corps pur. Le signe de ΔG qui lui correspond dépend de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	La transformation est exothermique avec une augmentation de l'entropie $\Rightarrow \Delta G < 0 \quad \forall$ la température (la transformation est spontanée)
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est endothermique avec une diminution de l'entropie $\Rightarrow \Delta G < 0 \quad \forall$ la température (la transformation n'est pas spontanée)
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est exothermique avec une diminution de l'entropie : Le signe ΔG de dépend de la température : $\Delta G < 0$ si : $T < \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{\text{critique}}$
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est endothermique avec une augmentation de l'entropie : Le signe de dépend aussi de la température : $\Delta G < 0$ si : $T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{\text{critique}}$

Exemple

Considérons la transformation physique d'une mole de H_2O de l'état liquide à l'état gazeux :

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ/mol}$$

Calculons ΔG° à 368 K, 373 K et 378 K.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{\text{vap}} - T\Delta S^\circ_{\text{vap}} \text{ or } \Delta S^\circ_{\text{vap}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{T}$$

$$\text{AN : } \Delta S^\circ_{\text{vap}} = 118 \text{ J/K.mol}$$

$$\checkmark \text{ À } T = 368 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{\text{vap}} - 368\Delta S^\circ_{\text{vap}}$$

$\Delta G^\circ = 118 \text{ J/K.mol} \Rightarrow$ La transformation n'est pas possible.

$$\checkmark \text{ À } T = 373 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{\text{vap}} - 373\Delta S^\circ_{\text{vap}}$$

$\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow$ L'eau liquide est en équilibre avec l'eau gazeuse : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

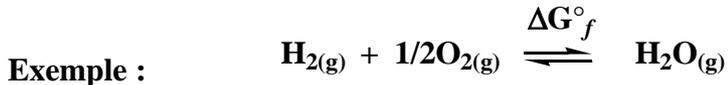
$$\checkmark \text{ À } T = 378\text{K} \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ - 378\Delta S_{\text{vap}}^\circ$$

$\Delta G^\circ = -0.600 \text{ J/K.mol} \Rightarrow$ La transformation est spontanée.

V.3.2. Réactions chimiques

V.3.2. a. L'enthalpie libre standard de formation (ΔG_f°)

On appelle enthalpie libre standard de formation d'un composé (ΔG_f°), la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants dans les conditions standards.

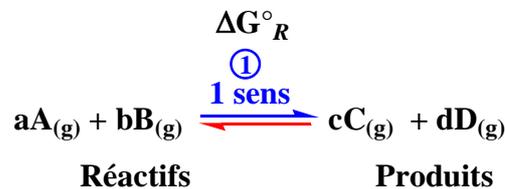


Pour un corps simple : ΔG_f° (corps simple) = 0

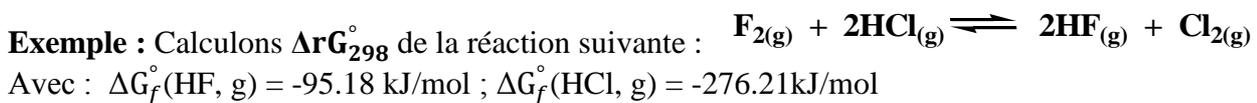
$$\text{Donc } \Delta G_f^\circ(\text{H}_{2,g}) = 1/2\Delta G_f^\circ(\text{O}_{2,g}) = 0$$

V.3.2. b. L'enthalpie libre d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique s'effectuant à $P = c^{\text{ste}}$ et $T = c^{\text{ste}}$:



Par définition, l'enthalpie libre standard ΔG_R° de la réaction est donné par :



D'après l'application de la loi de Hess : $\Delta_r G_{298}^\circ = \sum \Delta G_{\text{produits}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{réactifs}}^\circ$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2 \Delta G_{(\text{HF},g)}^\circ + \Delta G_{(\text{Cl}_2,g)}^\circ - (\Delta G_{(\text{F}_2,g)}^\circ + 2\Delta G_{(\text{HCl},g)}^\circ)$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2 \Delta G_{(\text{HF},g)}^\circ - 2\Delta G_{(\text{HCl},g)}^\circ$$

AN : $\Delta_r G_{298}^\circ = -362 \text{ kJ} < 0 \Rightarrow$ La réaction est spontanée dans les conditions standards.

Résumé Elle peut être calculée à partir des deux expressions : $\Delta_r G^\circ T = \Delta_r H^\circ T - T\Delta_r S^\circ T$

$$\Delta_r G^\circ T = \sum v_i \Delta_f G^\circ T_{(\text{produits } i)} - \sum v_j \Delta_f G^\circ T_{(\text{réactifs } j)}$$

Avec $\Delta_f G^\circ T = \Delta_f H^\circ T - T\Delta_f S^\circ T$ pour chaque réactif et produit de réaction

V.4. L'enthalpie libre molaire

V.4.1. Influence de la pression

La pression influence les gaz :

On a : $G = H - TS = U + PV - TS$

$$\Rightarrow dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

or : $dU = TdS - PdV$, d'où :

$$dG = T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = V dP - SdT$$

A $T = c^{ste}$ on aura: $dG = V dP$ d'où pour une variation de pression de P_1 à P_2 :

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

Pour un gaz parfait : $\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

$$\Delta G = G_T^{P_2} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- Dans les conditions standards, on définit l'enthalpie libre molaire standard à la température T noté G_T^0 et l'enthalpie libre molaire du gaz à la température T et à la pression P est donnée par l'expression :

$$\Delta G_T^P = G_T^0 + nRT \ln \frac{P}{P_{atm}}$$

$$\Delta G_T^P = G_T^0 + nRT \ln P$$

- Dans le cas d'un mélange gazeux supposé parfait : l'enthalpie libre molaire de chaque constituant i sous sa pression partielle P_i à la température T est donné par : $\Delta G_T^P(i) = G_T^0(i) + nRT \ln P(i)$

L'enthalpie libre total du mélange $G_{T(Total)}^0$ est donné par : $G_{T(i)}^0 = \sum n_i G_T^0(i)$.

Si on choisit $P_1 = 1 \text{ bar}$ (l'état standard),

Pour une mole d'un gaz pur, l'enthalpie libre molaire à la pression P : $\Delta G_T^P = G_T^0 + nRT \ln P$

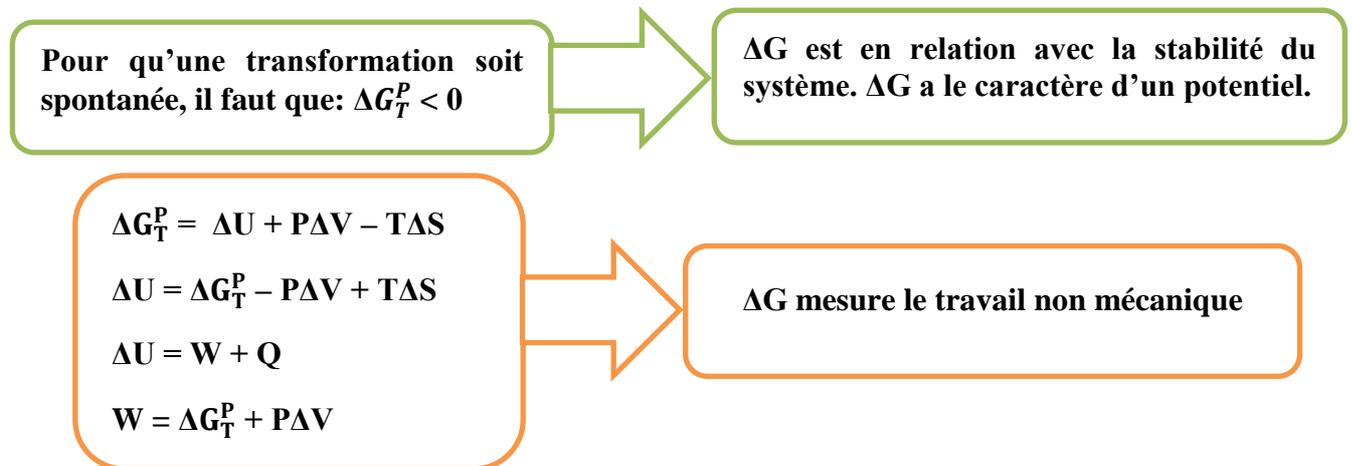
Pour une mole d'un gaz i dans un mélange, l'enthalpie libre molaire est fonction de la pression partielle P_i :

$$\Delta G_T^P(i) = G_T^0(i) + nRT \ln P(i)$$

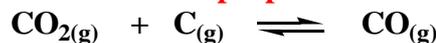
La relation $\Delta G_T^P(i) = G_T^0(i) + nRT \ln P(i)$ applicable dans le cas de gaz parfaits, peut être généralisée aux systèmes à constituants quelconques sous la forme: $\Delta G_T^P(i) = G_T^0(i) + nRT \ln a(i)$ où $a(i)$ est l'activité du constituant i .

V.5. Signification physique de la variation de l'enthalpie libre

Fonction enthalpie libre $G = H - TS$ (T et P constantes)



Exercice proposé



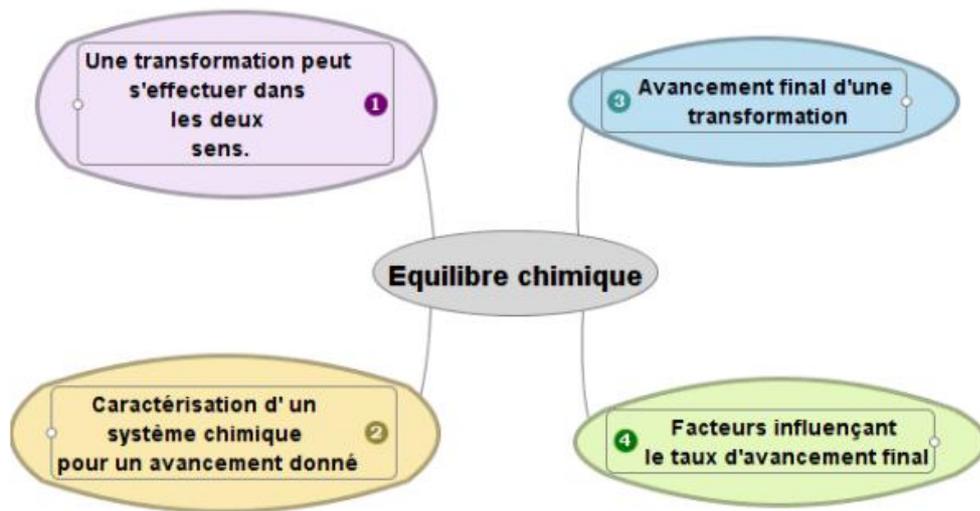
Soit la réaction suivante :

- 1) Calculer (ΔH_{298K}°) et (ΔH_{1000K}°).
- 2) Calculer (ΔS_{298K}°) et (ΔS_{1000K}°).
- 3) Calculer (ΔG_{298K}°) et (ΔG_{1000K}°).
- 4) Dans quel cas la réaction est spontanée?

Produits	ΔH_{298K}° (kJ.mole ⁻¹)	S_{298K}° (J.K ⁻¹ .mole ⁻¹)	C_P (J.K ⁻¹ .mole ⁻¹)
C	0	5,7	$9 + 7,3 \cdot 10^{-3} T$
CO	-110,53	197,9	$27 + 2,5 \cdot 10^{-3} T$
CO ₂	-393,51	213,6	$30 + 1,1 \cdot 10^{-2} T$

Partie 03: L'équilibre Chimique

Un système chimique est à l'équilibre lorsque les variables intensives (température, pression et activités chimique des réactifs et des produits) sont homogènes dans tout le système et restent constantes au cours du temps.



L'équilibre Chimique

I. Loi d'action de Masse

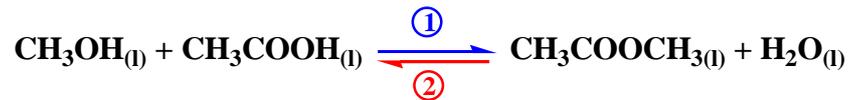
I.1. Objectifs

Après avoir bien compris les propriétés des principales fonctions thermodynamiques et leurs applications aux corps purs, on peut maintenant envisager l'application de ces fonctions aux réactions chimiques. Comment peut relier la variation de l'énergie libre (enthalpie libre : ΔG) et *les concentrations des réactifs et des produits dans un mélange en réaction ?*,

Quelles sont les lois qui gouvernent les réactions ?

I.1.1. Introduction

Réaction de l'estérification : Soit le mélange de méthanol (CH_3OH) et d'acide acétique (CH_3COOH). Laisse à lui-même, il réagit et se transforme partiellement à la température normale en acétate de méthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) et en eau. Si l'on mélange au contraire de l'acétate de méthyle et de l'eau, le système va évoluer vers la formation de méthanol et d'acide acétique. Si, en outre, on a pris soin dans chacun des deux cas de réaliser des mélanges équimoléculaires, on obtient le même mélange final.



Les deux systèmes précédents évoluent l'un vers l'autre et atteindront un état d'équilibre dynamique. Loin d'être figés, les réactifs continuent de réagir. Il y a donc réactions directe (*de gauche à droite sens 1*) et indirecte (de droite à gauche *sens 2*) de façon ininterrompue. On dit aussi qu'il y a équilibre entre deux réactions.

Les vitesses des deux réactions étant identiques, on obtient en apparence un état de non réaction.

I.1.2. Définitions

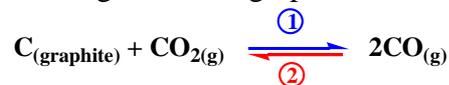
On appelle mélange tout système constitué d'au moins deux corps purs. Cette définition ne présume pas que les corps purs se dissolvent ou non mutuellement l'un dans l'autre. Par exemple, si la mixtion de l'eau et du pentane forme un mélange, il en est de même du chlorure de sodium, NaCl, immergé et donc solubilisé dans de l'eau.

✓ On appelle **équilibre homogène** tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase.

Comme les réactifs ne réagissent pas entre eux, il n'y pas d'équilibre chimique, mais seulement un équilibre physique.

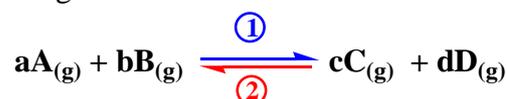
✓ On appelle **équilibre hétérogène** tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique

faisant intervenir au moins deux phases homogènes. Le mélange carbone graphite + dioxyde de carbone



gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant :

Rappels : Soit une réaction à la phase gazeuse :



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{c \ln P_C + d \ln P_D}{a \ln P_A + b \ln P_B} \right]$$

Produits *Réactifs*

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad \text{si } P_0 = 1 \text{ atm (état standard)} \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

La loi de HESS appliquée à la réaction permet de calculer la variation d'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \sum n_j G^\circ_{\text{produits}} - \sum n_i G^\circ_{\text{réactifs}}$$

soit: $\Delta G_i = \Delta G_i^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$; Équation qui s'écrit aussi sous la forme : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i P_i^{v_i}$ avec

ΔG° : Variation d'enthalpie libre standard de réaction.

$\Delta G_{(T)}^\circ$: Enthalpie libre molaire standard.

● Pour mélange idéal de gaz parfait, l'enthalpie libre molaire d'un constituant A_i dans le mélange est :

$$\Delta G_i = \Delta G_i^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Considérons la réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes :

A l'équilibre thermodynamique : T, P, composition ne varient pas au cours du temps. Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction soit nulle : $\Delta G_T^P = \Delta G_i = 0$, d'où :

$$\Delta G_i^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = 0 \Rightarrow \Delta G_i^\circ = - RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{\text{équilibre}}$$

A l'équilibre, le **quotient réactionnel** est égal à la **constante d'équilibre**. La valeur numérique de la constante d'équilibre est notée K, posons : $K_p = \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{\text{équilibre}}$; constante d'équilibre à l'équilibre (sans dimension).

Il vient : $\Delta G_i^\circ = - RT \ln K_p$. c'est la loi d'action de masse dont l'approche expérimentale a été faite par (Guldberg et Waage) à l'aide des considérations cinétiques.

Remarque

1. On peut calculer K_p : $\Delta G_i^\circ = - RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp \left(- \frac{\Delta G_i^\circ}{RT} \right)$, connaissant.

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, et ΔH° et ΔS° sont tabulées.

2. La constante d'équilibre thermodynamique K_p ne dépend que de la température (puisque $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ$: ne dépend que de T).

3. L'enthalpie libre standard de réaction ΔG° peut être également calculée à partir des enthalpies libres de formation ΔG° . La loi de HESS donne : $\Delta_r G^\circ = \sum n_j G^\circ_{\text{produits}} - \sum n_i G^\circ_{\text{réactifs}}$ et par analogie à ΔH_f° .

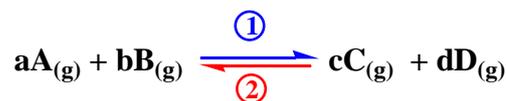
I.1.3. Constantes thermodynamiques K_a , K_T , K_p , K_c et K_y

Loi de Lewis : L'activité d'un composé faisant partie d'un mélange gazeux est égale à la pression partielle de ce composé gazeux multipliée par le coefficient d'activité du gaz à la pression totale du mélange. $a_i = P_i \gamma_i = x_i P \gamma_i$ où x_i est la fraction molaire du gaz i , P est la pression totale, et γ_i est le coefficient d'activité.

Pour : un gaz parfait $a_i = P_i$, corps pur (solide, liquide, solvant) $a_i = 1$, soluté (molécules ou ions) très dilué $a_i = c_i$ (c_i : concentration de A_i). Dans un gaz, $a = P \cdot \gamma$ où a est l'activité ou encore appelé la fugacité, P est la pression partielle, et γ est le coefficient d'activité.

I.1.3.1. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre (K_a)

Soit la réaction :



$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \Rightarrow \Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{(P \cdot \gamma)^c \cdot (P \cdot \gamma)^d}{(P \cdot \gamma)^a \cdot (P \cdot \gamma)^b} \right) \Rightarrow \Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P^c \cdot P^d \cdot \gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{P^a \cdot P^b \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \right)$$

Dans cette équation, a est l'activité du réactif A.

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la variation d'énergie libre au cours de la réaction soit nulle :

$$\Delta G_T^P = 0 \text{ et } \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P^c \cdot P^d \cdot \gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{P^a \cdot P^b \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \right) = 0 \Rightarrow \Delta G_T^\circ = - RT \ln \left(\frac{P^c \cdot P^d \cdot \gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{P^a \cdot P^b \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \right)$$

À température donnée, la valeur du membre de droite de l'équation est constante.

$$K_a = \frac{P_C^c \cdot P_D^d \cdot \gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}, \text{ On pose } K_p = \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \text{ et } K_\gamma = \left(\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \right) \Rightarrow K_a = K_p \cdot K_\gamma$$

K_a est la constante d'équilibre mesurée ou exprimée en fonction des activités de chacun des constituants de l'équilibre.
 K_p est la constante d'équilibre mesurée ou exprimée en fonction des pressions partielles. K_γ est la constante d'équilibre mesurée ou exprimée en fonction des coefficients d'activité. Pour un gaz réel, cette valeur dépend de la pression totale. Pour un gaz parfait : $K_\gamma = 1$ et $K_a = K_p$.

En général, pour un gaz réel, $K_\gamma = 1$ tant et aussi longtemps que la pression totale reste inférieure à 10 atmosphères. D'où : $K_a = K_p = K_T$, Il faut noter que : $K_a(\text{réaction directe}) = \frac{1}{K_a(\text{réaction inverse})}$.

I.1.3. 2. Expression de K_p et de K_c

En phase gazeuse, selon la loi de MARIOTTE, $P = (n/V) RT = C RT$ où c représente le nombre de moles par unité de volume. $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{(CRT)^c \cdot (CRT)^d}{(CRT)^a \cdot (CRT)^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{RT^c \cdot RT^d}{RT^a \cdot RT^b}$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta v}, \text{ avec } \Delta v = (c + d) - (a + b)$$

Si $\Delta v = 0$, $\Delta(RT)^{\Delta v} = 1$ et $K_p = K_c$, La transformation se fait à volume constant.

Remarque

1. Lorsque les réactifs et les produits sont dans des phases différentes, la constante d'équilibre ou le quotient réactionnel ne fait intervenir que les substances de la phase la moins condensée.

Par exemple, dans un système comprenant phases solide et gazeuse, seule la phase gazeuse intervient dans l'expression de la constante d'équilibre.

2. Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre ne dépend que du milieu et de la température. Elle est indépendante des concentrations ou pressions des réactifs et produits initialement présentes.

I.1.3. 3. Expression de K_p en fonction de K_χ

$$(\chi : \text{représente la fraction molaire}) : \chi = \frac{n_x}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_x}{n} = \frac{P_x}{P}$$

L'équation précédente peut se réécrire sous la forme : $K_c = K_p(RT)^{-\Delta v} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$

Comme $C_x = \frac{n_x}{V}$, $\chi = \frac{n_x}{n}$ et $PV = n RT \Rightarrow \chi = C_x \cdot \left(\frac{V}{n}\right) = C_x \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)$

$$K_\chi = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} = K_p(RT)^{-\Delta v} \cdot \frac{P^{-\Delta v}}{(RT)^{-\Delta v}}$$

$$K_\chi = K_p \cdot P^{\Delta v}$$

Si à nouveau, la variation de molécularité de la réaction est nulle, $\Delta v = 0$, $\Rightarrow K_\chi = K_p$ puisque $P^{-\Delta v} = 1$.

Il faut noter que : K_T ne dépend que de la température T , ainsi que pour K_p et K_c , par contre $K_\chi = f(T, P)$.

I.1.4. Variation de K_p et de ($K_a = K_T$) avec T

I.1.4.1. Équation de Van't Hoff

Relation de Gibbs Helmholtz s'obtient de : $G = H - TS \Leftrightarrow H = G + TS$ et comme : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$
 $= -SdT + VdP$ donc : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

C'est l'équation de Gibbs Helmholtz énoncée en 1872. La même équation peut s'appliquer aux variations de grandeurs thermodynamiques, par exemple celles survenant au cours d'une réaction chimique, donc en changeant les fonctions G et H par leur variation ΔG et ΔH . On peut aussi calculer les équations suivantes :

Dérivons la fonction $\left(\frac{G}{T}\right)_P^{RT}$ par rapport à la température T, on obtient : $\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2}$

$$\Rightarrow -T^2 \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \text{ et } G = T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + H \Rightarrow -T^2 \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P + G - H$$

$$\Rightarrow H = -T^2 \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P \text{ ou encore : } \frac{H}{T^2} = - \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P, \text{ A l'équilibre, l'équation } \Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}\right)$$

peut se réécrire sous la forme : $\Delta G_T^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}\right) = -RT \ln K_a$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right)}{dT}\right]_P, \text{ mais d'après la relation de Gibbs Helmholtz : } \left[\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right)}{dT}\right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \text{ dans le cas d'un gaz parfait, } K_a = K_p = K_T, \text{ d'où } \frac{d \ln K_T}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}.$$

C'est l'équation de **Van't Hoff (1884)**. Cette équation permet de prévoir facilement l'influence de la température sur un équilibre ($RT^2 > 0$). Pour intégrer cette équation, il faut non seulement connaître la variation de l'enthalpie standard de réaction, ΔH° , mais également les variations de ΔH° avec la température : $\Delta H^\circ = f(T)$. En considérant l'intervalle de température assez petit, on peut supposer que ΔH° est constant.

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K_T = \int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right].$$

I.2. Déplacement de l'équilibre

I.2.1. Principe de Le Chatelier

Le principe de Le Chatelier, ou loi générale de modération, déduite d'observations expérimentales, a été énoncé par Henry Le Chatelier (*chimiste français, 1850-1936*) en 1884. Ce principe est applicable dans le cadre d'un déplacement d'équilibre, et non pas d'une rupture d'équilibre.

Énoncé

"Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet."

Autres formulations

- Lorsqu'un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il réagit de manière à minimiser l'effet de la perturbation ;
- Un système thermodynamique en équilibre soumis à une perturbation (introduction d'un nouveau constituant, augmentation de la pression, variation de la température, etc...) tend à s'opposer à cette perturbation, le déplacement de l'équilibre tendant à restituer les conditions initiales ;
- Si un système chimique à l'équilibre est soumis à une modification de certains paramètres ayant pour effet de perturber cet équilibre, ledit système évolue dans la direction qui contrecarre la modification imposée, de manière à se réajuster à un nouvel état d'équilibre caractérisé par la même valeur de constante thermodynamique.

I.2.1.a. Modifications de la pression et du volume

Énoncé

"Une augmentation de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à température constante provoque un déplacement d'équilibre, voire une rupture d'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne, à température et pression constantes, d'une diminution de volume".

Exemple : Considérez la réaction : $2\text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

Prédisez dans quel sens aura lieu la réaction nette causée par une diminution de la pression (*une augmentation de volume*) du système à température constante.

Solution: Si on diminue la pression, le principe de Le Chatelier dit que le système essaiera de combattre cet effet en augmentant la pression. Il peut faire ceci en augmentant le nombre total de moles de gaz en déplaçant l'équilibre vers les produits.

Note : Une augmentation de la pression totale qui est accomplie par l'ajout d'un gaz spectateur (i.e., un qui n'est pas impliqué dans la réaction) n'a pas d'effet sur les pressions partielles des réactifs et des produits. Il n'a donc aucun effet sur la position d'équilibre.

I.2.1.b. Modifications de la température

Énoncé

"Une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression ou à volume constant entraîne un déplacement voire une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui, à température et pression ou volume constants est endothermique".

- ✓ Les modifications des concentrations et des pressions n'ont pas d'effet sur la valeur de K ;
 - ✓ Cependant, lorsque la température varie, la valeur de K varie ;
- pour prédire l'effet de la température sur la position d'équilibre, considère la chaleur comme un réactif ou un produit :

✚ Pour une réaction endothermique, la chaleur est un "réactif"



✚ Pour une réaction exothermique, la chaleur est un "produit"



I.2.1.c. Modifications de la température

Selon le principe de Le Chatelier :

● Pour une réaction endothermique:

- ✓ Une augmentation de la température déplacera la position d'équilibre vers les produits ;
- ✓ Une diminution de la température déplacera la position d'équilibre vers les réactifs.

● pour une réaction exothermique:

- ✓ Une augmentation de la température déplacera la position d'équilibre vers les réactifs ;
- ✓ Une diminution de la température déplacera la position d'équilibre vers les produits.

I.2.1.d. Rôle d'un catalyseur

Un catalyseur augmente la vitesse des réactions directe et inverse en réduisant la barrière énergétique entre les réactifs et les produits (*on en verra plus sur ce sujet dans les sections sur la cinétique*) ;

- ✓ Un catalyseur n'a pas d'influence sur la position d'équilibre ;
- ✓ Un catalyseur nous permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement.

En conclusion

Réaction endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$

- ✓ $\nearrow T, \nearrow K_0, A_2 > 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (*sens direct*)
- ✓ $\searrow T, \searrow K_0, A_2 < 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (*sens indirect*).

Réaction exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$

- ✓ $\nearrow T, \searrow K_0, A_2 < 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (*sens indirect*)
- ✓ $\searrow T, \nearrow K_0, A_2 > 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (*sens direct*).

évolue alors vers un nouvel état d'équilibre.

Exercices proposés



Considérez la réaction Quel effet sur le système aurait:

- Une augmentation de la pression par diminution de volume?
- Une augmentation de la pression par addition de O_2 (g)?
- Une diminution de la température?
- L'ajout d'un catalyseur?

Correction

- Position d'équilibre déplacé vers les produits ;
- Position d'équilibre déplacé vers les produits ;
- Position d'équilibre déplacé vers les réactifs
- Aucun effet sur la position d'équilibre.

Exercice 1

Soit l'équilibre : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$

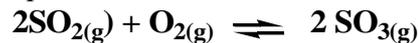
Prévoir dans quel sens se déplacera l'équilibre

Si : 1. on ajoute du dihydrogène au mélange à l'équilibre ;

2. on retire, par une technique appropriée, de l'ammoniac du mélange à l'équilibre.

Exercice 2

Soit le système inversible suivant, à l'équilibre dans une enceinte fermée :

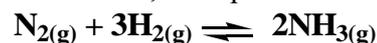


Cette réaction est exothermique dans le sens direct. Comment évoluera la concentration en trioxyde de soufre ;

- Si on augmente la concentration en dioxyde de soufre ;
- Si on diminue la concentration en dioxygène ;
- Si on diminue la pression totale ;
- Si on fournit de la chaleur au système.

Exercice 3

Soit le système inversible suivant, à l'équilibre dans une enceinte fermée :



Pour favoriser la production d'ammoniac, a-t-on intérêt :

- À travailler à haute ou à basse pression ?
- À travailler à haute ou à basse température ?

La réaction est exothermique dans le sens direct.

Cinétique Chimique

- A. Azzouz, Cinétique Chimique, *Éditions Berti, Tipaza, 1991*
- A. Derdour, Cours de Cinétique Chimique, *Editions OPU, Alger, 1988.*
- B. Fremaux, Eléments de cinétique et de catalyse, technique *Lavoisier, 1998.*
- D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, 77^e édition. *CRC Press, 1996.*
- E. James House, Principles of Chemical Kinetics, 2^{ème} ed, *Elsevier Inc., London, 2007.*
- G. Pannetier, P. Souchay. Chimie générale-Cinétique chimique, Masson Paris, **1964.**
- G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut et O. Zahraa, Cinétique et Catalyse, *Éditions Technique & Documentation, Paris, 1996.*
- G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet, Cinétique et catalyse, *Lavoisier, 2011.*
- J.Chamboux, J. Tardieu de Maleissye, V. Viossat, Cinétique chimique Rappels théoriques et applications. Presses Universitaires de France, Paris, **1985.**
- M. Robson Wright, An Introduction to Chemical Kinetics, *Editions John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004.*
- M. Soustelle, An Introduction to Chemical Kinetics. *London: Wiley-ISTE, 2011.*
- P. William Atkins, Eléments de Chimie Physique, *Editions DeBoek Université, Bruxelles, 1997*
- P. Morlaes, J.C. Morlaes, Cinétique chimique, *Vuibert, 1981.*

Thermodynamique

- B. Fosset, J-B.Baudin, F. Lahitète, V.Prévoist, Chimie Tout-en-un, PSIPSI, Cours et exercices corrigés, *Dunod, Paris, 2008.*
- B. Baharmast, R. Barlet, J. Bouteillon, J.C. Poignet. Thermodynamique et cinétique chimiques Chapitres V et VI Collection Comprendre et approfondir la Chimie, *Dunod Paris, 1996.*
- C. Lhuillier, J. Rous, Introduction à la thermodynamique, *Edition Dunod, 1999.*
- C. Coulon, S. Le Boiteux et P. Segonds .Thermodynamique Physique Cours et exercices avec solutions, *Edition dunod, 1997.*
- C. Vanhaverbeke. Cinétique chimique, Chapitre I . Université Joseph Fourier de Grenoble, *Polycopié de cours .2012.*
- C. Coulon, S. Le-Boiteux et P. Segonds. Thermodynamique physique Cours et exercices avec solutions. *Edition Dunod, 1997.*
- F. Laffitte, M. Rouquérol. La réaction Chimique.Tome 2, Aspects thermodynamiques et cinétiques- Leçons 66 à 91-Collection, Enseignement de la Chimie, *Masson Paris, 1991.*
- G. Germain, M.Notin, H.D.C. De Roger Mari, C.Roques. Principes, lois d'action de masse - Comprendre et appliquer la thermodynamique chimique *.Carmes, Masson, 1976.*
- H. Bouleghlem , S. Zidane .TD et Cours en Thermodynamique et cinétique chimique de Chimie 2, Département SM, Université Mohamed Boudiaf-Msila , *Polycopié de cours, 2008 Jusqu'à 2021.*
- H. B. Callen. Thermodynamique, Cours , *Edition John Wiley and Sons, 1960.*
- J.Vidal, Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, *Editions Technip, 1997.*
- J. Boubroff, Thermodynamique classique, Orsay, **2009.**
- P.W.Atkins, J. De Paula, Chimie Physique, 4^{ème} édition, *De Boeck Supérieur, 2013.*
- M. Soustelle, Transformations entre phases ,Vol 5, *ISTE Editions, 2016.*
- O. Perrot. Cours de Thermodynamique. I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque. *Polycopié de cours, 2011.*
- P. L. Fabre, Thermodynamique et cinétique chimique, résumés des cours et exercices corrigés, *Ellipses ,2015.*
- P. Arnaud. Exercices résolus de chimie physique, Chapitre VIII. *Dunod Paris, 1994*
- R. Bisson. Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation expérimental, caractérisation et premiers résultats. *Thèse de doctorat école polytechnique, 2004.*
- R. Ouahès et B. Dévallez. Chimie Générale, 6^{ème} Edition Corrigé, OPU- Alger & Publisud- Paris, **2005.**

R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le- Boiteux et C. Rivenc. Thermodynamics, Cours et travaux dirigés de thermodynamique. Université Bordeaux, *Polycopié de cours*, 2003.

R. Gaboriaud. Thermodynamique : Éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. *Ellipses Paris*, 1998.

S. B. Ghorbal, A.Ghorbal Cinétique chimique et notions de catalyse, résumé de cours et problèmes corrigés, *Centre de publication universitaire*, 2012.

l'équilibre Chimique

A. Johnstone. Chemical equilibrium and its conceptual difficulties. *Education in chemistry*, Vol. 14, 1977.

A.W. Searcy et D. Beruto, Kinetics of endothermic decomposition reactions. I. Steady-state chemical steps, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, No . 4, 1976.

C.Furio, E.Ortiz. Persistencia de errores conceptuales en el equilibrio quimico. *Ensenanza de las ciencias*, Vol. 1, 1983.

D.Cross."Atome, acides bases, équilibre. Quelles idées se font les étudiants en arrivant à l'université ?". *Revue Française de Pédagogie*, N° 68, 1984.

J. F. Dereux. Exercices de chimie générale relatifs au cours, ULG, 2004.

M. Gorodetsky, E.Gussarsky. Misconceptualization of the chemical equilibrium concept as realed by different evaluation methods. *European Journal of science education*, Vol. 8,1986.

Mc. Quarrie , Chimie générale, Traduction 3^{ème} édition, édition De Boeck, 2003.

R. Cloots. Exercices de chimie générale relative au cours, ULG, 2004.

V. Hackling, J.Garnett. Misconceptions of chemical equilibrium. *European Journal of science education*, Vol. 7, 1985.

Tableau . Les unités de mesure de la température les plus utilisées

Kelvin (K)	$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$
Fahrenheit (F)	$T(F) = 9/5 T(^{\circ}C) + 32$ $T(F) = 9/5 T(K) - 255.38$
Rankine (R)	$T(R) = 9/5 T(^{\circ}C) + 491.67$ $T(R) = 9/5 T(K)$

Tableau . Quelques unités et valeurs numériques utilisés en thermodynamique

	Système MKSA	Autres unités
Pression P= F/S	Pascal Pa= N.m⁻²	atmosphère (atm), bar, mmHg 1 atm = 1.01325.10⁵ Pa 1 bar = 1.01325 Pa 1atm= 760 mmHg
Travail mécanique dW= F.dx	Joule J= N.m	calorie (cal) 1cal= 4.185 J
Chaleur Q	Joule	calorie (cal)