



**Ministère de L'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique**  
**Université de Aïn Témouchent –Belhadj Bouchaib**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Science de la Matière**

**Polycopié pédagogique**

**Titre**

**Cours de Thermodynamique**

**Destiné aux étudiants : 1<sup>ère</sup> année Socle Commun Licence (L1) (ST)**

**Présenté par : Dr. ALLAL Asma**

**Année : 2024-2025**

# Préface

## Préface

Ce polycopié présente le cours de Thermodynamique, destiné particulièrement aux étudiants de première année Socle Commun Licence (L1) en Sciences et Technologie (ST).

Il porte essentiellement sur les trois principes fondamentaux de la thermodynamique et leurs applications, ainsi que sur une partie dédiée à l'enthalpie libre et aux équilibres chimiques.

Le document est composé de cours illustrés par des exemples et d'exercices corrigés à la fin de chaque chapitre. Il est conforme au programme de thermodynamique de première année ST agréé par le ministère.

Les notions sont présentées de manière simplifiée et renforcées par des exercices afin d'aider les étudiants à mieux assimiler les concepts abordés et à réussir leurs évaluations.

Le polycopié est structuré en cinq chapitres organisés comme suit :

**Chapitre I** : Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques

**Chapitre II** : Calorimétrie et travail des forces en thermodynamique

**Chapitre III** : Bases et applications des principes thermodynamiques

**Chapitre IV** : Second principe de la thermodynamique et entropie

**Chapitre V** : Enthalpie libre et équilibres chimiques

# **SOMMAIRE**

## SOMMAIRE

<b>Chapitre I : Introduction aux Gaz Parfaits et aux Systèmes Thermodynamiques</b> .....	
<b>I.1.Équation d'état des gaz parfaits</b> .....	<b>1</b>
<b>I.2. Lois fondamentales des gaz parfaits</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2.1 Loi de Boyle-Mariotte</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2.2 Loi de Charles</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2.3 Loi de Gay-Lussac</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2.4 Loi de Dalton</b> .....	<b>3</b>
<b>I.2.4.1 Fraction molaire d'un gaz</b> .....	<b>3</b>
<b>I.3.Définitions des Systèmes Thermodynamiques</b> .....	<b>4</b>
<b>I.3.1 Types de Systèmes Thermodynamiques</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3.2 Caractéristiques d'un Système Thermodynamique</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3.3 Variables d'État</b> .....	<b>6</b>
<b>I.3.4 Fonctions d'État</b> .....	<b>6</b>
<b>Chapitre II : Calorimétrie et Travail des Forces et de la Pression :</b> .....	
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>8</b>
<b>II.2. Calorimétrie</b> .....	<b>8</b>
<b>II.2.1. Notion de Chaleur et Capacité Calorifique Thermique</b> .....	<b>9</b>
<b>II.2.2. Valeur en Eau du Calorimètre ou masse en eau « <math>\mu</math> »</b> .....	<b>10</b>
<b>II.2.3. Types de Calorimètres</b> .....	<b>10</b>
<b>II.2.4. Changement d'État</b> .....	<b>10</b>
<b>II.3. Travail en Thermodynamique</b> .....	<b>13</b>
<b>II.3.1 Travail total pour une transformation finie</b> .....	<b>14</b>
<b>II.4. Travail dans les Transformations Réversibles et Irréversibles</b> .....	<b>15</b>
<b>II.4.1 Transformation ou évolution thermodynamique</b> .....	<b>15</b>
<b>II.4.2 Travail d'un Processus Irréversible</b> .....	<b>16</b>
<b>II.4.3 Travail d'un Processus Réversible</b> .....	<b>16</b>
<b>II.5. Exemples de Calcul du Travail</b> .....	<b>16</b>
<b>II.5.1 Transformation Isobare (<math>P = \text{constant}</math>)</b> .....	<b>16</b>
<b>II.5.2 Transformation Isochore (<math>V = \text{constant}</math>)</b> .....	<b>16</b>
<b>II.5.3 Transformation Isotherme Réversible (<math>T = \text{constant}</math>)</b> .....	<b>16</b>
<b>Chapitre III : Principes Fondamentaux de la Thermodynamique :</b> .....	<b>1</b>
<b>III.1. Principe Zéro de la Thermodynamique (Équilibre Thermique)</b> .....	<b>20</b>
<b>III.2. Premier Principe de la Thermodynamique (Conservation de l'Énergie)</b> .....	<b>20</b>
<b>III.2.1 Fonction d'état</b> .....	<b>21</b>
<b>III.2.2 Cas particuliers des transformations thermodynamiques :</b> .....	<b>22</b>
<b>III.2.2.1. Transformation adiabatique (pas d'échange de chaleur, <math>Q=0</math>) :</b> .....	<b>22</b>
<b>III.2.2.2. Transformation isochore (<math>V</math> constant, <math>W = 0</math>)</b> .....	<b>22</b>

III.2.2.3. Transformation isobare (P constant) :.....	22
III.2.2.4. Transformation isotherme (T constant) :.....	23
III.2.3 Relation entre $Q_V$ ( $\Delta U$ ) et $Q_P$ ( $\Delta H$ ).....	23
III.2.4 Relation entre les capacités calorifiques molaires à volume constant $C_V$ et à pression constante $C_P$ d'un gaz parfait.....	25
III.2.5 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace et travail... 25	
a. Lois de Laplace .....	24
b. Autres formes de la loi de Laplace.....	26
c. Travail de la transformation adiabatique réversible.....	26
III.3. Applications du 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique à la thermochimie.....	31
III.3.1. Définitions .....	31
III.3.2. Différentes catégories d'enthalpie.....	32
a. Enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ ).....	31
b. Enthalpie de changement de phase .....	31
c. Enthalpie de réaction ( $\Delta H_{\text{réaction}}$ ).....	31
d. Enthalpie de liaison .....	32
III.3.3. Détermination des Enthalpies – Loi de Hess .....	33
III.3.4. Effet de la Température sur les Enthalpies (Loi de Kirchhoff) .....	35
III.3.5. Énergie Réticulaire.....	36
Chapitre IV : Le Second Principe de la Thermodynamique et l'Entropie .....	
IV.1. Introduction.....	39
IV.2. Irréversibilité et sens d'évolution des transformations naturelles .....	39
IV.3. Énoncé du second principe de la thermodynamique.....	40
IV.4. Notion d'entropie et désordre.....	40
IV.5. Calculs de la variation d'entropie .....	42
IV.5.1. Au cours de la détente isotherme d'un gaz parfait.....	42
IV.5.2. Au cours d'un changement d'état physique.....	42
IV.5.3. Au cours d'un chauffage ou refroidissement .....	43
IV.5.4. Au cours d'un processus adiabatique .....	43
IV.6. troisième principe de la thermodynamiques .....	42
IV.7. Entropie standard.....	44
IV.8. Entropie Standard de Réaction ( $\Delta_r S^\circ$ ).....	44
IV.9. Influence de la Température sur l'Entropie de Réaction.....	45
Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques .....	
V.1. Enthalpie libre .....	47
V.1.1. Critère de spontanéité.....	48
V.1.2. Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ_{298K}$ ).....	49
a. Calcul de $\Delta_r G^\circ_{298K}$ de réaction à partir de $\Delta_r H^\circ_{298K}$ et $\Delta_r S^\circ_{298K}$ .....	49
b. Calcul de $\Delta_r G^\circ_{298K}$ de réaction à partir des enthalpies libres standard de	

formation ( $\Delta G_f^0$ ) .....	49
V.1.3. Influence de la température sur l'enthalpie libre standard de réaction .....	51
V.2. Équilibres Chimiques.....	53
V.2.1. Notion d'équilibre chimique .....	53
V.2.2. Constante d'équilibre : loi de Gulberg et Waage.....	53
V.2.3. Équilibres homogènes et hétérogènes.....	54
V.2.3.1. Équilibre homogène :.....	54
V.2.3.2. Équilibre hétérogène.....	56
V.2.4. Sens d'évolution d'une réaction .....	58
V.2.5. Enthalpie libre et équilibre.....	59
V.2.6. Variation de la constante d'équilibre avec la température : loi de Van'thoff.....	60
V.2.7. Principe de Le Chatelier .....	60
V.2.7.1. Influence de la température : Loi de Vant'hoff .....	61
V.2.7.2. Influence de la concentration des constituants.....	61
Références bibliographiques .....	62

# **Chapitre I :**

## **Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques**

## Chapitre I : Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques

Un gaz parfait est un modèle idéal qui permet de comprendre et de prédire le comportement des gaz dans différentes conditions. Ce modèle repose sur des hypothèses simplificatrices :

- Les particules sont considérées comme ponctuelles, sans volume propre.
- Il n'existe aucune interaction attractive ou répulsive entre les particules.
- Les collisions entre les particules et avec les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Ces hypothèses rendent le modèle simple, mais suffisant pour expliquer le comportement des gaz dans de nombreuses situations pratiques, en particulier lorsque la température est suffisamment élevée et la pression faible.

Ce chapitre explore les lois fondamentales des gaz parfaits, leur équation d'état, et leurs applications en chimie.

### I.1.Équation d'état des Gaz Parfaits

Les lois précédentes peuvent être combinées en une seule équation d'état :

$$\boxed{P \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

avec :

- P : pression (en Pa ou atm),
- V : volume (en m<sup>3</sup> ou L),
- n : quantité de matière (en mol),
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue (en K).

Valeurs de la Constante des Gaz Parfaits (R) :

Les différentes valeurs de la constante des gaz parfaits (R) selon les unités utilisées :

- R = 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>
- R = 0,0821 L·atm·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>
- R = 1,987 Cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> / 1 calorie (cal) = 4,184 joules (J)
- R = 62,364 L·mmHg·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>
- R = 83,144 mL·bar·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

**Exemple** : Calculer le volume occupé par 1 mole de gaz parfait à 273 K et sous 1 atm.

## Chapitre I : Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques

*Solution* :  $V = (n \cdot R \cdot T) / P = (1 \cdot 0,0821 \cdot 273) / 1 = 22,4 \text{ L}$ .

### I.2. Les lois fondamentales des Gaz parfaits

#### I.2.1 Loi de Boyle-Mariotte

Énoncé : À **température constante**, le produit de la pression (P) et du volume (V) d'un gaz parfait est constant :

$$P \cdot V = \text{constante} \quad (T = \text{constante})$$

*Exemple* : Un gaz occupe un volume de 5 L sous une pression de 2 atm. Si la pression devient 1 atm, quel est le nouveau volume ?

*Solution* :  $V_2 = (P_1 \cdot V_1) / P_2 = (2 \cdot 5) / 1 = 10 \text{ L}$ .

#### I.2.2 Loi de Charles

Énoncé : À **pression constante**, le volume (V) d'un gaz est proportionnel à sa température absolue (T) :

$$V / T = \text{constante} \quad (P = \text{constante})$$

*Exemple* : Un gaz à 273 K occupe 22,4 L. Quel sera son volume à 546 K ?

*Solution* :  $V_2 = (V_1 \cdot T_2) / T_1 = (22,4 \cdot 546) / 273 = 44,8 \text{ L}$ .

#### I.2.3 Loi de Gay-Lussac

Énoncé : À **volume constant**, la pression (P) d'un gaz est proportionnelle à sa température absolue (T) :

$$P / T = \text{constante} \quad (V = \text{constante})$$

*Exemple* : Un gaz à 300 K exerce une pression de 2 atm. Quelle sera sa pression à 450 K ?

*Solution* :  $P_2 = (P_1 \cdot T_2) / T_1 = (2 \cdot 450) / 300 = 3 \text{ atm}$ .

## I.2.4 Loi de Dalton

Enoncé : Dans un mélange de gaz, la pression totale est égale à la somme des pressions exercées par chaque gaz, comme s'il était seul dans le volume.

**La formule :**

$$P_{\text{totale}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

$$P_{\text{totale}} = (n_1RT/V) + (n_2RT/V) + (n_3RT/V) + \text{etc} = (n_1 + n_2 + n_3) RT / V$$

$P_1, P_2, P_3, \dots$  etc., sont les pressions partielles des gaz.

$$\text{Avec } \frac{P_1}{P_{\text{totale}}} = \frac{\frac{n_1RT}{V}}{\frac{(n_1+n_2+n_3+\dots)RT}{V}}$$
$$\frac{P_1}{P_{\text{totale}}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_{\dots}} = \frac{n_1}{n_{\text{totale}}}$$

### I.2.4.1 La Fraction molaire d'un gaz

La fraction partielle ( $\chi$ ) d'un gaz dans un mélange représente la proportion de ce gaz par rapport à la quantité totale de gaz. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\chi_i = n_i / n_{\text{total}}$$

- $\chi_i$  : Fraction partielle du gaz i.
- $n_i$  : Nombre de moles du gaz i.
- $n_{\text{total}}$  : Nombre total de moles dans le mélange.

La loi de Dalton relie cette fraction molaire à la pression partielle du gaz :

$$P_i = \chi_i \cdot P_{\text{total}}$$

- $P_i$  : Pression partielle du gaz i.
- $P_{\text{totale}}$  : Pression totale du mélange de gaz.

Ainsi, chaque gaz exerce une pression proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange.

**Exemple :**

Un ballon contient un mélange de gaz avec les quantités suivantes :

## Chapitre I : Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques

- O<sub>2</sub> : 2 moles.
- N<sub>2</sub> : 3 moles.
- CO<sub>2</sub> : 1 mole.

La pression totale dans le ballon est de  $P_{\text{total}} = 600$  mmHg.

- Calcul des fractions partielles ?

*Solution :*

$$n_{\text{total}} = n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2} = 2 + 3 + 1 = 6 \text{ moles}$$

$$\text{Fraction de O}_2 : \chi_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} / n_{\text{total}} = 2 / 6 = 0.333$$

$$\text{Fraction de N}_2 : \chi_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} / n_{\text{total}} = 3 / 6 = 0.500$$

$$\text{Fraction de CO}_2 : \chi_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{total}} = 1 / 6 = 0.167$$

- Calcul des pressions partielles ?

*Solution :*

$$\text{Pression partielle de O}_2 : P_{\text{O}_2} = \chi_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{total}} = 0.333 \cdot 600 = 200 \text{ mmHg}$$

$$\text{Pression partielle de N}_2 : P_{\text{N}_2} = \chi_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{total}} = 0.500 \cdot 600 = 300 \text{ mmHg}$$

$$\text{Pression partielle de CO}_2 : P_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{total}} = 0.167 \cdot 600 = 100 \text{ mmHg}$$

- Vérification :

La somme des pressions partielles doit donner la pression totale :

$$P_{\text{total}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{CO}_2} = 200 + 300 + 100 = 600 \text{ mmHg.}$$

En conclusion, la loi de Dalton permet de déterminer la pression totale d'un mélange de gaz à partir des fractions partielles. Cette approche est utilisée dans plusieurs domaines, comme la plongée sous-marine et les applications industrielles. Chaque gaz agit comme s'il était seul, et sa pression partielle dépend de sa proportion dans le mélange.

### I.3. Définitions des Systèmes Thermodynamiques

Un système thermodynamique est une portion de l'univers que l'on délimite pour étudier les échanges d'énergie et de matière avec son environnement. Le reste de l'univers est appelé milieu extérieur.

- **Système** : Portion de l'univers isolée pour l'étude des phénomènes thermodynamiques. Il peut être constitué de matière ou d'énergie.

## Chapitre I : Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques

- **Milieu extérieur** : Tout ce qui entoure le système et peut interagir avec lui par des échanges de matière ou d'énergie.
- **Paroi** : Surface réelle ou imaginaire qui délimite le système et contrôle les échanges avec le milieu extérieur. Une paroi peut être :
  - Adiabatique : Empêche tout transfert de chaleur.
  - Diatherme : Permet les échanges de chaleur.
  - Rigide ou mobile : Contrôle les échanges de travail.
- **Phase** : Partie homogène d'un système ayant les mêmes propriétés physiques et chimiques (exemple : glace, eau liquide et vapeur dans un système à plusieurs phases).

### I.3.1 Types de Systèmes Thermodynamiques

1. **Système isolé** : Aucun échange ni de matière ni d'énergie avec le milieu extérieur (exemple : une bouteille thermos idéale).
2. **Système fermé** : Échange d'énergie possible mais pas de matière (exemple : une casserole fermée sur une cuisinière).
3. **Système ouvert** : Échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur (exemple : un moteur de voiture).

### I.3.2 Caractéristiques d'un Système Thermodynamique

- **Frontière** : Limite réelle ou imaginaire séparant le système de son environnement.
- **Paramètres d'état** : Grandeurs physiques (température, pression, volume, etc.) définissant l'état du système.
- **Milieu environnant** : Tout ce qui n'appartient pas au système mais peut interagir avec lui.

### I.3.3 Variables d'État

Les variables d'état sont des grandeurs physiques qui décrivent l'état d'un système à un instant donné. Elles se divisent en deux catégories principales :

- **Variables intensives** : Ne dépendent pas de la quantité de matière dans le système.

Exemples :

- Température (T) : Comme l'eau bouillante dans une casserole, sa température reste la même, peu importe la quantité d'eau.
- Pression (P) : Dans un pneu de vélo, la pression est la même, peu importe si le pneu est grand ou petit.
- Concentration (C) : Par exemple, une solution saline reste à la même concentration quelle que soit la quantité de solution.

- **Variables extensives** : Dépendent de la quantité de matière dans le système.

Exemples :

- Volume (V) : Une bouteille d'un litre contient plus de liquide qu'une bouteille de 500 mL.
- Masse (m) : Le poids de l'eau dans un seau est supérieur à celui d'un verre d'eau.
- Quantité de matière (n) : le nombre de moles d'un gaz dans un ballon gonflé est plus grand que dans un ballon dégonflé.

### I.3.4 Fonctions d'État

Les fonctions d'état sont des grandeurs dépendant uniquement de l'état initial et l'état final du système.

Exemples : énergie interne, enthalpie, entropie, énergie libre.

## **Chapitre I : Introduction aux gaz parfaits et aux systèmes thermodynamiques**

# **Chapitre II :**

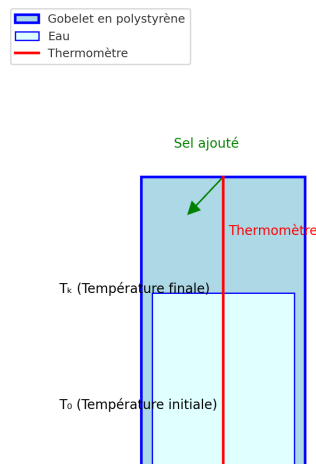
## **Calorimétrie et travail des forces et de la pression**

### II.1. Introduction

La thermodynamique étudie les échanges d'énergie sous forme de chaleur et de travail. La calorimétrie permet de mesurer les variations d'énergie thermique, tandis que le travail des forces et de la pression joue un rôle essentiel dans les systèmes thermodynamiques. Ce chapitre présente les concepts fondamentaux de la calorimétrie, les différents types de calorimètres, ainsi que le travail des forces de pression.

### II.2. Calorimétrie

La calorimétrie est une branche de la thermodynamique consacrée à la mesure des quantités de chaleur. Elle permet, par exemple, de déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un corps, provoquer un changement d'état, ou encore la chaleur libérée lors de son refroidissement. L'instrument utilisé pour ces mesures est le calorimètre, un récipient aux parois quasi-adiabatiques conçu pour quantifier les échanges thermiques. Ces échanges peuvent se produire entre plusieurs corps et inclure des transformations d'état.



**Figure 1 :** schéma d'un calorimètre simple

Étant donné que le calorimètre constitue un système thermodynamique isolé, ceci implique qu'il n'y a pas d'échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur) avec l'extérieur.

D'où, la relation de calorimétrie est  $\sum Q_i = 0$  où  $Q_i$  représentent les différentes quantités de chaleur échangées entre les  $i$  corps.

### II.2.1. Notions de Chaleur et Capacité Calorifique Thermique

La chaleur ( $Q$ ) est une forme d'énergie transférée entre un système et son environnement en raison d'une différence de température. Elle est mesurée en joules (J) ou en calories (cal).

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Formule pour calculer la chaleur échangée :

$$Q = C \Delta T$$

• Capacité thermique ( $C$ ) :

Tout corps (y compris le calorimètre) est caractérisé par sa capacité calorifique (thermique) «  $C$  » :  $C$ 'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) pour élever (ou abaisser) sa température de 1 [°C] ou 1 [K]. Elle est exprimée en (**J.K<sup>-1</sup>**) ou en (**cal. K<sup>-1</sup>**)

• Capacité thermique massique ( $c$ ) :

- Unité SI : Joule par kilogramme et par kelvin (J. kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

- Formule :  $Q = m c \Delta T$

• Capacité thermique molaire ( $C_m$ ) :

- Unité SI : Joule par mole et par kelvin (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

- Formule :  $Q = n C_m \Delta T$

Où :

-  $Q$  : quantité de chaleur échangée (en joules, J).

-  $m$  : masse de la substance (en grammes, g),  $n$  : nombre de moles de la substance (en mol)

-  $c$  : capacité thermique spécifique (en J/g.°C).

-  $\Delta T$  : variation de température (en °C ou K).

**Exemple :**

## Chapitre II : Calorimétrie et travail des forces et de la Pression

Un échantillon de 200 g de cuivre est chauffé de 25°C à 100°C. Calculer la chaleur absorbée ( $c_{\text{cu}}=385 \text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ )

*Solution :*

$$Q = m c \Delta T$$

$$Q = (0.2 \times 385 \times (100 - 25))$$

$$Q = 5770 \text{ J}$$

### II.2.2. Valeur en Eau du Calorimètre ou masse en eau « $\mu$ »

La valeur en eau «  $\mu$  » d'un calorimètre correspond à la masse d'eau équivalente absorbant la même quantité de chaleur que le calorimètre.

Son unité dans le Système International est le kilogramme (kg)

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

Où :

-  $C_{\text{cal}}$  est la capacité calorifique du calorimètre

-  $c_{\text{eau}}$  est la capacité thermique massique de l'eau, soit  $4185 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

### II.2.3. Types de Calorimètres

1. Calorimètre à pression constante : utilisé pour mesurer la chaleur à pression constante

A pression constante, la quantité de chaleur  $Q_p$  est égale à :

$$Q_p = m C_p \Delta T \quad \text{où.} \quad Q_p = n C_p' \Delta T$$

Où  $C_p$  et  $C_p'$  sont respectivement la chaleur massique et la capacité thermique molaire à pression constante.

2. Calorimètre à volume constant : utilisé pour les réactions en phase gazeuse

A volume constant, la quantité de chaleur  $Q_v$  est égale à :

$$Q_v = m C_v \Delta T \quad \text{où.} \quad Q_v = n C_v' \Delta T$$

Où  $C_v$  et  $C_v'$  sont respectivement, la chaleur massique et la capacité thermique molaire à volume constant.

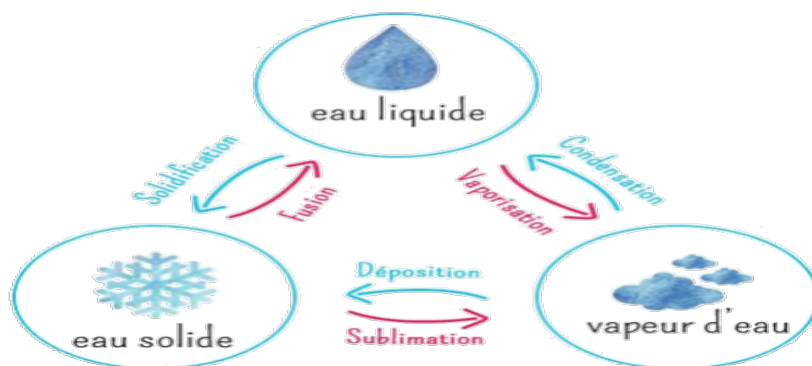
### II.2.4. Changement d'État

Lors d'un changement d'état, la chaleur fournie ou extraite est donnée par :

$$Q = m L$$

où :

- m : masse du corps en Kg
  - L : Chaleur latente en  $[J.kg^{-1}]$  ou  $[cal.kg^{-1}]$  ; c'est la chaleur absorbée ou dégagée qui accompagne un changement d'état du corps et rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation physique qui se fait à une température constante.
- (Par exemple :  $L_f$  : chaleur latente de fusion,  $L_v$  : chaleur latente de vaporisation etc...)



**Figure 2 :** Schéma de changement d'état physique de l'eau

**Remarque**

Lorsque la quantité de matière est exprimée en moles.  $Q = n \cdot L$  avec L en  $[J.mol^{-1}]$  ou en  $[cal.mol^{-1}]$ .

*Exercice sur le calorimètre :*

On dispose d'un calorimètre contenant une masse d'eau froide  $m_1 = 200$  g à une température initiale  $T_1 = 16^\circ C$ . On y verse une masse d'eau chaude  $m_2 = 150$  g à  $T_2 = 100^\circ C$ . L'équilibre thermique est atteint à une température finale  $T_{eq} = 32^\circ C$ .

Dans une deuxième expérience, on ajoute une masse de glace  $m_3 = 50$  g initialement à  $T_3 = -2^\circ C$ . Après équilibre thermique, la température finale mesurée est  $T'_{eq} = 5^\circ C$ .

On donne :

- Capacité thermique massique de l'eau :  $c_e = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
- Capacité thermique massique de la glace :  $c_g = 2,1 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

Questions :

1. Déterminer la capacité calorifique du calorimètre Ccal.
2. En déduire la valeur en eau du calorimètre.

3. Calculer la chaleur latente de fusion  $L_{\text{fusion}}$  de la glace.

*Solution :*

1. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre  $C_{\text{cal}}$

L'énergie cédée par l'eau chaude est égale à l'énergie absorbée par l'eau froide et le calorimètre :

$$m_2 c_{\text{eau}} (T_2 - T_{\text{eq}}) = m_1 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_1) + C_{\text{cal}} (T_{\text{eq}} - T_1)$$

Application numérique :

$$150 \times 4,18 \times (100 - 32) = 200 \times 4,18 \times (32 - 16) + C_{\text{cal}} \times (32 - 16)$$

$$42636 = 13376 + 16 C_{\text{cal}}$$

$$16 C_{\text{cal}} = 29260 \rightarrow C_{\text{cal}} = 1828,75 \text{ J.K}^{-1}$$

2. Valeur en eau du calorimètre

La valeur en eau du calorimètre est donnée par :

$$\mu = C_{\text{cal}} / c_{\text{eau}} = 1828,75 / 4,18 = 437,5 \text{ g}$$

3. Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace

L'énergie absorbée par la glace comprend trois contributions :

- Chauffage de la glace de  $-2^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$  :

$$Q_1 = m_3 c_{\text{glace}} (0 - T_3) = 50 \times 2,1 \times (0 + 2) = 210 \text{ J}$$

- Fusion de la glace à  $0^\circ\text{C}$  :

$$Q_2 = m_3 L_{\text{fusion}}$$

## Chapitre II : Calorimétrie et travail des forces et de la Pression

- Chauffage de l'eau issue de la fusion de 0°C à  $T_{eq} = 5^\circ\text{C}$  :

$$Q_3 = m_3 c_{eau} (T_{eq} - 0) = 50 \times 4,18 \times 5 = 1045 \text{ J}$$

L'énergie cédée par l'eau et le calorimètre est :

$$Q_4 = m_1 c_{eau} (T_{eq} - T_1) + C_{cal} (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_4 = 200 \times 4,18 \times (5 - 16) + 1828,75 \times (5 - 16)$$

$$Q_4 = -9204 - 20116,25 = -29320,25 \text{ J}$$

Par conservation de l'énergie :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = - Q_4$$

$$210 + 50 L_{fusion} + 1045 = 29320,25$$

$$50 L_{fusion} = 29320,25 - 1255$$

$$L_{fusion} = 28065,25 / 50 = 561,3 \text{ J.g}^{-1}$$

La valeur obtenue est proche de la valeur théorique de la chaleur de fusion,  $L_{fusion} = 333 \text{ J.g}^{-1}$ , bien que des pertes thermiques soient possibles.

### II.3. Travail en Thermodynamique

Considérons un gaz parfait enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile. Lorsque le gaz subit une variation infinitésimale de volume ( $dV$ ) sous l'effet d'une pression extérieure ( $P_{ext}$ ), il effectue un travail donné par :

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

On utilise  $\delta W$  au lieu de  $dW$  car le travail n'est pas une fonction d'état. Il dépend du chemin suivi par la transformation et non uniquement des états initial et final.

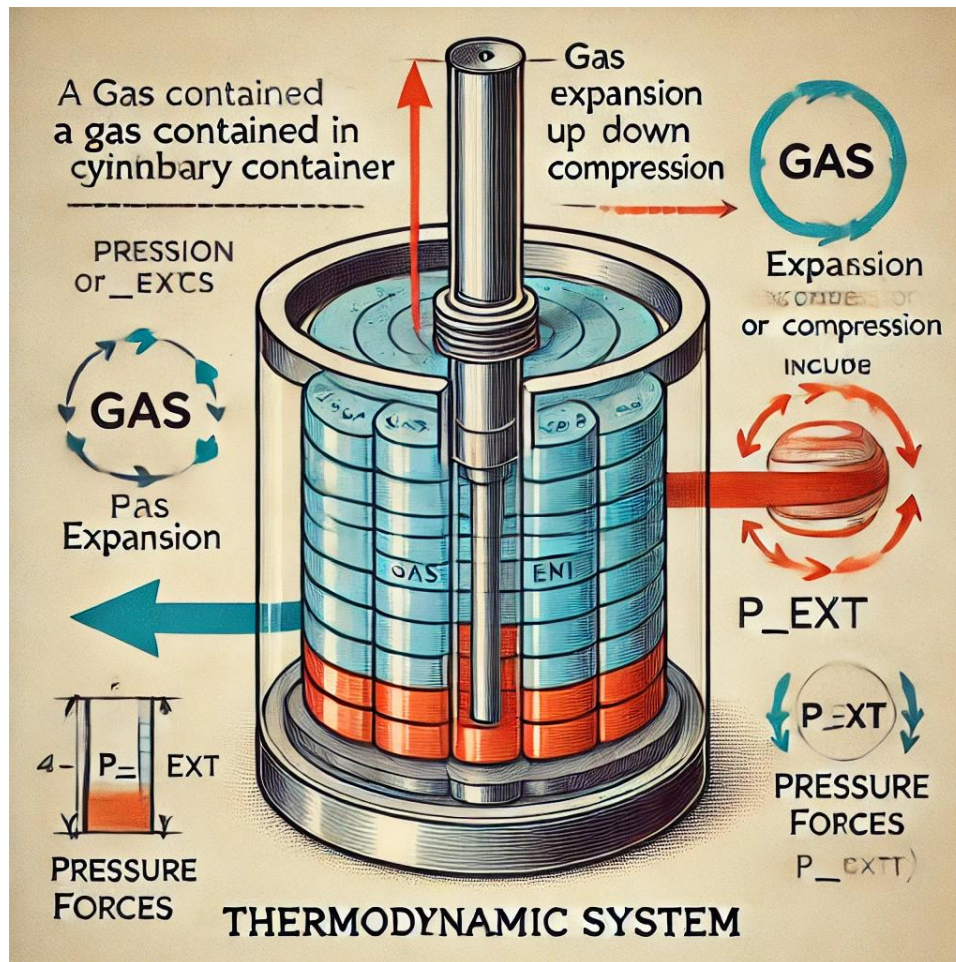


Figure 3 : Gaz parfait dans un cylindre avec un piston mobile.

### II.3.1 Travail total pour une transformation finie

Si le volume du gaz passe d'un volume initial  $V_{\text{init}}$  à un volume final  $V_{\text{fin}}$ , le travail total est obtenu en intégrant :

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV \text{ (de } V_{\text{init}} \text{ à } V_{\text{fin}})$$

L'inégalité entre la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$  et la pression intérieure  $P$  détermine la vitesse de la transformation et son type :

- La compression d'un gaz correspond à une diminution de son volume (le gaz est comprimé). Elle se produit lorsque la pression extérieure est supérieure à la pression du gaz, ce qui pousse le piston vers le bas. Dans ce cas, le travail est positif car l'énergie est apportée au gaz par une force extérieure.

## Chapitre II : Calorimétrie et travail des forces et de la Pression

### Formule du travail pour une compression :

$$W = - \int P dV, \text{ avec } V_{\text{fin}} < V_{\text{init}}, \text{ donc } \mathbf{W} > \mathbf{0} \text{ (travail reçu par le gaz).}$$

- L'expansion d'un gaz correspond à une augmentation de son volume (le gaz se dilate). Elle se produit lorsque la pression extérieure est inférieure à la pression du gaz, ce qui permet au gaz de pousser le piston vers le haut. Dans ce cas, le travail effectué par le gaz est négatif car il fournit de l'énergie au milieu extérieur.

### Formule du travail pour une expansion :

$$W = - \int P dV, \text{ avec } V_{\text{fin}} > V_{\text{init}}, \text{ donc } \mathbf{W} < \mathbf{0} \text{ (travail fourni par le gaz).}$$

## II.4. Travail dans les Transformations Réversibles et Irréversibles

### II.4.1 Transformation ou évolution thermodynamique

Si un système (S) fermé ou ouvert se trouve à l'état initial (E1) au temps t1, échange de l'énergie avec le milieu extérieur passe à l'état (E2) au temps t2, on dit qu'il a subi une évolution thermodynamique.

Les transformations peuvent être classées en deux catégories :

**Une transformation réversible :** C'est une évolution parfaite qui est lente, idéale et imaginaire, constituée d'une suite continue d'états d'équilibre.

**Une transformation irréversible :** C'est une évolution réelle, naturelle, spontanée, rapide et brusque. Une transformation pour laquelle le passage du système de l'état initial à l'état final se fait sans retour à l'état initial.

Il existe différents types de transformations thermodynamiques :

Transformation	Signification
Isotherme	T = constante
Isobare	P = constante
Isochore	V = constante
Adiabatique/Isentropique	Q = constante / S = constante
Cyclique	Transformation où l'état initial est identique à l'état final

### II.4.2 Travail d'un Processus Irréversible

Dans une transformation irréversible, la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$  est constante. En intégrant

$$W_{\text{irr}} = - P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{init}})$$

### II.4.3 Travail d'un Processus Réversible

Une transformation est réversible lorsque la pression extérieure s'ajuste progressivement à la pression du gaz. Le travail est donné par :

$$W_{\text{rev}} = - \int (nRT/V) dV \text{ (de } V_{\text{init}} \text{ à } V_{\text{fin}})$$

En intégrant, on obtient :

$$W_{\text{rev}} = - nRT \ln (V_{\text{fin}} / V_{\text{init}})$$

## II.5. Exemples de Calcul du Travail

### II.5.1 Transformation Isobare ( $P = \text{constant}$ )

Si la pression reste constante, alors le travail est :

$$W = - P (V_{\text{fin}} - V_{\text{init}})$$

### II.5.2 Transformation Isochore ( $V = \text{constant}$ )

Si le volume reste constant, aucun travail n'est effectué :

$$W = 0$$

### II.5.3 Transformation Isotherme Réversible ( $T = \text{constant}$ )

Si la température est constante, alors :

$$W_{\text{iso}} = - nRT \ln (V_{\text{fin}} / V_{\text{init}})$$

### En Conclusion

En thermodynamique, le travail dépend du volume et de la pression. Il varie selon le type de transformation et ne constitue pas une fonction d'état.

### *Exercice : Travail d'une Expansion Réversible et Irréversible*

On considère un gaz parfait contenu dans un cylindre muni d'un piston mobile composé de 2mol. Le gaz subit une expansion isotherme en passant d'un volume initial  $V_{\text{init}} = 22,8\text{L}$  à un volume final  $V_{\text{fin}} = 31,7\text{L}$ . A une température du gaz de  $22^\circ\text{C}$ , on étudie trois cas différents :

Cas 1 : Expansion réversible

Cas 2 : Contre une pression extérieure constante égale à la pression finale

Cas 3 : Contre une pression externe nulle

Pour les trois processus calculer le travail  $W$

### *Corrigé*

#### **Cas 1 : Expansion réversible isotherme**

On utilise la formule du travail isotherme :

$$W_{\text{rev}} = -nRT \ln(V_{\text{fin}} / V_{\text{init}})$$

Application numérique :

$$W_{\text{rev}} = -(2 \times 8.314 \times 295,15) \ln(31,7 / 22,8)$$

$$W_{\text{rev}} \approx -1617,38 \text{ J (travail fourni par le gaz)}$$

#### **Cas 2 : Expansion irréversible**

$$P_{\text{ext}} = P_f = nRT / V = (2 \times 0,082 \times 295,15) / 31,7 = 1,52 \text{ atm}$$

$$W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{init}})$$

Convertissons la pression en pascals :  $P_{\text{ext}} = 1,52 \times 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$W_{\text{irr}} = -(153976 \times (31,7 - 22,8) \times 10^{-3})$$

$$W_{\text{irr}} \approx -1376,7 \text{ J}$$

#### **Cas 3 : Expansion dans le vide ( $P_{\text{ext}} = 0$ )**

Le travail est donné par :

$$W = -P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{init}})$$

## Chapitre II : Calorimétrie et travail des forces et de la Pression

Or ici,  $P_{\text{ext}} = 0$ , donc :  $W = 0$

Cela signifie qu'aucune énergie n'est échangée avec l'extérieur. L'expansion dans le vide est donc un processus où le gaz se détend librement sans fournir de travail.

# **Chapitre III :**

## **Bases et applications des principes thermodynamiques**

La thermodynamique repose sur quatre principes fondamentaux : le principe zéro, le premier, le deuxième et le troisième principe. Ces lois permettent de décrire les échanges d'énergie ainsi que l'évolution des systèmes physiques et chimiques.

#### III.1. Principe Zéro de la Thermodynamique (Équilibre Thermique)

Énoncé : Imaginons deux systèmes, A et B, séparés par une paroi qui laisse passer la chaleur, appelée « paroi diathermique ». Si ces deux systèmes ont des températures différentes et qu'ils sont mis en contact, de la chaleur circulera entre eux jusqu'à ce qu'ils atteignent un même état de température : surgit l'équilibre thermique. Ce principe nous enseigne qu'un troisième système, C, en équilibre thermique avec l'un des systèmes A ou B, sera également en équilibre thermique avec l'autre.

En résumé, si A est en équilibre avec B, et A avec C, alors B et C le sont aussi (figure 4).

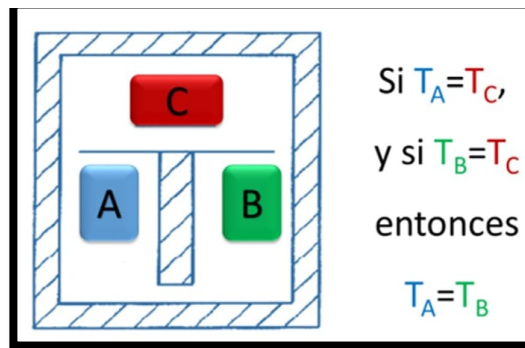


Figure 4 : Principe zéro de la thermodynamique

**Exemple :** Si une tasse de café chaud est placée dans une pièce à température ambiante, elle échangera de la chaleur avec l'air ambiant jusqu'à ce que la température de la tasse et celle de la pièce soient égales, illustrant ainsi le principe zéro en action.

#### III.2. Premier principe de la thermodynamique (Conservation de l'énergie)

Le premier principe de la thermodynamique, également appelé principe de conservation de l'énergie, stipule que l'énergie dans un système isolé est constante. Lorsque ce système passe d'un état initial à un état final, l'énergie interne ( $U$ ) peut changer en fonction de la

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

chaleur échangée (Q) et du travail (W) effectué.

La relation fondamentale est :

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

$\Delta U$ : variation de l'énergie interne du système.

Q : chaleur échangée avec l'environnement (positive si reçue, négative si cédée).

W : travail effectué sur ou par le système (positif si reçu, négatif si fourni).

Cela signifie que l'énergie interne d'un système varie selon les échanges de chaleur et le travail effectué. Il est important de noter que, contrairement à l'énergie interne, la chaleur et le travail ne sont pas des fonctions d'état, ce qui signifie qu'ils dépendent du chemin suivi lors de la transformation.

Supposons maintenant que l'état initial et l'état final sont identiques : le système subit alors une transformation cyclique. Dans ce cas, le point de départ est le même que le point d'arrivée, ce qui implique les égalités suivantes :

$U_2 = U_1$  (l'énergie interne ne change pas)  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$

D'où l'on déduit, selon le premier principe de la thermodynamique :

$$W + Q = 0$$

#### III.2.1 Fonction d'état

L'énergie interne U est une fonction d'état, ce qui signifie qu'elle dépend uniquement des variables d'état du système (pression, température, volume, composition) et non du chemin suivi pour atteindre cet état.

- Une fonction d'état est caractérisée par son indépendance par rapport à la manière dont le système évolue entre deux états donnés.
- Par opposition, la chaleur Q et le travail W ne sont pas des fonctions d'état car ils dépendent du processus suivi.

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

- **Exemple** : Si un gaz passe d'un état A (pression  $P_1$ , température  $T_1$ ) à un état B (pression  $P_2$ , température  $T_2$ ), son énergie interne finale  $U_B$  ne dépend que de l'état final et non du chemin parcouru pour y parvenir.

#### III.2.2 Cas particuliers des transformations thermodynamiques :

##### III.2.2.1. Transformation adiabatique (pas d'échange de chaleur, $Q=0$ ) :

Le premier principe devient  $\Delta U = W$ , ce qui signifie que toute variation d'énergie interne est due au travail échangé.

**Exemple** : Compression rapide d'un gaz dans une seringue fermée sans contact thermique.

##### III.2.2.2. Transformation isochore ( $V$ constant, $W = 0$ )

Lorsque la réaction se produit dans un système fermé où le volume ne peut pas changer, la chaleur échangée, notée  $Q_V$ , correspond alors à la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  ( $V$  constant, pas de travail  $W = 0$  car  $W = - \int P dV$  et  $dV=0$ ) :

Le premier principe devient :  $Q_V = \Delta U = n C_V dT$

- Toute la chaleur reçue à volume constant entraîne une variation de l'énergie interne. Ainsi, la quantité de chaleur à volume constant,  $Q_V$ , est égale à la variation de l'énergie interne. Elle ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final.
- **Exemple** : Chauffage d'un gaz enfermé dans un récipient rigide.

##### III.2.2.3. Transformation isobare ( $P$ constant) :

La quantité de chaleur échangée lors d'une réaction à pression constante, notée  $Q_P$  s'exprime par :

$$Q_P = \Delta U - W = U_2 - U_1 - \int -P dV$$

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

En intégrant cette relation le long d'un processus réversible, on obtient :

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$\text{où } Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

D'autre part, on observe que cette expression met en jeu des grandeurs d'état similaires, ce qui conduit à l'introduction d'une nouvelle fonction d'état appelée **enthalpie (H)**, définie par :

$H = U + PV$  donc, à pression constante, on a :

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H = n C_p \Delta T$$

#### III.2.2.4. Transformation isotherme (T constant) :

Puisque l'énergie interne  $U$  ne dépend que de la température pour un gaz parfait, on a  $\Delta U = 0$ .

D'après le premier principe,  $Q = -W$ , ce qui signifie que toute la chaleur fournie est convertie en travail ou inversement.  $\Delta H = 0$  (deuxième loi de joule)

$$H = U + PV \quad \text{et} \quad \Delta U = 0 \quad \text{ainsi} \quad H = U + nRT$$

Donc, si la température ne change pas  $\Delta H = 0$

- Si  $\Delta H < 0$  ; le système libère (dégage) de la chaleur, c'est une transformation exothermique.
- Si  $\Delta H > 0$  ; le système absorbe (gagne) de la chaleur, c'est une transformation endothermique.
- Si  $\Delta H = 0$  ; le système n'absorbe pas et ne libère pas de la chaleur, c'est une transformation athermique.

#### III.2.3 Relation entre $Q_v$ ( $\Delta U$ ) et $Q_P$ ( $\Delta H$ )

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

On a démontré que :

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

Ce qui peut s'exprimer comme suit :

$$Q_p = Q_v + P \Delta V \quad \text{expression identique à } \boxed{\Delta H = \Delta U + P \Delta V}$$

- Pour les phases condensées (solides et liquides), la variation de volume  $\Delta V$  étant très faible, l'effet du terme  $P\Delta V$  est négligeable. Par conséquent, l'enthalpie  $\Delta H$  (ou  $Q_p$ ) est pratiquement égale à la variation d'énergie interne  $\Delta U$  (ou  $Q_v$ ).

- Pour un gaz parfait, l'application de cette relation conduit à une expression spécifique qui met en évidence la différence entre  $C_p$  et  $C_v$ , tenant compte du travail des forces de pression lors du changement de volume.

Dans l'équation :

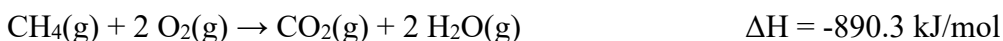
$$\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta nRT}$$

$\Delta n$  représente la différence entre le nombre de moles des produits gazeux et celui des réactifs gazeux, et  $T$  est la température de l'expérience.

Dans la plupart des cas, l'écart entre la chaleur de réaction à volume constant ( $Q_v = \Delta U$ ) et celle à pression constante ( $Q_p = \Delta H$ ) est relativement faible. Par conséquent, on utilisera principalement  $\Delta H$  pour désigner la chaleur de réaction dans la suite du cours.

#### **Exemple :**

Considérons la réaction de combustion du méthane à  $T = 298\text{K}$  :



Calcul de la variation d'énergie interne ?

On utilise la relation :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

Avec :

$$\boxed{\Delta n = (\text{nombre de moles des produits gazeux}) - (\text{nombre de moles des réactifs gazeux})}$$

$$\Delta n = (1 + 2) - (1 + 2) = 0$$

$$T = 298 \text{ K (température standard) et } R = 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\text{Ainsi, } \Delta U = -890.3 \times 10^3 - (0 \times 8.314 \times 298)$$

$$\Delta U = -890.3 \times 10^3 \text{ J}$$

Conclusion : Pour cette réaction, la variation d'énergie interne est pratiquement égale à la

variation d'enthalpie car  $\Delta n = 0$ .

### III.2.4 Relation entre les capacités calorifiques molaires à volume constant $C_v$ et à pression constante $C_p$ d'un gaz parfait

La relation qui existe entre les capacités thermiques molaires à volume constant  $C_v$  et à pression constante  $C_p$  d'un gaz parfait est appelée « relation de Mayer » ou « loi de Mayer »

$$C_p - C_v = R$$

$R$  : est la constante universelle des gaz parfaits qui, avec les unités du Système International, vaut 8.31 J/mol K.

Le rapport des capacités thermiques est défini comme :

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

Le tableau suivant donne les valeurs de  $C_p$ ,  $C_v$  et  $\gamma$  pour quelques gaz parfaits :

Gaz parfait	$C_p$	$C_v$	$C_p - C_v$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
Monoatomique Exemples : He, Ar, Ne	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	R	$\frac{5}{3}$
Diatomique Exemples : N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	R	$\frac{7}{5}$

### III.2.5 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace et travail

#### a. Loi de Laplace

La loi de Laplace s'applique aux transformations « adiabatiques réversibles » d'un gaz parfait. Elle relie la pression et le volume au cours de cette transformation et s'exprime sous la forme :

$$P V^\gamma = \text{constante}$$

Où :

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

- P est la pression du gaz,

- V est le volume du gaz,

-  $\gamma$  est le coefficient adiabatique, défini par :  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Où  $C_p$  et  $C_v$  étant respectivement, les capacités thermiques molaires à pression et volume constants.

#### **Démonstration :**

On considère un gaz parfait soumis à une transformation adiabatique réversible (aucun échange de chaleur avec l'extérieur :  $\delta Q = 0$ )

- La transformation est réversible et quasi-statique.

Le « premier principe de la thermodynamique » s'écrit :

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

Comme la transformation est « adiabatique » ( $\delta Q = 0$ ) donc :

$$dU = \delta W$$

Le travail élémentaire échangé est donné par :

$$\delta W = - P dV$$

Pour un « gaz parfait », l'énergie interne ne dépend que de la température :

$dU = n C_v dT$  où n est le nombre de moles et  $C_v$  la capacité thermique molaire à volume constant.

$$\text{Donc : } n C_v dT = - P dV$$

L'équation d'état des gaz parfaits est :

$$PV = nRT$$

En différenciant :  $d(PV) = d(nRT)$

$$P dV + V dP = nR dT$$

D'où :

$$dT = \frac{(PdV + VdP)}{nR}$$

En remplaçant dans  $n C_v dT = - P dV$  :

$$n C_v \frac{(PdV + VdP)}{nR} = - P dV$$

$$C_v \frac{(PdV + VdP)}{R} = - P dV$$

$$\text{On multiplie par R : } RC_v \frac{(PdV + VdP)}{R} = - RP dV$$

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

$$C_v (PdV + VdP) = - RP dV \quad \text{on obtient} \quad C_v PdV + C_v VdP + RP dV=0$$

$$PdV (C_v+ R) + C_v VdP =0$$

Or, par définition des capacités thermiques, on sait que :

$$C_p - C_v = R. \quad \text{Donc :} \quad C_p = C_v + R$$

On remplace  $(C_v - R)$  par  $C_p$  :

$$C_p P dV + C_v V dP = 0$$

Divisant par  $PV$  :

$$C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} = 0$$

Divisant par  $C_v$  :

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad \text{En intégrant}$$

$$\ln p + \ln V^\gamma = \text{Cste}$$

Ce qui donne après exponentiation :

$$\ln PV^\gamma \quad \text{et} \quad e^{\ln PV^\gamma} = \boxed{PV^\gamma = \text{Cste}}$$

#### b. Autres formes de la loi de Laplace

1. En fonction de la température (T) et du volume (V) :

$$\boxed{T V^{(\gamma - 1)} = \text{constante}}$$

2. En fonction de la température (T) et de la pression (P) :

$$\boxed{P^{(1 - \gamma)} T^\gamma = \text{constante}}$$

#### c. Travail de la transformation adiabatique réversible

Une transformation adiabatique est un processus au cours duquel un système n'échange aucune chaleur avec l'extérieur ( $Q = 0$ ). Si cette transformation est également réversible, elle suit les lois de la thermodynamique de manière rigoureuse et peut être décrite par la relation de Laplace.

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

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

Puisque la transformation est adiabatique, on a :  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$

$$W = \Delta U = n C_v \Delta T = n C_v (T_2 - T_1)$$

Comme :  $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$  et  $T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$

Il vient :  $W = \frac{C_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

On remplace R par :  $C_p - C_v = R$

Ce qui donne :  $\frac{C_v}{C_p - C_v} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{C_v}{C_v (\frac{C_p}{C_v} - 1)} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

D'où on obtiendra :  $W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

En remplaçant PV par nRT (loi des gaz parfaits), on a :

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

#### *Exercice de Thermodynamique*

On considère un gaz parfait contenant  $n = 2$  moles, initialement dans l'état A, avec les conditions suivantes :  $P_A = 3$  atm,  $T_A = 300$  K,  $V_A = 16,4$  L) sur lequel, on fait subir les transformations réversibles suivantes (on donne :  $\gamma = 1,66$ ) :

- \* Compression adiabatique (A  $\rightarrow$  B) : Le gaz est comprimé de manière adiabatique jusqu'à ce que sa température atteigne  $T_B = 450$  K.
- \* Refroidissement isochore (B  $\rightarrow$  C) jusqu'à atteindre la pression  $P_C = 4,05$  atm.
- \* Détente isotherme (C  $\rightarrow$  D) jusqu'à ce que la pression atteigne  $P_D = 3$  atm.
- \* Retour à l'état initial par une transformation isobare (D  $\rightarrow$  A) jusqu'à retrouver l'état A.

Questions :

1. Déterminer les variables (P, V et T pour chaque état du cycle (A, B, C et D) ?
2. Tracer le cycle thermodynamique sur un diagramme de Clapeyron (P-V) ?
3. Calculer, pour chaque transformation :
  - Le travail W
  - La chaleur échangée Q
  - La variation d'énergie interne  $\Delta U$
  - La variation d'enthalpie  $\Delta H$

4. Vérifier que le premier principe de la thermodynamique est vérifié ?

**Corrigé détaillé de l'exercice de Thermodynamique**

1. Détermination des variables (P, V, T) pour chaque état, on utilise les équations des transformations thermodynamiques :

\* Pour la compression adiabatique (A → B)

-**Calcul de (V<sub>B</sub>)** : On utilise la relation adiabatique :  $T_A V_A^{(\gamma-1)} = T_B V_B^{(\gamma-1)}$

En isolant V<sub>B</sub>, on obtient : V<sub>B</sub>= 8.87 L

-**Calcul de (P<sub>B</sub>)** : On utilise l'équation d'état du gaz parfait :  $P_B V_B = nRT_B$

En isolant P<sub>B</sub>, on obtient : P<sub>B</sub>= 8.32 atm

\* Pour la transformation isochore (B → C) on a V<sub>C</sub> = V<sub>B</sub>=8.87 L

-**Calcul de (T<sub>C</sub>)** : On utilise l'équation d'état du gaz parfait :  $P_C V_C = nRT_C$

En isolant T<sub>C</sub>, on obtient : T<sub>C</sub>= 219.10 K (Ou bien par la loi de Gay lussac  $\frac{P}{T} = \text{cste}$ )

\* Pour la transformation isotherme (C → D) on a T<sub>D</sub> = T<sub>C</sub> = 219.10 K

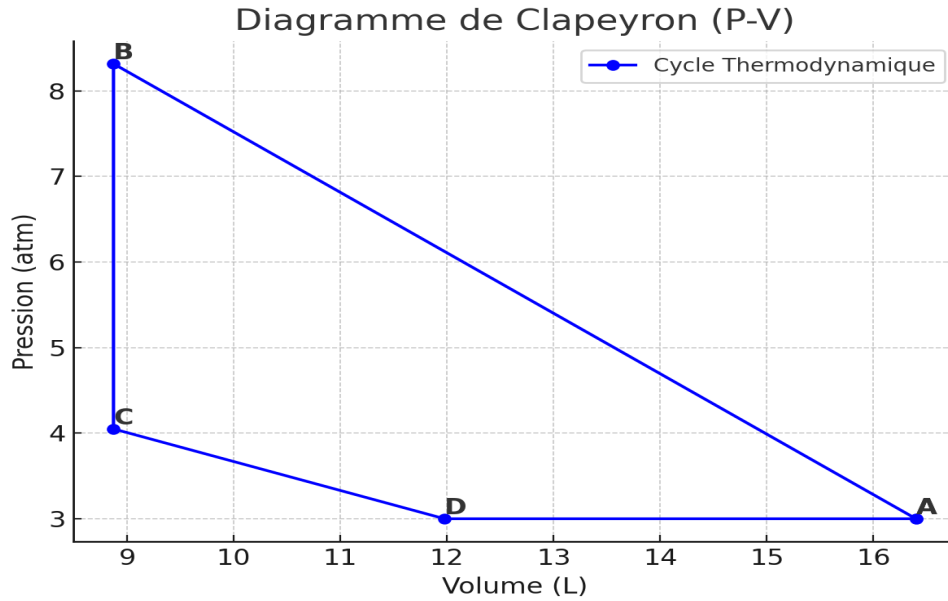
-**Calcul de (V<sub>D</sub>)** : On utilise l'équation d'état des gaz parfaits :  $P_D V_D = nRT_D$

En isolant V<sub>D</sub>, on obtient : V<sub>D</sub>= 11.98L (Ou bien par la loi de Mariotte  $PV = \text{cste}$ )

Tableau récapitulatif des variables P, V, T pour chaque état :

État	Pression (atm)	Volume (L)	Température (K)
A	3	16.40	300
B	8.32	8.87	450
C	4.05	8.87	219.10
D	3	11.98	219.10

2. Représentation du cycle sur le diagramme de Clapeyron :



3. Calcul des grandeurs thermodynamiques

- **A → B** : la compression adiabatique

- Travail  $W_{AB} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_A) = \frac{2 \times 8,314}{1,66-1} (450-300) = 3779,09 \text{ J} = 3,77 \text{ KJ}$
- $Q_{AB} = 0 \text{ J}$  (adiabatique)
- $\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB} = 3779,09 \text{ J} = 3,77 \text{ KJ}$
- $\Delta H_{AB} = n C_p \Delta T = 2 \times 20,91 \times (450-300) = 6273 \text{ J} = 6,27 \text{ KJ}$   
(Avec  $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1} = \frac{2 \times 8,314}{1,66-1} = 20,91$ )

- **B → C** : la transformation isochore

- Travail  $W_{BC} = 0 \text{ J}$  (car  $V = \text{cste}$  et  $dV = 0$ )
- $\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC} \Rightarrow \Delta U_{BC} = Q_{BC} = n C_v \Delta T = n C_v (T_C - T_B) = 2 \times 12,59 \times (219,10-450) = -5814,06 \text{ J} = -5,81 \text{ KJ}$
- $Q_{BC} = \Delta U_{BC} = -5817,28 \text{ J} = -5,81 \text{ KJ}$
- $\Delta H_{BC} = n C_p \Delta T = n C_p (T_C - T_B) = 2 \times 20,91 \times (219,10-450) = -9656,23 \text{ J} = -9,65 \text{ KJ}$

- C → D : la transformation isotherme

- Travail  $W_{CD} = -nRT \ln(V_D / V_C) = -2 \times 8,314 \times 219.10 \ln(11.98 / 8.87)$   
 $= -1095.01 \text{ J} = -1,09 \text{ KJ}$
- $\Delta U_{CD} = 0 \text{ J}$  et  $\Delta H_{CD} = 0 \text{ J}$  (car  $T = \text{cste}$  donc  $\Delta T_{CD} = 0$ )
- $Q_{BC} = -W_{CD}$  (car  $\Delta U_{CD} = Q_{BC} + W_{CD}$  et  $\Delta U_{CD} = 0$ ) donc  $Q_{BC} = 1095.01 \text{ J}$   
 $= -1,09 \text{ KJ}$

- D → A : la transformation isobare

- Travail  $W_{DA} = -P(V_A - V_D) = -3 \times (1,013 \times 10^5) \times (16,40 - 11.98) \times 10^{-3}$   
 $= -1343,23 \text{ J} = -1,34 \text{ KJ}$
- $Q_{DA} = n C_p \Delta T = \Delta H_{DA} = 2 \times 20,91 \times (300 - 219.10) = 3383.23 \text{ J} = 3,38 \text{ KJ}$
- $\Delta U_{DA} = W_{DA} + Q_{DA} = -1343,23 + 3383.23 = 2040 \text{ J} = 2,04 \text{ KJ}$
- $\Delta H_{DA} = 3383.23 \text{ J} = 3,38 \text{ KJ}$

4. Vérification du premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA}$$
$$= 3,77 + -5,81 + 0 + 2,04 = 0$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{DA}$$
$$= 6,27 + -9,65 + 0 + 3,38 = 0$$

Le premier principe est vérifié.

### III.3. Applications du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique à la thermochimie

#### III.3.1. Définitions

La thermochimie, appelée aussi thermodynamique chimique, est la science qui traite les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions chimiques. L'enthalpie de réaction ( $\Delta H$ ) est l'énergie thermique échangée lors d'une réaction chimique à pression constante. L'état standard correspond aux conditions de référence : une température de 298 K (25°C) et une pression de 1 bar.

**Exemple** : à 298K, l'état standard de l'eau est liquide

Une variation d'enthalpie standard à une température T est notée :  $\Delta H_T^\circ$ . Si T=298K, elle serait  $\Delta H^\circ_{298K}$ .

### III.3.2. Différentes catégories d'enthalpie

#### a. Enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ )

C'est l'énergie échangée lors de la formation d'un composé à partir de ses éléments dans leur état standard.

**Exemples** :

Formation de l'eau :  $\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ ,  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$  à 298K.

$\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$        $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{g})}) = -395,5 \text{ kJ/mol}$  à 298K.

Par définition, l'enthalpie de formation d'un élément (carbone, fer, oxygène, soufre...) ou d'un corps simple ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ...) dans l'état standard est nulle :

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_{(\text{s})}) = 0,$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_{2(\text{s})}) = 0 \dots$$

#### b. Enthalpie de changement de phase

Elle correspond à l'énergie absorbée ou libérée lors du passage d'un état physique à un autre.

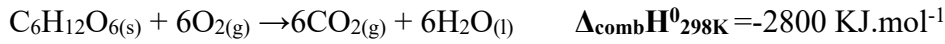
**Exemple** :

Fusion de la glace :  $\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ ,  $\Delta H_{\text{fusion}} (\text{H}_2\text{O}) = L_{\text{fus}} = +6,01 \text{ kJ/mol}$ . à 273K (0°C)

#### c. Enthalpie de réaction ( $\Delta H_{\text{réaction}}$ )

C'est l'énergie échangée entre les réactifs et les produits lors d'une réaction chimique. Appelée enthalpie standard de réaction et elle est désignée par  $\Delta_r H^\circ_{298K}$

Exemple : réaction de combustion du glucose à 298K



$$\Delta_{\text{comb}}\mathbf{H}^0 = -2800 \text{ KJ.mol}^{-1} \text{ à } 298\text{K}$$

#### d. Enthalpie de liaison

C'est l'énergie nécessaire pour casser une mole de liaisons chimiques en phase gazeuse.

Exemple :  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A-B}$

L'énergie mise en jeu au cours de cette réaction s'appelle l'enthalpie de formation de la liaison A-B  $\Delta\mathbf{H}_f^0(\text{A-B})$ . Elle est négative.

A la réaction inverse :  $\text{A-B} \rightarrow \text{A} + \text{B}$  correspond l'enthalpie de rupture de la liaison A-B qui est positive, elle est appelée aussi énergie de dissociation ou énergie de liaison.

### III.3.3. Détermination des Enthalpies – Loi de Hess

L'enthalpie d'une réaction chimique ne dépend que des états initial et final du système, et non du chemin suivi. Autrement dit, si une réaction se fait en plusieurs étapes, on peut additionner les enthalpies des réactions intermédiaires pour obtenir l'enthalpie totale de la réaction.

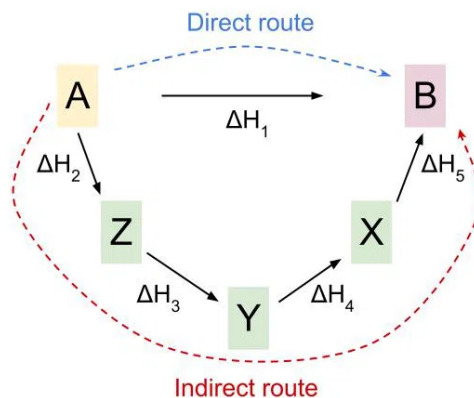


Figure 5 : Schéma de la loi de Hess

$$\Delta_r\mathbf{H}^0_{298\text{K}} = \Delta\mathbf{H}^0_1 = \sum \Delta\mathbf{H}^0_{\text{étapes intermédiaires}} = \Delta\mathbf{H}^0_2 + \Delta\mathbf{H}^0_3 + \Delta\mathbf{H}^0_4 + \Delta\mathbf{H}^0_5$$

On peut utiliser la loi de Hess pour calculer l'enthalpie d'une réaction en utilisant les

### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

enthalpies standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) des réactifs et des produits.

$$\Delta_r H^0_{298K} = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

#### **Exemple1 :**

Combustion du méthane :  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Données des enthalpies standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$  en kJ/mol) :

$\text{CH}_4 (\text{g}) = -74,8$  /  $\text{O}_2 (\text{g}) = 0$  /  $\text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$  /  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,8$

Calcul de  $\Delta H_{\text{réaction}}^\circ$ :

$$\Delta_r H^0_{298K} = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) - 2\Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$$

Par convention:  $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0$

On obtient:  $\Delta_r H^0_{298K} = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4)$

$$\Delta_r H^0_{298K} = -393,5 + 2(-285,8) - (-74,8) = -890,3 \text{ kJ/mol}$$

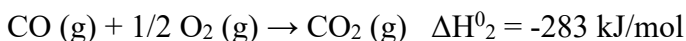
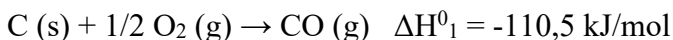
La combustion du méthane est très exothermique ( $\Delta_r H^0_{298K} < 0$ ), ce qui signifie un dégagement important de chaleur.

#### **Exemple2 :** Combustion du carbone :

On cherche l'enthalpie de la réaction globale :



Les réactions intermédiaires sont :



En appliquant la loi de Hess :  $\Delta_r H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = (-110,5) + (-283) = -393,5 \text{ kJ/mol}$

On peut utiliser la loi de Hess pour estimer l'enthalpie d'une réaction en utilisant les énergies de liaison. Le principe consiste à :

- Casser des liaisons « absorbe » de l'énergie (endothermique).
- Former des liaisons « libère » de l'énergie (exothermique).

$$\Delta_r H^0_{298K} = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{liaisons produits}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{liaisons réactifs})$$

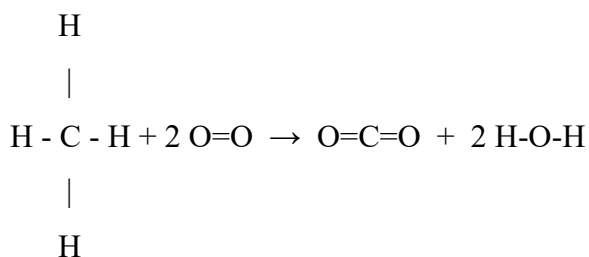
#### **Exemple3 :** Combustion du carbone :

Calculer  $\Delta_r H^0_{298K}$  de la réaction :  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

A partir des données suivantes :

Nature de liaison	$\Delta H_f^\circ$ (liaisons) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C-H	412
O=O	498
C=O (dans $\text{CO}_2$ )	799
O-H	463

*Solution* : L'équation de la réaction sous forme développée :



En appliquant la formule :

$$\Delta_r H_{298\text{K}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{liaisons produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{liaisons réactifs})$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_{298\text{K}}^\circ &= 2\Delta H_f^\circ (\text{C}=\text{O}) + 4\Delta H_f^\circ (\text{O}-\text{H}) - 4\Delta H_f^\circ (\text{C}-\text{H}) - 2\Delta H_f^\circ (\text{O}=\text{O}) \\
 &= 2(799) + 4(463) - 4(412) - 2(498) \\
 &= -806 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

### III.3.4. Effet de la Température sur les Enthalpies (Loi de Kirchhoff)

L'enthalpie **standard** ( $\Delta H^\circ$ ) d'une réaction chimique dépend de la température. Cette variation est décrite par la loi de Kirchhoff, qui relie l'enthalpie aux capacités calorifiques des espèces en présence et permet d'exprimer la variation de l'enthalpie standard d'une réaction en fonction de la température :

$$\frac{d(\Delta H_T^\circ)}{dT} = \Delta C_p \quad \text{où :}$$

- $\Delta H^\circ$  est l'enthalpie standard de réaction,
- T est la température absolue (en Kelvin),
- $\Delta C_p$  est la variation de la capacité calorifique à pression constante.

L'expression différentielle peut aussi s'écrire sous la forme :

$$d(\Delta H^0_T) = \Delta C_p dT$$

En intégrant cette expression entre deux températures T1 et T2, on obtient :

$$\Delta_r H^0_{T2} = \Delta_r H^0_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_p dT$$

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

La variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  est obtenue à partir des capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$

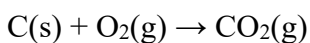
On a :

$$\Delta C_p = [c C_{p,C} + d C_{p,D}] - [a C_{p,A} + b C_{p,B}]$$

**Remarque :**

La différentielle de l'énergie interne par rapport à la température est :  $\frac{d(\Delta U^0_T)}{dT} = \Delta C_v$

**Exemple :** Prenons un exemple concret de combustion du carbone :



L'enthalpie de réaction à 298 K est  $\Delta H^0_{298K} = -393.5$  kJ/mol et la variation de capacité calorifique est supposée constante :  $\Delta C_p = 0.1$  kJ/(mol.K).

En appliquant la loi de **Kirchhoff** pour calculer l'enthalpie à 500 K :

$$\Delta H^0_{500K} = \Delta H^0_{298K} + \int_{298K}^{500K} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H^0_{500K} = \Delta H^0_{298K} + \Delta C_p (500 - 298)$$

$$\Delta H^0_{500K} = -393.5 + 0.1 \times (500 - 298)$$

$$\Delta H^0_{500K} = -373.7 \text{ kJ/mol}$$

#### III.3.5. Énergie Réticulaire

L'énergie réticulaire est l'énergie nécessaire pour séparer une mole d'un composé ionique solide en ses ions gazeux. Elle constitue une mesure de la force des liaisons ioniques dans un cristal.

L'énergie réticulaire ne peut pas être mesurée directement, mais elle peut être calculée en utilisant le **cycle de Born-Haber**, qui applique la loi de Hess.

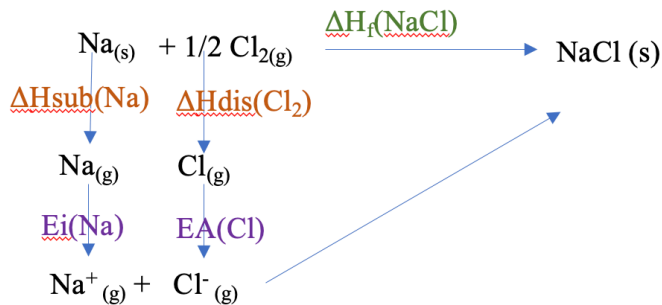
### Chapitre III : Bases et applications des principes thermodynamiques

**Exemple** : Calcul de l'énergie réticulaire du NaCl ( $\Delta H_{\text{rét}} = ?$ )

Données :

- $\Delta H_f(\text{NaCl})$  : Enthalpie de formation du composé ionique = -411 kJ/mol
- $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na})$  : Enthalpie de sublimation du métal = +108 kJ/mol
- $E_i(\text{Na})$  : Énergie d'ionisation = +496 kJ/mol
- $\Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2)$  : Énergie de dissociation de la molécule de gaz  $\text{Cl}_2 = +122$  kJ/mol
- $EA(\text{Cl})$  : Affinité électronique = -349 kJ/mol

En appliquant le cycle de Born-Haber :



$$\Delta H_{\text{cycle}} = 0$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) - \Delta H_{\text{rét}} - E_i(\text{Na}) - EA(\text{Cl}) - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2)$$

$$\Delta H_{\text{rét}} = \Delta H_f(\text{NaCl}) - (\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) + E_i(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2) + EA(\text{Cl}))$$

$$\Delta H_{\text{rét}} = -411 - (108 + 496 + 61 + (-349))$$

$$\Delta H_{\text{rét}} = -786 \text{ kJ/mol}$$

# **Chapitre IV :**

## **Second principe de la thermodynamique et Entropie**

### IV.1. Introduction

Le premier principe, qui établit l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne permet pas de déterminer le sens d'une évolution donnée. L'observation expérimentale montre que lorsque deux corps, l'un chaud (A) à la température  $T_A$  et l'autre froid (B) à la température  $T_B$ , sont mis en contact, le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe, jusqu'à atteindre une température commune, correspondant à l'équilibre thermique.



Bien que le premier principe n'interdise pas l'inverse de cette transformation, celle-ci ne se produit jamais spontanément dans la réalité. Cela justifie la nécessité d'un deuxième principe permettant d'expliquer le sens des évolutions des systèmes.



### IV.2. Irréversibilité et sens d'évolution des transformations naturelles

Une **transformation spontanée** est un processus qui se produit naturellement, sans intervention extérieure. En revanche, une **transformation réversible** peut être inversée à tout moment en repassant par les mêmes étapes, mais cela ne se produit presque jamais dans la réalité.

#### *Exemples :*

- Un corps chaud transmet sa chaleur à un corps froid jusqu'à équilibre thermique, mais l'inverse ne se produit jamais spontanément.
- Deux gaz mélangés ne se séparent pas naturellement.
- Le carbone et l'oxygène réagissent pour former du dioxyde de carbone, mais la réaction inverse ne se fait pas seule.

## Chapitre IV : Second principe de la thermodynamique et entropie

Le 1er principe explique les échanges d'énergie, mais ne dit rien sur le sens des transformations. C'est le 2<sup>ème</sup> principe qui permet de comprendre pourquoi certaines transformations sont irréversibles.

### IV.3. Énoncé du second principe de la thermodynamique

Un système peut-il retrouver spontanément son état initial ?

- Avec un réfrigérateur, on peut ramener deux corps à leurs températures de départ.
- Il est possible de séparer deux gaz en condensant l'un d'eux, puis en le réinjectant dans son récipient.
- Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) peut être décomposé en carbone (C) et dioxygène (O<sub>2</sub>) à très haute température, suivi d'un refroidissement rapide à 100 °C.

Ce retour à l'état initial n'est réalisable qu'avec une intervention extérieure, ce qui signifie que le système n'est pas isolé. Cependant, l'univers étant un **système isolé**, il n'existe aucun facteur externe pour influencer son évolution.

C'est ce principe fondamental qui définit le **second principe de la thermodynamique** : **Un système isolé, après avoir évolué, ne peut jamais revenir spontanément à son état initial.**

### IV.4. Notion d'entropie et désordre

L'entropie (S), introduite par Clausius en 1854, est une fonction d'état qui mesure le degré de désordre d'un système. Plus un système est désordonné, plus son entropie est grande. Elle s'exprime en joules par kelvin (J. K<sup>-1</sup>) et sa variation dS de cette fonction au cours d'une transformation **infinitésimale réversible** s'exprime par la formule :

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

Où  $\delta Q_{\text{rév}}$  est la chaleur échangée réversiblement.

T : la température absolue du système et de l'environnement.

## Chapitre IV : Second principe de la thermodynamique et entropie

Dans certains cas, il est possible de déterminer à l'avance, sans calcul, le signe de la variation d'entropie d'un système. L'entropie augmente lorsque le désordre du système s'accroît, notamment dans les situations suivantes :

1. **Élévation de la température d'un corps pur** : À mesure que la température augmente, les atomes vibrent davantage et leur position devient moins ordonnée.
2. **Changements d'état physique** :
  - Lors de la **fusion**, un solide structuré passe à l'état liquide, où les atomes sont plus mobiles tout en restant proches.
  - Lors de **l'ébullition**, un liquide devient un gaz, et les molécules s'éloignent considérablement, augmentant ainsi le désordre.
3. **Réaction chimique** produisant plus de gaz qu'elle n'en consomme.

$$\Delta n = \sum (n_{\text{produits gazeux}}) - \sum (n_{\text{réactifs gazeux}}) > 0$$

Elle entraîne une dispersion des molécules, ce qui accroît le désordre du système.

Lorsqu'un système subit une transformation, on doit prendre en compte

toutes les variations d'entropie :  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}}$

$\Delta S_{\text{tot}}$  variation d'entropie totale

$\Delta S_{\text{sys}}$  variation d'entropie du système ;

$\Delta S_{\text{ext}}$  variation d'entropie du milieu extérieur

- Si  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ , le processus est spontané
- Si  $\Delta S_{\text{tot}} < 0$ , le processus inverse est spontané

**Énoncé du second principe :**

« Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale du système et du milieu extérieur »

**Remarque :**

Lorsqu'un système isolé subit une transformation réversible, son entropie est constante : ce qui signifie que :  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

## IV.5. Calculs de la variation d'entropie

### IV.5.1. Au cours de la détente isotherme d'un gaz parfait

Lors d'une détente isotherme ( $T = \text{cste}$ ) d'un gaz parfait, l'énergie interne reste constante et toute la chaleur reçue est convertie en travail.

La variation d'entropie s'exprime par :

$$Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Ou ( $V_1, P_1$ ) et ( $V_2, P_2$ ) désignent respectivement les paramètres de l'état initial et l'état final. Puisque la température  $T$  est constante, la variation d'entropie est égale :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

### IV.5.2. Au cours d'un changement d'état physique

Lorsqu'une substance subit un changement d'état, la chaleur échangée est donnée par :

$$Q_{\text{rev}} = m L$$

La variation d'entropie s'exprime par :

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{m L}{T} = \frac{m \Delta H}{T}}$$

**Exemple :**

La variation d'entropie de vaporisation :  $\Delta S = \frac{m L_v}{T_v} = \frac{m \Delta H_v}{T_v}$

- Fusion/Vaporisation  $\rightarrow \Delta S > 0$  : Le désordre augmente.
- Solidification/Condensation  $\rightarrow \Delta S < 0$  : Le désordre diminue.

### IV.5.3. Au cours d'un chauffage ou refroidissement

- À pression constante ( $P = \text{cste}$ ), la chaleur échangée est :

$$Q_{\text{rev}} = n C_P \Delta T$$

La variation d'entropie est obtenue par intégration lorsque la température varie de  $T_1$  à  $T_2$  est de :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_P}{T} dT \quad \boxed{\Delta S = n C_P \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

- À volume constante ( $V = \text{cste}$ ), il suffit de remplacer  $C_v$  par  $C_p$  dans l'expression précédente pour obtenir :

$$\boxed{\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

### IV.5.4. Au cours d'un processus adiabatique

Un processus adiabatique est une transformation sans échange de chaleur ( $Q = 0$ ).

D'après la définition de l'entropie :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad \boxed{\Delta S = 0}$$

### IV.6. Troisième principe de la thermodynamique

Le 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique annonce que : Au zéro absolu (0 K), l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle :

$$\boxed{S_{0K} = 0}$$

## Chapitre IV : Second principe de la thermodynamique et entropie

Également appelé « hypothèse de Nernst », ce principe affirme qu'au 0K, il règne un ordre parfait : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

### IV.7. Entropie standard

L'entropie standard est l'entropie d'une substance dans son état standard (une pression de 1 bar et une température de référence, souvent 298 K). Elle est notée  $S^\circ$  et exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

L'entropie est une mesure du désordre d'un système : plus un système est désordonné, plus son entropie est élevée.

Les gaz ont généralement une entropie plus élevée que les liquides, qui eux-mêmes ont une entropie plus élevée que les solides. Les valeurs d'entropie standard sont tabulées pour différentes substances et permettent d'étudier la spontanéité des réactions chimiques. Pour le calcul de l'entropie à une température  $T$  différente de 298K, on utilise l'expression suivante :

$$S^0_T = S^0_{298K} + \int_{298K}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Les entropies absolues standard sont données par les tables thermodynamiques

### IV.8. Entropie Standard de Réaction ( $\Delta_r S^\circ$ )

L'entropie standard de réaction est la variation d'entropie associée à une réaction chimique dans des conditions standards. Elle est calculée à partir des entropies standard des réactifs

et des produits selon la relation :

$$\Delta_r S^\circ_{298K} = \sum \nu_i S^\circ_{298K}(\text{produits}) - \sum \nu_j S^\circ_{298K}(\text{réactifs})$$

Ou  $\nu_i$  et  $\nu_j$  sont les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs

Si  $\Delta_r S^\circ > 0$ , la réaction augmente le désordre du système.

## Chapitre IV : Second principe de la thermodynamique et entropie

Si  $\Delta_r S^\circ < 0$ , la réaction diminue le désordre du système.

Les réactions qui produisent plus de gaz ou augmentent la dispersion de la matière ont tendance à avoir une entropie positive.

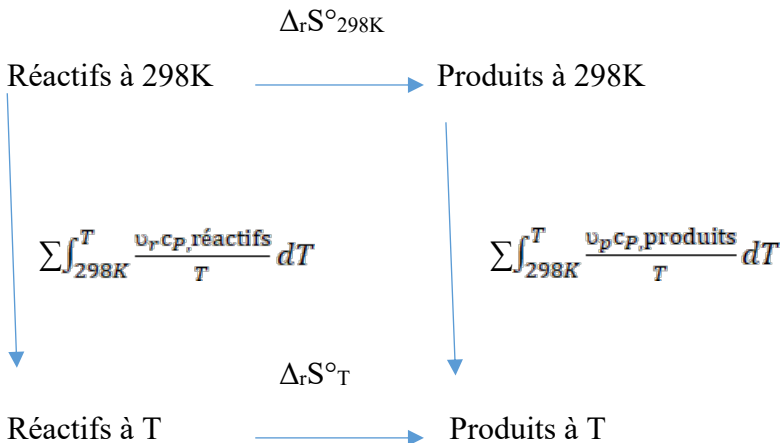
### IV.9. Influence de la Température sur l'Entropie de Réaction

L'entropie standard d'une réaction  $\Delta_r S^\circ$  varie en fonction de la température. Pour calculer cette variation, on utilise les entropies absolues standard des corps purs à 298K pour déterminer les entropies standard de réaction et les entropies standard de formation à cette température.

Pour déterminer les entropies standard de réactions chimiques effectuées à d'autres températures, on utilise des données supplémentaires qui sont les capacités calorifiques molaires à pression constante ( $C_p$ ) et les entropies standard de transition (changement d'état physique)  $\Delta_{\text{trs}} S^\circ$

De manière générale, on se pose la question suivante : comment procède-t-on pour déterminer l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ_{298K}$  ?

On considère que les réactifs et les produits sont dans le même état physique à 298K et à température T et on utilise le cycle de Hess suivant :



$$\Delta_r S^\circ_T = \sum \int_{298K}^T \frac{\nu_p c_{p, \text{produits}}}{T} dT + \Delta_r S^\circ_{298K} - \sum \int_{298K}^T \frac{\nu_r c_{p, \text{réactifs}}}{T} dT$$

Ce qui donne : 
$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298K} + \int_{298K}^T (\sum \nu_p c_{p, \text{produits}} - \sum \nu_r c_{p, \text{réactifs}}) \frac{dT}{T}$$

## Chapitre IV : Second principe de la thermodynamique et entropie

En supposant  $\Delta C_p = \text{Cste}$  dans l'intervalle de températures (298K, T), l'expression précédente s'écrit :

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298\text{K}} + \Delta C_p \int_{298\text{K}}^T \frac{dT}{T} = \Delta_r S^\circ_{298\text{K}} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$$

## Chapitre V :

# Enthalpie libre et équilibres chimiques

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

### V.1. Enthalpie libre

L'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs), notée  $G$ , est une fonction thermodynamique qui permet de prédire la spontanéité des transformations dans un système à température et pression constantes. Elle représente l'énergie utilisable pour effectuer un travail utile.

Comme nous l'avons vu, lorsqu'un système isolé subit une transformation, on doit prendre en compte toutes les variations d'entropies :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$\Delta S_{\text{sys}}$  Variation d'entropie du système

$\Delta S_{\text{ext}}$  Variation d'entropie du milieu extérieur

Pour une transformation à pression constante :  $\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{\Delta H}{T}$

$\Delta H$  est la quantité de chaleur fournie par le système au milieu extérieur.

Par conséquent :  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$

Ou encore  $-T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H - T\Delta S$

Nous pouvons maintenant exprimer la variation totale d'entropie sous forme de la variation totale d'entropie sous forme de la variation d'une propriété appelée **enthalpie libre  $G$** . Nous écrivons :

$\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}$  et donc :

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

Cette nouvelle écriture a des conséquences importantes. **En effet**, elle nous permet d'évaluer la spontanéité d'une réaction en analysant directement la variation de l'enthalpie libre, plutôt que de devoir calculer l'entropie totale du système et de son environnement. Le signe négatif dans l'équation  $\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}$  indique qu'une augmentation de l'entropie globale se traduit par une diminution de l'enthalpie libre.

À température et pression constantes, une réaction évolue spontanément lorsque l'enthalpie libre diminue, c'est-à-dire lorsque  $\Delta G < 0$ .

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

### **Remarque :**

Pour une transformation isochore (à volume constant), la chaleur échangée est égale à la variation d'énergie interne ( $Q_v = \Delta U$ )

$$Q_{\text{sys}} = \Delta U_{\text{sys}}$$

$$\text{Entropie de l'environnement : } \Delta S_{\text{ext}} = -\frac{\Delta U_{\text{ext}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta U_{\text{ext}}}{T}$$

$$\text{Condition de spontanéité : } \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta U_{\text{ext}}}{T} > 0$$

$$\text{Expression de l'énergie libre de Helmholtz : } \Delta U_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

$$\Delta F = \Delta U_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}}$$

Cette dernière équation montre que pour qu'une transformation isochore soit spontanée, il faut que la variation de l'énergie libre de Helmholtz soit négative ( $\Delta F < 0$ ).

### **V.1.1. Critère de spontanéité**

La variation de G permet de savoir si une réaction chimique est spontanée :

- Si  $\Delta G < 0$  → la transformation est spontanée et possible dans le sens direct
- Si  $\Delta G > 0$  → la transformation est non spontanée et impossible
- Si  $\Delta G = 0$  → le système est à l'équilibre

### **Exemple :**

Considérons la transformation d'une mole d'eau de l'état liquide à l'état gazeux. Nous allons calculer l'enthalpie libre de Gibbs à trois températures différentes : 350 K, 373 K et 400 K, et déterminer si la transformation est spontanée ou non.

- Enthalpie de vaporisation de l'eau :  $\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$

### **Solution :**

L'enthalpie libre de Gibbs est donnée par l'équation :

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

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

Eau liquide → Eau gazeux (Vaporisation)

L'entropie de vaporisation est obtenue par :

$$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / T_{\text{vap}} \quad \Delta S_{\text{vap}} = 44000.0 \text{ J/mol} / 373 \text{ K} = \mathbf{117.96 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}}$$

Calcul de  $\Delta G$  à différentes températures et analyse de la spontanéité :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S_{\text{vap}}$$

- À  $T = 350 \text{ K}$  :

$$\Delta G = 44000.0 - (350 \times 117.96)$$

$$\mathbf{\Delta G = 2713.14 \text{ J/mol}}$$

---

$\Delta G > 0$  → la transformation est non spontanée à cette température.

- À  $T = 373 \text{ K}$  :

$$\Delta G = 44000.0 - (373 \times 117.96)$$

$$\mathbf{\Delta G = 0.00 \text{ J/mol}}$$

---

$\Delta G = 0$  → L'eau est en équilibre avec l'eau gazeuse à cette température.

- À  $T = 400 \text{ K}$  :

$$\Delta G = 44000.0 - (400 \times 117.96)$$

$$\mathbf{\Delta G = -3184.99 \text{ J/mol}}$$

---

$\Delta G < 0$  → La transformation est spontanée à cette température.

### V.1.2. Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}}$ )

On peut calculer la variation d'enthalpie libre de deux manières différentes :

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

### a. Calcul de $\Delta_r G_{298K}^0$ de réaction à partir de $\Delta_r H_{298K}^0$ et $\Delta_r S_{298K}^0$

Quand on connaît l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$ , on peut calculer l'enthalpie libre standard en utilisant la relation :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298K}^0 - T \Delta_r S_{298K}^0 \text{ où } T \text{ est la température en kelvins.}$$

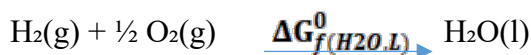
Cette formule permet d'évaluer l'effet de la température sur la spontanéité de la réaction. Si  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ont le même signe, la température peut influencer fortement le signe de  $\Delta_r G^\circ$  et par conséquent le caractère spontané ou non de la réaction.

### b. Calcul de $\Delta_r G_{298K}^0$ de réaction à partir des enthalpies libres standard de formation ( $\Delta G_f^0$ )

L'enthalpie libre standard de formation d'un composé est définie comme étant la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs, chacun étant dans son état standard.

#### *Exemple :*

Considérons la réaction suivante de formation de l'eau liquide à partir de ses éléments dans leurs états standard :



Remarque :

Les valeurs des enthalpies libres standard de formation ( $\Delta G_f^0$ ) sont généralement disponibles dans les tables thermodynamiques. Elles sont données pour des conditions standards (à une température de 298 K et une pression de 1 bar).

#### **Convention sur les enthalpies libres standard de formation**

Par convention, l'enthalpie libre standard de formation d'un corps simple est considérée

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

comme nulle à l'état standard ( $T = 298 \text{ K}$  ;  $P = 1 \text{ bar}$ ), lorsque ce corps est pris dans sa forme allotropique la plus stable.

*Par exemple :*

$$\Delta G_f^0 (\text{O}_2(\text{g})) = 0 \quad ; \quad \Delta G_f^0 (\text{C}(\text{s})) = 0$$

Dans ce cadre, le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction peut se faire à partir des enthalpies libres standard de formation des réactifs et des produits selon la formule :

$$\Delta_r G^{\circ}_{298\text{K}} = \sum \nu_i \Delta G_f^0(\text{Produits}) - \sum \nu_j \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

Où  $\nu_i$  et  $\nu_j$  sont les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs.

### *Exemple*

Calculez l'enthalpie libre de la réaction suivante :



$$\Delta G_f^0 (\text{HF}) = - 276 \text{ Kj/mol} ;$$

$$\Delta G_f^0 (\text{HCl}) = - 95,18 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta_r G^{\circ}_{298\text{K}} = \sum \nu_i \Delta G_f^0(\text{Produits}) - \sum \nu_j \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^{\circ}_{298\text{K}} &= (2 \Delta G_f^0, \text{HF} + \Delta G_f^0, \text{Cl}_2) - (2 \Delta G_f^0, \text{HCl} + \Delta G_f^0, \text{F}_2) \\ &= 2(- 276) - 2(-95,18) \\ &= -362,06 \text{ Kj} \end{aligned}$$

### V.1.3. Influence de la température sur l'enthalpie libre standard de réaction

La variation de l'enthalpie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^{\circ}_T$ ) en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

où les expressions de  $\Delta_r H^{\circ}_T$  et  $\Delta_r S^{\circ}_T$  sont données dans les chapitres III et IV

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

respectivement.

### Remarque

Une réaction non spontanée à une température donnée peut devenir spontanée à une autre température.

### Exemple

Soit la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III) en fer par le carbone :

$$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{C} (\text{s}) \longrightarrow 4 \text{Fe} (\text{s}) + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$$

Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible à 25°C ? Sinon, à quelle température elle le deviendrait ?

Sachant que :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2 (\text{g})) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298\text{K}}(\text{Fe} (\text{s})) = 27,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})) = -824,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298\text{K}}(\text{CO}_2 (\text{g})) = 213,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298\text{K}}(\text{C} (\text{s})) = 5,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298\text{K}}(\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})) = 87,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### Solution

On peut vérifier par le calcul qu'à 25°C (298 K), cette réaction n'est pas spontanée (c'est-à-dire que  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} > 0$ ).

Calculons  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}}$  :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{298\text{K}} &= \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - T \Delta_r S^\circ_{298\text{K}} \\ &= [4\Delta H_f^\circ(\text{Fe}(\text{s})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3\Delta H_f^\circ(\text{C}(\text{s}))] - 298 [4 \end{aligned}$$

$$S^\circ_{298\text{K}}(\text{Fe}(\text{s})) + 3 S^\circ_{298\text{K}}(\text{CO}_2(\text{g})) - 2S^\circ_{298\text{K}}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3S^\circ_{298\text{K}}(\text{C}(\text{s})) ]$$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 467900 \text{ J} \text{ et } \Delta_r S^\circ_{298\text{K}} = 558,4 \text{ JK}^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - 298 \Delta_r S^\circ_{298\text{K}}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = 301496,8 \text{ J} > 0$$

On remarque qu'à 298K,  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}}$  est positive et la réaction est impossible.

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

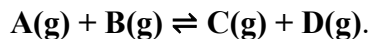
Elle deviendrait possible si  $\Delta_r G_{298K}^0 = \Delta_r H_{298K}^0 - T \Delta_r S_{298K}^0 < 0 \longrightarrow T > \frac{\Delta_r H_{298K}^0}{\Delta_r S_{298K}^0}$

Ce qui donne :  $T > \frac{467900}{558,4} \longrightarrow T > 837,93K$

### V.2. Équilibres Chimiques

#### V.2.1. Notion d'équilibre chimique

Certaines réactions chimiques transforment les réactifs en produits, mais après un certain temps, les produits peuvent aussi réagir entre eux pour régénérer les réactifs. Ces réactions sont dites **réversibles**, et on les représente avec une double flèche, comme dans l'exemple :



Avec le temps, dans un système chimique fermé, les concentrations des réactifs et des produits deviennent constantes : c'est ce qu'on appelle l'équilibre chimique. À ce moment-là, les réactions directe et inverse continuent de se produire, mais à des vitesses égales, donc les quantités ne changent plus.

L'équilibre est atteint quand l'enthalpie libre du système est minimale, et la réaction peut évoluer dans un sens ou dans l'autre selon les conditions initiales.

#### V.2.2. Constante d'équilibre : loi de Gulberg et Waage

Pour une réaction générale :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

La constante d'équilibre en concentration ( $K_c$ ) est donnée par :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- $K$  est la constante d'équilibre relative (n'a pas d'unité).
- La  $[ ]$  indique une concentration molaire (en mol/L) des constituants
- Les exposants pour chaque substance sont les coefficients stœchiométriques.

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

Elle dépend uniquement de la température.

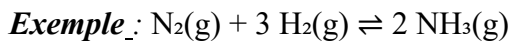
On utilise  $K_c$  comme constante d'équilibre. L'indice « c » symbolise une concentration.

En phase gazeuse, on peut aussi utiliser la constante basée sur les pressions partielles ( $K_p$ ).

### V.2.3. Équilibres homogènes et hétérogènes

#### V.2.3.1. Équilibre homogène :

Un équilibre homogène se produit quand tous les réactifs et produits d'une réaction chimique sont dans **le même état physique**, souvent la même phase (comme tous en gaz ou tous en solution aqueuse).

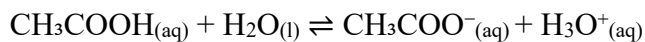


Ici, tous les participants sont à l'état gazeux, donc c'est un équilibre homogène.

#### a. Cas où la phase est liquide

Dans un équilibre homogène en phase liquide, tous les réactifs et produits sont dissous dans un même solvant, généralement l'eau, formant ainsi une solution aqueuse. Étant tous dans la même phase, cet équilibre est qualifié d'homogène.

*Exemple* :



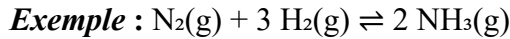
La constante d'équilibre s'écrit :  $K_C = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

#### b. Cas où la phase est gazeuse

Dans un équilibre homogène en phase gazeuse, tous les réactifs et les produits sont des

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

gaz. Ils occupent donc le même espace et sont dans la même phase, ce qui en fait un équilibre homogène.

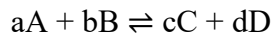


Dans ce cas, la loi de Guldberg et Waage peut s'exprimer soit avec les concentrations molaires (mol/L), soit avec les pressions partielles des gaz, selon ce qu'on analyse. La constante d'équilibre peut être notée  $K_c$  (pour les concentrations) ou  $K_p$  (pour les pressions).

### Relation entre $K_c$ et $K_p$

$K_c$  : la constante d'équilibre exprimée en termes de concentration des réactifs et des produits dans une réaction chimique. Elle est définie comme le produit des concentrations des produits, élevées à leurs coefficients stœchiométriques, divisé par le produit des concentrations des réactifs, également élevées à leurs coefficients stœchiométriques.

Pour la réaction :



L'expression de  $K_c$  est donnée par :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_p$ : la constante d'équilibre exprimée en termes de **pression partielle** des gaz impliqués dans la réaction. Pour la même réaction ci-dessus, l'expression de  $K_p$  est :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

où  $P_X$  représente la pression partielle du gaz X.

Comme  $P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$  et  $P_B = [B]RT$ ,  $P_C = [C]RT$ , on a :

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{[(c+d)-(a+b)]}$$

On pose :  $\Delta n_{(g)} = [(c + d) - (a + b)] = [\sum \nu_i (\text{nproduits}) - \sum \nu_j (\text{nréactifs})]$

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ ou } K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_{(g)}}$$

Remarque :

- Si  $\Delta n=0$  (pas de changement dans le nombre de moles de gaz, par exemple dans une réaction où le nombre de moles de gaz des réactifs et des produits est identique), alors  $K_p=K_c$
- Si  $\Delta n>0$  (plus de moles de gaz produits que réactifs),  $K_p$  sera plus grand que  $K_c$  à température élevée.
- Si  $\Delta n<0$  (plus de moles de gaz réactifs que produits),  $K_p$  sera plus petit que  $K_c$  à température élevée.

### V.2.3.2. Équilibre hétérogène

Un équilibre hétérogène est un équilibre chimique qui s'établit entre des substances présentes dans **des phases différentes** (par exemple : solide, liquide, gaz). Un équilibre hétérogène implique au moins deux phases différentes.

#### a. Équilibre hétérogène solide-gaz

Prenons la décomposition du carbonate de calcium solide :



Dans cette réaction, on a donc deux phases : une phase solide ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$ ) et une phase gazeuse ( $\text{CO}_2$ ).

La constante d'équilibre  $K_p$  s'exprime uniquement en fonction de la pression partielle du  $\text{CO}_2$  :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

et pour l'expression en concentration :

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Donc, la loi d'action de masse s'applique à **la phase gazeuse** seule dans un équilibre hétérogène **solide-gaz**.

### *Exemple :*

Soit l'équilibre hétérogène suivant :  $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

A 800°C, la pression de  $\text{CO}_2$  est de 0,236 atm, Calculez  $K_c$  et  $K_p$  pour la réaction à cette température

*Solution :*  $K_p = P_{\text{CO}_2} = 0,236$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

avec  $\Delta n = [\sum \nu_i (\text{nproduits}) - \sum \nu_j (\text{nreactifs})] = (1+0) - 0 = 1$

$$K_c = 0,236 \cdot (1,013 \cdot 10^5) (8,314 \cdot (800+273))^{-1} = 2,68 \cdot 10^{-3}$$

### **b. Équilibre hétérogène solide- liquide**

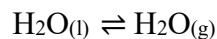


$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Le solide  $\text{AgCl}_{(s)}$  n'apparaît pas dans l'expression de  $K_c$  car son activité est constante (valeur = 1).

Donc, la loi d'action de masse s'applique à **la phase liquide** seule dans un équilibre hétérogène **solide-liquide**.

### **c. Équilibre hétérogène liquide- gaz**



## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

- $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  : eau liquide
- $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  : vapeur d'eau

Lorsque le système est fermé, une pression de vapeur s'établit au-dessus du liquide : c'est la pression de vapeur saturante.

La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Autrement dit,  $K_p$  est égale à la pression de vapeur saturante du liquide à une température donnée.

Donc, la loi d'action de masse s'applique à **la phase gazeuse** seule dans un équilibre hétérogène *liquide-gaz*.

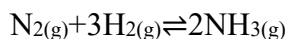
### V.2.4. Sens d'évolution d'une réaction

Le sens d'évolution d'une réaction chimique indique dans quelle direction la réaction progresse à un moment donné : soit vers la formation des produits (réaction directe), soit vers les réactifs (réaction inverse), soit elle est à l'équilibre. Pour le déterminer, on compare le quotient de réaction  $Q$ , qui s'exprime à partir des concentrations ou des pressions des espèces en présence, à la constante d'équilibre  $K$ .

Le quotient réactionnel  $Q$  est calculé comme  $K$ , mais avec les concentrations au moment considéré.

- Si  $Q = K$ , le système est à l'équilibre.
- Si  $Q < K$ , la réaction évolue vers les produits (droite).
- Si  $Q > K$ , la réaction évolue vers les réactifs (gauche).

**Exemple** : Considérons la réaction chimique suivante :



## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

Supposons qu'à un instant donné, les concentrations soient :

$$[\text{N}_2] = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol/L}$$

Le quotient de réaction est alors :

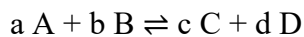
$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2]^1 [\text{H}_2]^3} = \frac{(0,1)^2}{(0,5)(0,5)^3} = \frac{0,01}{0,0625} = 0,16$$

Si la constante d'équilibre  $K=0,5$  à cette température, alors  $Q < K$ , donc la réaction évolue spontanément vers la droite : davantage d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) va se former à partir de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

### V.2.5. Enthalpie libre et équilibre

#### a. Équilibre à température constante

Pour une réaction chimique entre gaz parfaits à température constante, on a :



La variation de l'enthalpie libre est donnée par la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

avec :  $Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ , le quotient réactionnel exprimé à partir des pressions partielles avant la transformation.

Où :

- $\Delta_r G^\circ$  est l'enthalpie libre standard de la réaction à la température T.
- $\Delta_r G$  est l'enthalpie libre de la réaction à la même température T.

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

### *Critère d'évolution spontanée :*

- Si  $\Delta_r G < 0$ , la réaction évolue spontanément de la gauche vers la droite.

$$\text{Cela signifie : } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) < 0 \Rightarrow \ln(Q) < -\Delta_r G^\circ/RT$$

- Si  $\ln(Q) > -\Delta_r G^\circ/RT$ , la réaction évolue vers la gauche.
- Si  $\Delta_r G = 0$ , la réaction est à l'équilibre. Dans ce cas, on obtient :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_p)$$

où  $K_p$  est la constante d'équilibre définie en fonction des pressions partielles à l'équilibre.

### **V.2.6. Variation de la constante d'équilibre avec la température : loi de Van'thoff**

La loi de Van't Hoff permet d'étudier l'effet de la température sur la constante d'équilibre  $K$ . Elle s'exprime sous la forme :

$$\boxed{\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{(RT^2)}}$$

où :

- $\Delta_r H^\circ$  est l'enthalpie standard de la réaction,
- $R$  est la constante des gaz parfaits,
- $T$  est la température absolue (en kelvins).

Si  $\Delta_r H^\circ$  est constante entre deux température  $T_1$  et  $T_2$ , on peut intégrer cette relation :

$$\boxed{\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

### **V.2.7. Principe de Le Chatelier**

Lorsqu'un facteur influençant un équilibre chimique réversible est modifié, le système réagit en évoluant de manière à contrer cette modification.

## Chapitre V : Enthalpie libre et équilibres Chimiques

### **V.2.7.1. Influence de la température : Loi de Vant'hoff**

À pression constante, une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique (absorption de chaleur).

À l'inverse, une diminution de la température favorise le sens exothermique (libération de chaleur).

### **V.2.7.2. Influence de la concentration des constituants**

Une augmentation de la concentration d'un des participants à la réaction entraîne un déplacement de l'équilibre de façon à consommer cet excès.

À l'inverse, une diminution de la concentration pousse l'équilibre à produire davantage de la substance appauvrie.

# Références

- (1) Atkins, P., & de Paula, J. — Physical Chemistry (10<sup>e</sup> édition), Oxford University Press, 2014.
- (2) Beriache, M'hamed. — Thermodynamique Appliquée, cours et exercices corrigés, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2014
- (3) Callen, H. B. — Thermodynamics: An Introduction to the Physical Theories of Equilibrium Thermostatistics and Irreversible Thermodynamics, Wiley, 1960.
- (4) Cengel, Y. A., & Boles, M. A. — Thermodynamics: An Engineering Approach (8<sup>e</sup> édition), McGraw-Hill, 2015.
- (5) Coulon, C., & Boiteux, Y. — Thermodynamique, Dunod, 1997.
- (6) Engel, T., & Reid, P. — Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics (3<sup>e</sup> édition), Pearson, 2012.
- (7) Moran, M. J., & Shapiro, H. N. — Fundamentals of Engineering Thermodynamics (7<sup>e</sup> édition), Wiley, 2010.
- (8) Perrot, P. — Thermodynamique, Dunod, 2011.
- (9) Chang, R. — Physical Chemistry for the Biosciences, University Science Books, 2005.
- (10) Notes de cours, exercices corrigés en Thermodynamique (Chimie II), Docteur Benabdellah A., Université de Ibn Khaldoun de Tiaret, 2021.