



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année SM

COURS ET EXERCICES CORRIGES DE CHIMIE 2

Réalisé par :

Dr. BOUKHATEM Horiya

Année universitaire : 2019/ 2020

Avant propos

Ce polycopié a été élaboré principalement à l'intention des étudiants de 1^{ère} année de Sciences et Technologies (ST) et de Sciences de la Matière (SM).

Cet ouvrage est un recueil de cours, relevant des principes de la thermodynamique et leur applications aux réactions chimiques, les critères d'évolution des équilibres chimiques ainsi qu'une introduction à la cinétique chimique, et de quelques exercices d'applications relatives avec solutions détaillées afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler les notions citées dans les chapitres.

Le premier chapitre introduit les notions fondamentales et les premières définitions utilisées en thermodynamique, ainsi que l'énoncé du principe zéro. Le deuxième chapitre développe les différentes formes d'énergie (travail et quantité de chaleur), leurs transferts et l'énoncé du premier principe. Le troisième chapitre est consacré à la thermochimie et l'application du premier principe de la thermodynamique en chimie. Le quatrième chapitre présente le deuxième principe de la thermodynamique, les différentes expressions de l'entropie, l'énoncé du 3^{ème} principe de la thermodynamique, ainsi que les machines thermiques et les cycles thermodynamiques. Le cinquième chapitre présente l'enthalpie et l'énergie libres, ainsi que les critères d'évolution des équilibres chimiques. Le sixième et dernier chapitre développe les principaux facteurs cinétiques influençant la vitesse de réaction chimiques et les différentes méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

1.1. Introduction	1
1.2. Définition des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur	1
1.3. Description d'un système thermodynamique	1
1.4. Etat d'équilibre thermodynamique d'un système	3
1.5. Transfert possibles entre le système et le milieu extérieur	3
1.6. Transformations de l'état d'un système	4
1.7. Transformation physique (changement d'état physique)	5
1.8. Diagramme de Clapeyron	5
1.9. Notion de température	6
1.10. Notion de pression	7
1.11. Principe ZERO de la thermodynamique	7
1.12. Equation d'état des gaz parfaits	7
1.13. Rappel des lois des gaz parfaits	8

Exercices corrigés

CHAPITRE 2 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2.1. Notion de chaleur	16
2.1.1. Définition	16
2.1.2. Expression mathématique de la quantité de chaleur	16
2.1.3. Chaleur spécifique (c)	16
2.1.4. Capacité calorifique (C)	16
2.1.5. Capacité calorifique pour les gaz parfaits	17
2.1.6. Quantités de chaleur pour différentes transformations	17
2.1.7. Chaleur latente de changement d'état physique	18
2.2. Notion de travail	18
2.2.1. Expression du travail des forces de pression	18
2.2.2. Travail réversible	19
2.2.3. Travail irréversible	19
2.2.4. Travail pour les différentes transformations	19
	20
2.3. Premier principe de la thermodynamique	20

2.3.1. Enoncé du premier principe de la thermodynamique	20
2.3.2. Définition de l'énergie interne	20
2.3.3. Expression différentielle de l'énergie interne (U)	21
2.3.4. Fonction enthalpie (H)	21
2.3.5. Variation d'énergie interne pour les différentes transformations	22
2.3.6. Variation d'enthalpie pour les différentes transformations	22
2.3.7. Relation entre c_p et c_v	23
2.3.8. Transformation adiabatique réversible	23
2.3.9. Travail adiabatique réversible	23
2.3.10. Cas particuliers	
Exercices corrigés	

CHAPITRE 3 : APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A LA THERMOCHIMIE	30
3.1. Introduction	30
3.2. Réaction chimique	30
3.3. Chaleur de la réaction chimique	32
3.4. Etat standard –Enthalpie standard de formation	33
3.5. Enthalpie de changement d'état physique	34
3.6. Détermination de l'enthalpie molaire standard de réaction chimique	
3.7. Variation de l'enthalpie de la réaction en fonction de la température (Loi de Kirchhoff)	36
3.8. Energie d'ionisation	37
3.9. Energie d'attachement électronique (affinité électronique)	37
3.10. Energie réticulaire	
Exercices corrigés	

CHAPITRE 4 : DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	44
4.1. Insuffisance du premier principe	44
4.2. Evolutions naturelles « transformations irréversibles »	44
4.3. Enoncé du 2 ^{ème} principe de la thermodynamique	45
4.4. Calcul de la variation d'entropie	46
4.5. Expressions de l'entropie en fonction de (V, T); (P, T) et (P, V)	47
4.6. Entropie de changement d'état physique	47
4.7. Variation d'entropie d'une réaction chimique (loi de Hess)	

4.8. Variation d'entropie d'une réaction chimique à la température T (loi de Kichhoff)	47 48
4.9. Enoncé du 3 ^{ème} principe de la thermodynamique	48
4.10. Entropie molaire absolue	48
4.11. Machines thermiques	50
4.12. Cycles thermodynamiques	

Exercices corrigés

CHAPITRE 5 : ENERGIE ET ENTHALPIE LIBRES - CRITERES

D'EVOLUTION D'UN SYSTEME	61
5.1. Energie et enthalpie libres	61
5.1.1. Introduction	61
5.1.2. Energie libre (F)	62
5.1.3. Enthalpie libre (G)	62
5.1.4. Relation entre G et F	62
5.1.5. Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique	63
5.1.6. Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique	64
5.2. Equilibres chimiques	64
5.2.1. Introduction	65
5.2.2. Lois d'action de masse	
5.2.3. Influence de la température sur les constantes d'équilibre (Relation de VANT'HOFF)	66 67
5.2.4. Lois de déplacement de l'équilibre (Principe de Le Chatelier)	68
5.2.5. Aspect complémentaire de l'étude de l'équilibre	

Exercices corrigés

CHAPITRE 6 : INTRODUCTION A LA CINETIQUE CHIMIQUE	77
6.1. Introduction	77
6.2. Définitions	77
6.2.1. Temps initial ou temps zéro, t_0	77
6.2.2. Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$	77
6.2.3. Vitesse d'une réaction	77
6.2.4. Loi de vitesse	78
6.3. Principaux facteurs influençant la vitesse de réaction (facteurs cinétiques)	78
6.3.1. Influence de la concentration (Ordre d'une réaction)	81

6.3.2. Influence de la température	83
6.3.3. Influence du catalyseur	83
6.4. Loi de vitesse pour une réaction équilibrée	84
6.5. Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction	84
6.5.1. Méthode intégrale	84
6.5.2. Méthode différentielle	84
6.5.3. Méthode du temps de demi-réaction	85
6.5.4. Méthode de la vitesse initiale	86
6.5.5. Méthode des réactifs en excès (dégénérescence de l'ordre)	

Exercices corrigés

Liste des abréviations

c	Chaleur spécifique
C	Capacité calorifique
c_P	Chaleur spécifique à pression constant
C_P	Capacité calorifique à pression constante
c_V	Chaleur spécifique à volume constant
C_V	Capacité calorifique à volume constant.
D.T.E	Différentielle totale exacte
E_a	Energie d'activation
K	Constante de vitesse
K_C	Constante d'équilibre relative aux concentrations molaires
K_P	Constante d'équilibre relative aux pressions partielles
K_x	Constante d'équilibre relative aux fractions molaires
m	Masse
n	Nombre de mole
P	Pression
P_i	pression partielle
P_t	pression totale
Q	Quantité de chaleur
Q_P	Chaleur de la réaction chimique à pression constante
Q_V	Chaleur de la réaction chimique à volume constant
R	Constante de gaz parfaits
T	Température
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction
V	Volume
v	Vitesse de réaction
W	Travail
ΔF	Variation d'énergie libre
ΔG	Variation d'enthalpie libre
ΔG°_f	Variation d'enthalpie libre standard de formation
ΔG°_R	Variation d'enthalpie libre de réaction chimique
ΔH	Variation d'enthalpie
ΔH°_f	Variation d'enthalpie standard de formation
ΔH°_R	Variation d'enthalpie de réaction chimique

ΔS	Variation d'entropie
ΔS°_R	Variation d'entropie de réaction chimique
ΔU	Variation d'énergie interne
η	Rendement d'un moteur thermique
ρ	Coefficient de performance d'une machine frigorifique

CHAPITRE 1 :

GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

1.1. Introduction :

La thermodynamique est la science qui a pour but l'étude des échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'état et les réactions chimiques.

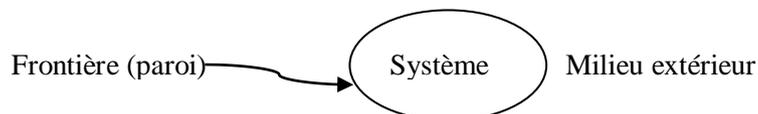
1.2. Définition des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur :

A/ Système :

Un corps ou un ensemble des corps de masse déterminée et délimité dans l'espace par une frontière (paroi) à travers laquelle pourrait s'effectuer les échanges d'énergie (sous forme de chaleur Q et travail W) et de matière avec le reste de l'univers.

B/ Milieu extérieur :

C'est le reste de l'univers (univers = système + milieu extérieur).



C/ Classification des systèmes :

De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur; on distingue trois types de système :

C.1. Système isolé :

Est un système pour lequel il n'y a aucun échange avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière). Exemple : l'univers, calorimètre.

C.2. Système fermé :

Est un système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur mais qui échange de l'énergie. Exemple : piles électriques, le moteur à combustion interne.

C.3. Système ouvert :

Est un système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec l'extérieur. Exemple : les turbines, être vivant.

1.3. Description d'un système thermodynamique :

1.3.1. État d'un système :

L'état thermodynamique d'un système est représenté par les valeurs des grandeurs relatives à l'état de la matière constituant le système à un moment donné.

1.3.2. Grandeurs (paramètres ou variables) d'état :

Sont toutes les grandeurs, directement mesurable ou non, susceptibles de d'écrire l'état d'un système. Exemple: le volume (V), la pression (P), la température (T), masse (m)...etc.

1.3.3. Grandeurs intensives et extensives :

A/ Grandeurs extensives :

Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives. Exemple : masse, volume ...etc.

Exemple : gaz (m, V, T) + gaz (m, V, T) donne \rightarrow gaz (2m, 2V, T).

B/ Grandeurs intensives :

Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives. Exemple : pression, température, fraction molaire,...etc.

Remarque : intensive = extensive/extensive $\rightarrow \rho = \frac{m}{V}$

1.3.4. Fonction d'état :

A/ Définition :

Une fonction (F) des variables d'état est une fonction d'état si sa variation au cours d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final. Elle ne dépend que de l'état initial et l'état final du système.

Les fonctions d'état usuelles en thermodynamique sont : l'énergie interne (U), l'enthalpie (H), l'entropie (S), l'enthalpie libre (G) et l'énergie libre (F).

B/ Propriétés mathématiques des fonctions d'état :

Soit une fonction de deux variables x et y (F(x, y)). La forme différentielle de cette fonction s'écrit :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} |y \cdot dx + \frac{\partial F}{\partial y} |x \cdot dy$$

$\frac{\partial F}{\partial x}$: 1^{ère} dérivée partielle de F par rapport à x.

$\frac{\partial F}{\partial y}$: 1^{ère} dérivée partielle de F par rapport à y.

La différentielle d'une fonction d'état (dF) est une différentielle totale exacte (D.T.E) ; si :

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

$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$: 2^{ème} dérivée croisée de F par rapport à y.

$\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$: 2^{ème} dérivée croisée de F par rapport à x.

Exemple d'application: cas d'un gaz parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait est : $PV = nRT$. Si n (nombre de mole de gaz) est constant, le volume V dépend de deux variables indépendantes : $V = \frac{nRT}{P} = V(P, T)$

On peut écrire : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) dP$

Or d'après l'équation d'état :

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{P}$$

$$\frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{nRT}{P^2}$$

$$D'où : dV = \left(\frac{nR}{P}\right) dT - \left(\frac{nRT}{P^2}\right) dP$$

Pour que la forme différentielle dV de la fonction $V(P, T)$ soit différentielle totale exacte, il faut que les dérivées secondes croisées soient égales.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

$$\text{Ce qui le cas : } \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = -\frac{nR}{P^2}$$

Le volume est bien une fonction d'état.

* En revanche, la forme différentielle du travail des forces de pression: $\delta W = -P \cdot dV$, n'est pas une différentielle exacte ce qui signifie que **le travail** n'est pas une fonction d'état et donc que **la quantité de chaleur** mise en jeu dépend du chemin suivi (Q n'est pas une fonction d'état).

Nous avons établi précédemment la différentielle du volume d'un gaz parfait :

$$dV = \left(\frac{nR}{P}\right) dT - \left(\frac{nRT}{P^2}\right) dP$$

Donc la forme différentielle du travail est égale à :

$$\delta W = -P \cdot \left[\left(\frac{nR}{P}\right) dT - \left(\frac{nRT}{P^2}\right) dP \right] = -nR dT + \left(\frac{nRT}{P}\right) dP$$

Cela signifie que :

$$\frac{\partial W}{\partial T} = -nR \text{ et donc que } \frac{\partial^2 W}{\partial T \partial P} = 0$$

$$\frac{\partial W}{\partial P} = \frac{nRT}{P} \text{ et donc que } \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial T} = \frac{nR}{P}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial T}$$

La forme différentielle du travail n'est pas une différentielle exacte et donc le travail n'est pas une fonction d'état.

1.4. Etat d'équilibre thermodynamique d'un système :

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les paramètres le définissant sont constants et ils sont les mêmes en tout point du système. Il existe :

***Equilibre thermique :** la température est la même en tout point du système.

***Equilibre mécanique :** la pression est la même en tout point du système.

***Equilibre chimique :** la composition est la même en tout point du système.

1.5. Transfert possibles entre le système et le milieu extérieur :

-Il peut y avoir transfert d'énergie sous forme de chaleur notée (Q) ou sous forme de travail mécanique notée (W).

-Il peut y avoir aussi transfert de matière.

Convention de signe :

La convention internationale est unanime sur la procédure suivante :

*Tout ce qui est reçu est positif.

*Tout ce qui est perdu est négatif.

Le travail et la chaleur sont considérés positifs lorsque le système les produit en faveur du milieu extérieur. Négatifs par contre, quand celui-ci les reçoit.



1.6. Transformations de l'état d'un système :

La transformation est toute modification du système qui conduit à un état final différent de l'état initial. On distingue :

A/ Transformation isochore :

Est une transformation qui s'effectue à volume constant ($V = \text{constant}$).

B/ Transformation isobare :

Est une transformation qui s'effectue à pression constante ($P = \text{constante}$).

C/ Transformation isotherme :

Est une transformation qui s'effectue à température constante ($T = \text{constante}$).

D/ Transformation adiabatique :

Est une transformation qui s'effectue sans échange de chaleur de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$).

E/ Transformation ouverte :

Est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (figure 1.1).

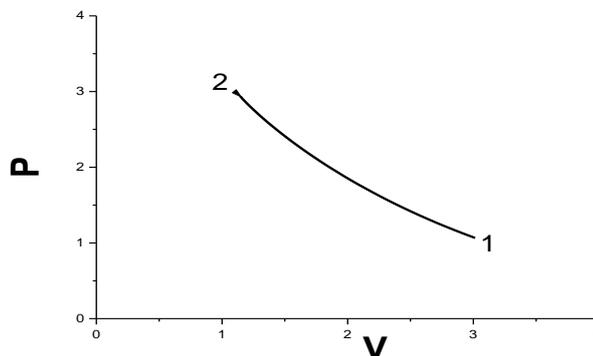


Figure 1.1 : Transformation ouverte.

F/ Transformation cyclique :

Est une suite de transformations ouvertes. Ou bien le système subit, une série de transformations, qui le ramène à son état initial (figure 1.2).

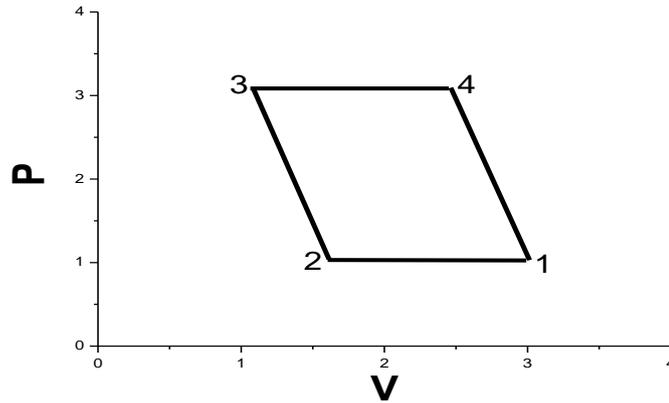


Figure 1.2 : Transformation cyclique.

G/ Transformation réversible (idéale) :

Est une transformation très lente qui passe par une succession d'états d'équilibres. Pendant l'évolution $P = P_e$ et $T = T_e$. La transformation inverse passe par les mêmes états d'équilibre intermédiaires, mais dans un ordre inverse.

H/ Transformation irréversible (réelle) :

Est une transformation rapide (brusque, non contrôlée). Au cours de la quelle $P \neq P_e$ et $T \neq T_e$.

1.7. Transformation physique (changement d'état physique) :

Tous les corps peuvent se présenter, selon les conditions de température et de pression sous l'une des trois états suivants : solide, liquide ou gaz. Le passage d'un état à un autre s'appelle : changement d'état physique ou changement de phase qui s'effectue à température et pression constantes. Les différentes transformations de la matière sont représentées par la figure 1.3.

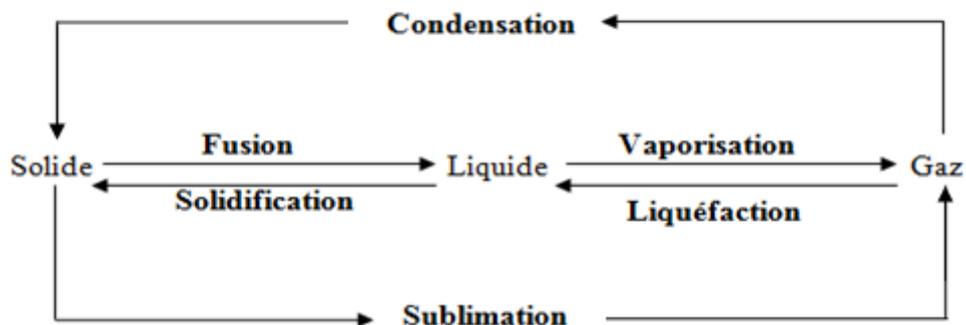


Figure 1.3 : Différentes transformations physiques de la matière.

1.8. Diagramme de Clapeyron :

Est un diagramme thermodynamique représentant ; pour un système ; la variation de la pression en fonction du volume $P = f(V)$. Les transformations isotherme, isochore, isobare et adiabatique peuvent être représentées sur le diagramme de CLAPEYRON (P, V) (**Figure 1.4**).

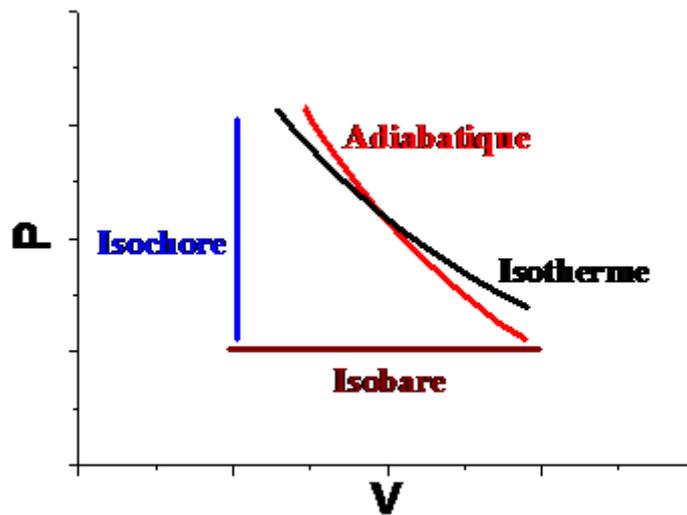


Figure 1.4 : Diagramme de Clapeyron.

1.9. Notion de température :

A/ Définition de température :

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

B/ Thermométrie : elle consiste à mesurer le degré d'agitation des particules au moyen du thermomètre.

C/ Thermomètre : est un instrument constitué de la matière thermométrique et d'une échelle de lecture. Sa fonction est la mesure de la température du corps étudié mis en équilibre avec celui-ci. On distingue différents types d'instruments : les thermomètres classiques, les thermomètres électroniques, les thermocouples... Les thermomètres classiques (T atteinte 200°C environ) utilisent une matière dilatable (mercure, alcool...). Le thermomètre à résistance (T atteinte 800°C environ) se base sur la mesure de la valeur d'une résistance électrique et les thermocouples présentent une tension entre deux bornes d'électrodes métalliques (T limite 2000°C environ).

D/ Echelles de température :

* Echelle Centésimale :

Appelé aussi échelle **Celsius**, notée ($^{\circ}\text{C}$). Sur cette échelle, la température de fusion et d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique ($p = 1 \text{ atm}$) sont : 0°C , et, 100°C , respectivement.

* Echelle absolue :

Appelé aussi échelle **Kelvin**, notée (K). Les températures de fusion et d'ébullition de l'eau correspondent à 273,15 et 373,15 K à la pression atmosphérique. Le 0°K correspond à -273,15°C. La relation entre l'échelle kelvin et l'échelle Celsius est donnée par la relation :

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$$

*** Echelle Fahrenheit :**

Notée °F, sur cette échelle la température de fusion et d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique (P=1atm) sont respectivement 32 °F et 212 °F. La relation entre l'échelle Fahrenheit et l'échelle Celsius est donnée par la relation : $T(^{\circ}F) = \frac{9}{5} \cdot T(^{\circ}C) + 32$

*** Echelle Rankine :** La relation entre l'échelle Fahrenheit et l'échelle Rankine est donnée par la relation : $T(R) = T(^{\circ}F) + 460$

1.10. Notion de pression :

La pression absolue d'un gaz est le résultat des chocs des atomes ou molécules sur les parois de l'enceinte. La force agissant sur l'unité de surface de l'enceinte est appelée pression tel que $P = F/S$, enceinte = espèce entouré, pression d'un gaz = bombardement moléculaire.

Unités de pression :

*[P] : N. m ⁻² = Pa (Pascal, unité SI).	1 atm = 1.01325.10⁵ Pa.
*[P] : bar	1 bar = 10⁵ Pa.
*[P] : atm (Atmosphère)	1 atm = 1.01325 bar.
*[P] : mmHg (Millimètre de mercure)	1 atm = 760 mmHg.
*[P] : Torr (Torricelli)	1 atm = 760 Torr.

1.11. Principe ZERO de la thermodynamique :

Un corps A est en équilibre thermique avec un corps B qui est à son tour en équilibre avec un corps C, alors A est en équilibre thermique avec le corps C.

1.12. Equation d'état des gaz parfaits :

*** Définition :**

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

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

$$L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit : **PV = nRT** **(1.1)**$$

Avec :

P : Pression du gaz.

V : Volume du gaz.

T : Température du gaz.

n : nombre de moles

R : Constante des gaz parfaits.

R = 0.082 atm.L/mol.K ; R = 8.314 Pa.m³/mol.K ; R = 2 cal/mol.K

*** Loi d'AVOGADRO :**

Une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22.4 L (dans les conditions normales) et 24.4 L (dans les conditions standards).

Conditions normales :

P = 1 atm

T = 0 °C = 273,15 K

D'après la loi des gaz parfaits : $V = \frac{nRT}{P}$

V = 1.0.082.273.15/1 = **22.414 L**

Conditions standards :

P = 1 atm

T = 25 °C = 298.15 K

V = 1.0.082.298.15/1 = **24.46 L**

1.13. Rappel des lois des gaz parfaits :

A/ Loi de BOYLE – MARIOTTE :

A température constante (T = constante), la pression (P) et le volume (V) sont inversement proportionnels : $PV = Cte = nRT$ (1.2)

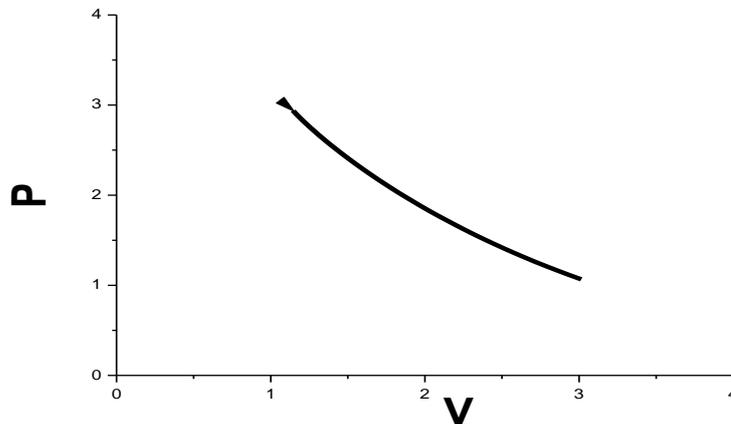


Figure 1.5 : Courbe P=f(V) d'une transformation isotherme.

B/ Loi de GAY – LUSSAC :

A pression constante (P = constante), le volume d'un gaz est proportionnel à la température :

$$\frac{V}{T} = Cte = \frac{nR}{P} \quad (1.3)$$

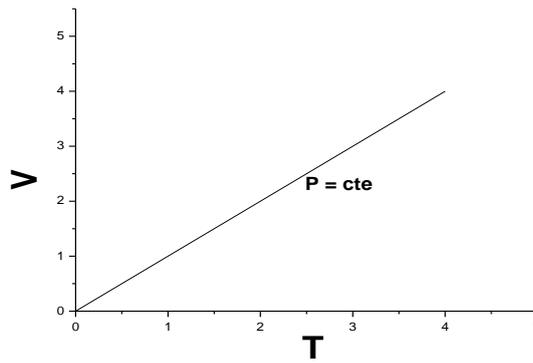


Figure 1.6 : Courbe $V=f(T)$ d'une transformation isobare.

C/ Loi de CHARLES :

A volume constant ($V = \text{constant}$), la pression d'un gaz est proportionnelle à la température.

$$\frac{P}{T} = \text{Cte} = \frac{nR}{v} \quad (1.4)$$

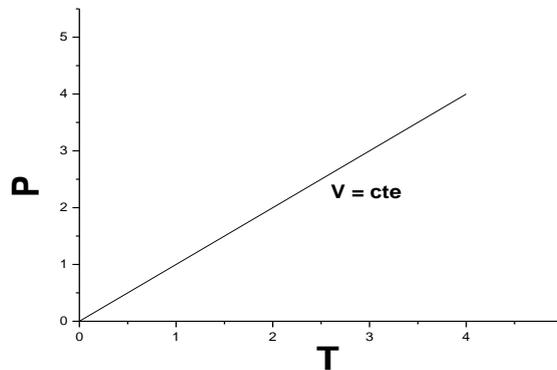


Figure 1.7 : Courbe $P=f(T)$ d'une transformation isochore.

D/ Loi de Dalton (mélange de gaz parfaits) :

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V , placé à une température T et soumis à une pression P .

La pression partielle P_i est la pression exercée par le gaz i comme s'il était seul dans le volume V , soit : $P_i V = n_i R T$; n_i : nombre de mole du gaz i .

La pression totale exercée par un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des constituants. C'est la loi de Dalton, Soit : $P_t = \sum_{i=1}^n P_i$

On peut exprimer différemment la loi de Dalton, en introduisant la fraction molaire x_i du gaz i :

$$x_i = \frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} ; \text{ avec : } n_t = \sum_{i=1}^n n_i$$

$$\text{D'où : } P_i = x_i \cdot P_t \quad (1.5)$$

Exercices corrigés :

Exercice 1 :

- Dans un récipient indilatable ($V = 10\text{L}$) muni d'un robinet, on introduit 3 moles d'un gaz parfait, la température est de 20°C , calculer la pression P_1 dans le récipient.
- On chauffe le récipient et son contenu jusqu'à $T_2 = 150^\circ\text{C}$, calculer la nouvelle pression.
- On ouvre le robinet jusqu'à l'équilibre dynamique, calculer le nombre de moles de gaz restant dans le récipient.

Exercice 2 :

Trois récipients contiennent respectivement de H_2 , d' O_2 et de CO_2 dans les conditions suivantes :

(H_2 : 5L ; 2500mmHg ; 20°C), (O_2 : 2L ; 2bar ; 293K), (CO_2 : $0,006\text{m}^3$; 3atm ; 20°C)

1/ Calculer le nombre de moles et la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.

On relie les récipients par des tuyaux de volumes négligeables.

2/ Calculer la pression totale.

3/ Calculer la fraction molaire, la fraction massique et la pression partielle de chaque gaz.

Données : $1\text{atm}=760\text{mmHg}$; $1\text{atm}=1,01325\text{bar}$; $\text{H}(\text{M}=1\text{g/mol})$; $\text{O}(\text{M}=16\text{g/mol})$; $\text{N}(\text{M}=14\text{g/mol})$; $R=0,082\text{L.atm/mol.K}$.

Exercice 3 :

Soient deux ballons B_1 et B_2 .

B_1 de volume V_1 , contient du CO_2 sous la pression P_1 .

B_2 de volume V_2 , contient d' O_2 , sous la pression P_2 .

La température est $T=0^\circ\text{C}$, On relie B_1 et B_2 par un tube très fin ; l'équilibre étant établi ; la température étant toujours 0°C .

- Quelle est la pression totale P_t .
- Calculer la fraction molaire de chaque gaz.
- Calculer les pressions partielles P_{CO_2} et P_{O_2} dans le mélange.
- Quelle est la masse volumique du mélange.

Données :

$P_1=4\text{ atm}$; $V_1=3\text{L}$; $P_2=6\text{ atm}$; $V_2=1\text{L}$; $M_{\text{CO}_2}=44\text{g/mol}$; $M_{\text{O}_2}=32\text{g/mol}$.

Exercice 4 :

1/ Considérons 20g d'azote, à la pression $P=10^4\text{Pa}$ et à la température $T_1=293\text{K}$; nous supposons que l'azote (N_2) se comporte comme un gaz parfait.

- Calculer le volume occupé par le gaz, sachant que la masse molaire de l'azote est 28g/mol .

2/ Le gaz est porté à la température $T_2 = 313\text{K}$ en maintenant sa pression constante.

-Calculer alors le nouveau volume occupé par le gaz.

3/ On fait communiquer le récipient qui renferme le gaz avec un autre récipient de volume $V_2 = 120\text{L}$ contenant de l'oxygène à 313K et à la pression $P_2 = 4.10^4\text{Pa}$.

- Déterminer la pression finale du mélange gazeux.
- Déterminer la masse du mélange gazeux.

Données: O ($M=16\text{g/mol}$); N ($M=14\text{g/mol}$) ; $R=8,31\text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$.

Exercice 5 :

Un ballon est rempli de trois gaz supposés parfaits à la température 20°C et pression totale égale à 4atm . $m_{\text{H}_2}=14\text{g}$; $m_{\text{O}_2}=6,4\text{g}$; $m_{\text{NH}_3}=5,1\text{g}$.

- Calculer le volume total du mélange gazeux.
- Calculer la fraction molaire pour chaque gaz.
- Calculer les pressions partielles des trois gaz.

Données: H ($M=1\text{g/mol}$) ; O ($M=16\text{g/mol}$) ; N ($M=14\text{g/mol}$) ; $R=0,082\text{L.atm/mol.K}$

Exercice 6 :

Dans un ballon de 10 litres, maintenu à la température constante de 25°C , On introduit 2g de H_2 , 12g de N_2 et 18g de CH_4 .

- Calculer la pression totale du mélange gazeux.
- Calculer la fraction molaire de chaque gaz.
- Calculer la pression partielle de chaque gaz.

Données: H ($M=1\text{g/mol}$) ; C ($M=12\text{g/mol}$) ; N ($M=14\text{g/mol}$) ; $R=0,082\text{L.atm/mol.K}$.

Exercice 7 :

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote (N_2) et de méthane (CH_4) formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995L à 150°C .

- Calculer la pression totale du mélange gazeux.
- Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

Données: H ($M=1\text{g/mol}$) ; C ($M=12\text{g/mol}$) ; N ($M=14\text{g/mol}$) ; $R=0,082\text{L.atm/mol.K}$

Corrigés :

Exercice 1 :

a) Calcul de P_1 :

$$P_1 V = nRT_1 \rightarrow P_1 = \frac{nRT_1}{V} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 293}{10} = \mathbf{7.2\ atm}$$

b) Calcul de P_2 :

$$P_2 V = nRT_2 \rightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 423}{10} = \mathbf{10.4\ atm}$$

c) Calcul de nombre de moles :

A l'équilibre dynamique : $P_{\text{récipient}} = P_{\text{ext}} = 1\text{atm}$

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 10}{0.082 \cdot 423} = \mathbf{0.288 \text{ moles}}$$

Exercice 2 :

1. Calcul de n et m :

$$n = \frac{PV}{RT} \quad ; \text{ et } \quad m = n \cdot M$$

H₂ :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\left(\frac{2500}{760}\right) \cdot 5}{0.082 \cdot (20 + 273)} = 0.68 \text{ moles}$$

$$m_{\text{H}_2} = 0.68 \cdot 2 = 1.369 \text{ g}$$

O₂ :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\left(\frac{2}{1.01325}\right) \cdot 2}{0.082 \cdot 298} = 0.164 \text{ moles}$$

$$m_{\text{O}_2} = 0.164 \cdot 32 = 5.257 \text{ g}$$

CO₂ :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{3 \cdot 6}{0.082 \cdot (20 + 273)} = 0.749 \text{ moles}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 0.749 \cdot 44 = 32.96 \text{ g}$$

2. Calcul de P_t :

$$P_t = \frac{n_t RT}{V_t}$$

$$n_t = n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2} = 0.68 + 0.164 + 0.749 = \mathbf{1.593 \text{ moles}}$$

$$V_t = V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{CO}_2} = 5 + 2 + 6 = \mathbf{13 \text{ L}}$$

D'où :

$$P_t = \frac{1.593 \cdot 0.082 \cdot 293}{13} = \mathbf{2.94 \text{ atm}}$$

3. a. Calcul de x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{0.68}{1.593} = \mathbf{0.426}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.164}{1.593} = \mathbf{0.103}$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{0.749}{1.593} = \mathbf{0.47}$$

3. b. Calcul de X_i :

$$X_i = \frac{m_i}{m_t}$$

$$X_t = m_{\text{H}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{CO}_2} = 1.369 + 5.257 + 32.96 = \mathbf{39.586 \text{ g}}$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{1.369}{39.586} = \mathbf{0.0346}$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{5.257}{39.586} = \mathbf{0.133}$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{32.96}{39.586} = \mathbf{0.833}$$

3. c. Calcul de P_i :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$P_{\text{H}_2} = 0.4267 \cdot 2.94 = \mathbf{1.25 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0.103 \cdot 2.94 = \mathbf{0.3028 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.47 \cdot 2.94 = \mathbf{1.3818 \text{ atm}}$$

Exercice 3 :

1. Calcul de P_t :

$$P_t V_t = n_t RT \rightarrow P_t = \frac{n_t RT}{V_t}$$

$$n_t = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}}{RT} + \frac{P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}}{RT}$$

$$V_t = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{O}_2}$$

$$\text{D'où : } P_t = \frac{P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2}}{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{O}_2}}$$

$$P_t = \frac{4 \cdot 3 + 6 \cdot 1}{3 + 1} = \mathbf{4.5 \text{ atm}}$$

2. Calcul de x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$\text{On calcule d'abord } n_i : n_i = \frac{P_i V_i}{RT}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{4 \cdot 3}{0.082 \cdot 273} = \mathbf{0.536 \text{ moles}}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{6 \cdot 1}{0.082 \cdot 273} = \mathbf{0.268 \text{ moles}}$$

$$n_t = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2} = 0.536 + 0.268 = \mathbf{0.804 \text{ moles}}$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{0.536}{0.804} = \mathbf{0.667}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.268}{0.804} = \mathbf{0.333}$$

3. Calcul de P_i :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0.667 \cdot 4.5 = \mathbf{3 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0.333 \cdot 4.5 = \mathbf{1.498 \text{ atm}}$$

4. Calcul de ρ :

$$PV = nRT = \frac{mRT}{M} \rightarrow P = \frac{mRT}{VM} = \frac{\rho RT}{M} \rightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$$

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2 = 44 \cdot 0.667 + 32 \cdot 0.333 = 40 \text{ g/mol}$$

$$\text{D'où : } \rho = \frac{4.5 \cdot 40}{0.082 \cdot 273} = \mathbf{8.04 \text{ g/L}}$$

Exercice 4 :

1. Calcul de V_1 :

$$P_1 V_1 = nRT_1 = \frac{mRT_1}{M} \rightarrow V_1 = \frac{mRT_1}{P_1 M}$$

$$V_1 = \mathbf{0.174 \text{ m}^3}$$

2. Calcul de V_2 :

$$V_2 = \frac{mRT_2}{P_2 M}$$

$$V_2 = \mathbf{0.186 \text{ m}^3}$$

3. Calcul de P :

$$PV = nRT$$

$$n = n_{N_2} + n_{O_2} \quad ; \quad V = V_{N_2} + V_{O_2} \quad ; \quad n_{N_2} = \frac{P_{N_2} V_{N_2}}{R T_{N_2}} \quad ; \quad n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V_{O_2}}{R T_{O_2}}$$

Donc :

$$P = \frac{(n_{N_2} + n_{O_2})RT}{V_{N_2} + V_{O_2}} = \frac{P_{N_2} V_{N_2} + P_{O_2} V_{O_2}}{V_{N_2} + V_{O_2}}$$

$$P = \mathbf{2.17 \cdot 10^4 \text{ Pa}}$$

4. Calcul de m :

$$m_T = m_{N_2} + m_{O_2} = n_{N_2} \cdot M_{N_2} + n_{O_2} \cdot M_{O_2}$$

$$m_T = \left(\frac{1}{R T} \right) (P_{N_2} V_{N_2} M_{N_2} + P_{O_2} V_{O_2} M_{O_2})$$

$$m_T = \mathbf{79.08 \text{ g}}$$

Exercice 5 :

1. Calcul de V_T :

$$V = \frac{nRT}{P} \quad ; \quad \text{et,} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$n_{H_2} = \mathbf{7 \text{ moles}} \quad ; \quad n_{O_2} = \mathbf{0.2 \text{ moles}} \quad ; \quad n_{NH_3} = \mathbf{0.3 \text{ moles}}$$

$$n_T = \mathbf{7.5 \text{ moles}}$$

$$V_T = \mathbf{45.05 \text{ L}}$$

2. Calcul de x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$x_{H_2} = \mathbf{0.93} \quad ; \quad x_{O_2} = \mathbf{0.027} \quad ; \quad x_{NH_3} = \mathbf{0.04}$$

3. Calcul de x_i :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$P_{H_2} = \mathbf{3.72 \text{ atm}} \quad ; \quad P_{O_2} = \mathbf{0.108 \text{ atm}} \quad ; \quad P_{NH_3} = \mathbf{0.16 \text{ atm}}$$

Exercice 6 :

1. Calcul de P_T :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad ; \quad \text{et,} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{H}_2} = 1 \text{ moles} ; n_{\text{N}_2} = 0.43 \text{ moles} ; n_{\text{CH}_4} = 1.12 \text{ moles}$$

$$n_{\text{T}} = 2.55 \text{ moles}$$

$$P_{\text{T}} = 6.24 \text{ atm}$$

2. Calcul de x_i :

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

$$x_{\text{H}_2} = 0.39 ; x_{\text{N}_2} = 0.17 ; x_{\text{CH}_4} = 0.45$$

3. Calcul de P_i :

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{t}}$$

$$P_{\text{H}_2} = 2.43 \text{ atm} ; P_{\text{N}_2} = 1.06 \text{ atm} ; P_{\text{CH}_4} = 2.75 \text{ atm}$$

Exercice 7 :

1. Calcul de P_{T} :

$$P = \frac{nRT}{V} , \text{ et, } n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{0.3114 \cdot 80}{28} = 0.889 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{0.6886 \cdot 80}{16} = 3.443 \text{ moles}$$

$$n_{\text{T}} = 4.332 \text{ moles}$$

$$P = 151.04 \text{ atm}$$

2. Calcul de P_i :

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{t}} , \text{ et, } x_i = \frac{n_i}{n_{\text{t}}}$$

$$x_{\text{N}_2} = 0.205 ; x_{\text{CH}_4} = 0.793$$

$$P_{\text{N}_2} = 31.01 \text{ atm} ; P_{\text{CH}_4} = 120.02 \text{ atm}$$

CHAPITRE 2 :

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2.1. Notion de chaleur:

2.1.1. Définition :

La chaleur Q est l'énergie calorifique ou thermique nécessaire pour porter la température d'un corps de la température T_1 à T_2 . C'est aussi l'énergie nécessaire pour effectuer un changement d'état (exemple : passage de l'état liquide à l'état gazeux) sans variation de température.

2.1.2. Expression mathématique de la quantité de chaleur :

L'expression de la quantité de chaleur est : $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ (2.1)

Avec : $\Delta T = T_2 - T_1$

Q : quantité de chaleur absorbée ou cédée par le corps, s'exprime en cal ou joule.

m : masse de corps, s'exprime en g ou Kg.

c : chaleur spécifique massique, s'exprime en cal (J) / g(Kg).°C(K).

ΔT : variation de température, s'exprime en °C (K).

T_1 : température initiale.

T_2 : température finale.

Remarque : On peut écrire aussi : $Q = n \cdot c \cdot \Delta T$ (2.2)

n : nombre de mole.

c : chaleur spécifique molaire, s'exprime en cal (J) / mol.°C(K).

2.1.3. Chaleur spécifique (c) :

C'est l'énergie calorifique qu'il faut fournir à l'unité de masse (1g) ou une mole (1mol) d'un corps pour que sa température s'élève (ou s'abaisse) de 1 K (ou 1 °C), noté c .

On distingue les différents types de chaleur spécifique suivants :

- Chaleur spécifique massique.
- Chaleur spécifique molaire.
- Chaleur spécifique massique (molaire) à volume constant : c_v
- Chaleur spécifique massique (molaire) à pression constante : c_p

Pour c_p et c_v ; on a les deux cas suivants :

Pour les solides et les liquides : $c_p \approx c_v = c$

Pour les gaz : $c_p \neq c_v$

2.1.4. Capacité calorifique (C):

Est le produit de la chaleur spécifique massique (molaire) d'un corps par sa masse (nombre de mole). Elle s'exprime en cal (J) / K

$$C = m \cdot c = n \cdot c \quad (2.3)$$

$$\text{Donc : } Q = C \cdot \Delta T \quad (2.4)$$

On distingue deux types de capacité calorifique :

C_v : capacité calorifique à volume constant.

C_p : capacité calorifique à pression constante.

Pour les solides et les liquides : $C_p \approx C_v = C$

Pour les gaz : $C_p \neq C_v$

2.1.5. Capacité calorifique pour les gaz parfaits:

- **Gaz parfaits monoatomiques :**

Exemples : He, Ar, Ne...

$$C_p = \frac{5}{2} nR$$

$$C_v = \frac{3}{2} nR$$

Avec : n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits

- **Gaz parfaits diatomiques :**

Exemples : O₂, N₂, H₂, air, ...

$$C_p = \frac{7}{2} nR$$

$$C_v = \frac{5}{2} nR$$

- **Relation entre c_p et c_v pour un gaz parfait :**

c_p et c_v sont liées par la relation de Mayer : $c_p - c_v = R$

2.1.6. Quantités de chaleur pour différentes transformations :

***Transformation isochore :**

$$\delta Q = m \cdot c_v \cdot dT \rightarrow \int_1^2 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_v \cdot dT = m \cdot c_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$Q = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.5)$$

***Transformation isobare :**

$$\delta Q = m \cdot c_p \cdot dT \rightarrow \int_1^2 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p \cdot dT = m \cdot c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$Q = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.6)$$

***Transformation isotherme :**

$$Q = -W \quad (2.7)$$

(D'après le premier principe de la thermodynamique)

***Transformation adiabatique :**

$$Q = 0 \quad (2.8)$$

2.1.7. Chaleur latente de changement d'état physique:

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer l'unité de masse (1g) ou une mole (1mol) d'un corps pur à température constante et $P = 1 \text{ atm}$, d'un état physique à un autre.

$$Q = m \cdot L = n \cdot L' \quad (2.9)$$

- Chaleur latente massique, L : s'exprime en cal (J) /g (Kg)
- Chaleur latente molaire, L' : s'exprime en cal (J) /mole

Remarque :

- Pour la fusion, on met L_f ; et la solidification ou congélation, on met $-L_f$.
- Pour la vaporisation, on met L_v ; et la liquéfaction, on met $-L_v$.
- Pour la sublimation, on met L_s ; et la condensation, on met $-L_s$.

Exemples :

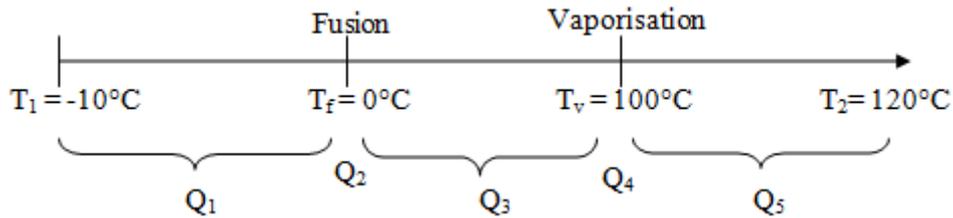
Pour l'eau : $L_f = 80 \text{ cal g}^{-1}$ ($p = 1 \text{ atm}$; $T = 0^\circ\text{C}$)

$$L_v = 535 \text{ cal g}^{-1} \text{ (} p = 1 \text{ atm ; } T = 100^\circ\text{C)}$$

Exemple : Calculer la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de 250 g de glace. ($L_f = 80 \text{ cal/g}$, à $P = 1 \text{ atm}$).

$$Q = m \cdot L = 250 \cdot 80 = 20 \text{ Kcal}$$

*Calcul de Q lors du chauffage d'un corps pur :



La quantité de chaleur d'un gramme d'un corps pur passant de la température T_1 à la température T_2 en subissant une fusion et une vaporisation s'écrit :

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

$$Q = m \cdot c_{p(\text{glace})} \cdot (T_f - T_1) + m \cdot L_f + m \cdot c_{p(\text{eau})} \cdot (T_v - T_f) + m \cdot L_v + m \cdot c_{p(\text{vapeur})} \cdot (T_2 - T_v)$$

T_f : température de fusion.

T_v : température de vaporisation.

2.2. Notion de travail:

2.2.1. Expression du travail des forces de pression :

Le travail dans le sens mécanique est l'énergie nécessaire pour déplacer ou déformer un corps.

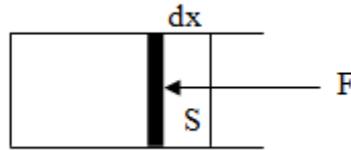
Le travail s'exprime en joule (J) ou en calorie (cal).

$$\delta W = -F \cdot dx$$

$$P = \frac{F}{S} \rightarrow F = P \cdot S$$

$$\delta W = -P \cdot S \cdot dx \quad \text{Avec} \quad S \cdot dx = dV$$

$$\delta W = -P \cdot dV \quad \text{Ou encore} \quad W = -\int P \cdot dV \quad (2.10)$$



Remarques :

-Le signe (-) est imposé par convention de signe d'énergie.

-Si $dV > 0$; le travail est cédé par le système au milieu extérieur donc le travail est négatif ($W < 0$).

-Si $dV < 0$; le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail est positif ($W > 0$).

2.2.2. Travail réversible:

$$P_{\text{ext}} = P \neq \text{constante}$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{\text{rev}} = -\int P \cdot dV = -\int nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\text{Ln}V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{rev}} = -nRT \cdot \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.11)$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\text{rev}} = -nRT \cdot \text{Ln} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (2.12)$$

2.2.3. Travail irréversible:

$$P_{\text{ext}} = P = \text{constante}$$

$$W_{\text{irrev}} = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W_{\text{irrev}} = -P (V_2 - V_1) \quad (2.13)$$

2.2.4. Travail pour les différentes transformations :

a) Transformation Isochore :

$$V = \text{constante} \longrightarrow dV = 0$$

$$W = 0 \quad (2.14)$$

b) Transformation Isobare :

$$P = \text{constante} ; \text{ et } ; W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W = -P (V_2 - V_1) \quad (2.15)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow W = -P \left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P} \right)$$

$$W = -nR (T_2 - T_1) \quad (2.16)$$

c) Transformation Isotherme :

T = constante

$$W = - \int P. dV = - \int nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\text{Ln}V]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = -nRT. \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.17)$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = -nRT. \text{Ln} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (2.18)$$

2.3. Premier principe de la thermodynamique:

2.3.1. Enoncé du premier principe de la thermodynamique:

« La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et de la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur».

L'expression différentielle du premier principe est : $dU = \delta W + \delta Q$; dU est une différentielle totale exacte alors que δW et δQ ne le sont pas en général (on utilise alors δ au lieu de d).

$$\int dU = \int \delta W + \int \delta Q \rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

(2.19)

U : est l'énergie interne ; elle est une fonction d'état, alors que W et Q ne le sont pas en général.

Le premier principe traduit une conservation d'énergie au cours d'une transformation. Ainsi, la somme (W + Q) est constante quelque soit la nature de la transformation :

$$\text{On a : } W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C = \text{Cte} = U_2 - U_1 = \Delta U$$

2.3.2. Définition de l'énergie interne:

L'énergie interne (U) représente la somme des énergies (cinétique et potentielle) de toutes les particules (atomes et molécules) du système. U est une grandeur extensive. Elle s'exprime en **joule** ou en **calories**.

2.3.3. Expression différentielle de l'énergie interne (U):

Pour une transformation quasi-statique passant de l'état (P, V, T) à l'état (P+dP, V+dV, T+dT), on a les expressions suivants de δQ :

$$\delta Q = m. c_v. dT + l. dV$$

$$\delta Q = m. c_p. dT + h. dP$$

c_v , c_p , l et h: coefficients calorimétriques

$$\text{On a : } dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P. dV$$

$$dU = m. c_v. dT + l. dV - P. dV \rightarrow dU = m. c_v. dT + (l - P). dV$$

$$V = \text{Cte} \rightarrow dV = 0 \rightarrow (1 - P). dV = 0$$

$$\text{Donc : } dU = m. c_v. dT = n. c_v. dT \quad (2.20)$$

***1^{ère} loi de joule:**

Pour un gaz parfait, U ne depend que de la temperature, elle est indépendante de la prèssion et de volume.

2.3.4. Fonction enthalpie (H):

a) Définition

L'enthalpie (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne, et le travail que ce système doit exercer contre la prèssion extérieure pour occuper son volume.

L'enthalpie est une fonction d'état et une grandeur extensive, elle est donnée par la relation:

$$H = U + P. V \quad (2.21)$$

b) Expression différentielle d'enthalpie (H):

$$H = U + P. V \rightarrow dH = dU + d(P. V) = dU + P. dV + V. dP$$

$$dH = \delta Q + \delta W + P. dV + V. dP$$

$$dH = \delta Q - P. dV + P. dV + V. dP$$

$$\text{On a: } \delta Q = m. c_p. dT + h. dP$$

$$\text{Donc: } dH = m. c_p. dT + (h + V). dP$$

$$P = \text{Cte} \rightarrow dP = 0 \rightarrow (h + V). dP = 0$$

$$\text{Donc: } dH = m. c_p. dT = n. c_p. dT \quad (2.22)$$

2.3.5. Variation d'énergie interne pour les différentes transformations:

a) Transformation isochore:

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n. c_v. dT = n. c_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n. c_v. (T_2 - T_1) = m. c_v. (T_2 - T_1) \quad (2.23)$$

$$V = \text{Cte} \rightarrow W = 0 ; \text{ et; } \Delta U = W + Q \quad ; \text{ D'ou:}$$

$$\Delta U = Q_v \quad (2.24)$$

b) Transformation isobare :

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n. c_v. dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n. c_v. (T_2 - T_1) = m. c_v. (T_2 - T_1) \quad (2.25)$$

c) Transformation isotherme:

$$T = \text{cte} \longrightarrow \Delta T = 0$$

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n. c_v. dT \rightarrow \Delta U = n. c_v. \Delta T$$

$$\Delta U = 0 \quad (2.26)$$

On a: $\Delta U = W + Q$ (D'après le 1^{er} principe de la thermodynamique)

Et : $\Delta U = 0$ (D'après la 1^{ère} loi de joule)

Donc:

$$Q = -W = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.27)$$

2.3.6. Variation d'enthalpie pour les différentes transformations:

a) Transformation isochore:

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT = n \cdot c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.28)$$

b) Transformation isobare:

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT = n \cdot c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.29)$$

$$P = \text{Cte} \rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$$

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

$$Q_p = \Delta U - W = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

$$\text{On a: } H = U + P \cdot V$$

$$\text{D'ou: } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H \quad (2.30)$$

c) Transformation isotherme:

$$T = \text{cte} \longrightarrow \Delta T = 0$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT \rightarrow \Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = 0 \quad (\text{D'après la 2^{ème} loi de joule}) \quad (2.31)$$

2.3.7. Relation entre c_p et c_v :

$$\text{On a: } H = U + P \cdot V \rightarrow dH = dU + d(P \cdot V)$$

$$\text{Pour: } n = 1 \text{ mol} \rightarrow P \cdot V = R \cdot T$$

$$\text{Donc: } dH = dU + d(R \cdot T) \rightarrow dH = dU + R \cdot dT \rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R$$

$$\text{Sachant que: } c_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{et} \quad c_p = \frac{dH}{dT}$$

$$\text{Donc: } c_p = c_v + R \rightarrow c_p - c_v = R$$

$$c_p - c_v = R \quad (2.32)$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad (2.33)$$

A partir de (2.32) et (2.33); on trouve :

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (2.34)$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (2.35)$$

2.3.8. Transformation adiabatique réversible:

$dU = \delta Q + \delta W$, et, $\delta Q = 0$ (adiabatique), donc : $dU = \delta W = -P \cdot dV$

$$dU = n c_v dT = n \frac{R}{\gamma - 1} dT, \text{ et, } \delta W = -P dV = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Donc : } n \frac{R}{\gamma - 1} dT = -nRT \frac{dV}{V} \rightarrow \int \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int \frac{dV}{V}$$

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{Cte} \rightarrow \ln T + \ln V^{(\gamma - 1)} = \text{Cte} \rightarrow \ln(T \cdot V^{(\gamma - 1)}) = \text{Cte}$$

$$T \cdot V^{(\gamma - 1)} = K \quad (2.36)$$

Nous avons aussi :

$$T \cdot V^{(\gamma - 1)} = K \quad ; \text{ et; } \quad T = \frac{P V}{n R}$$

$$\text{D'ou : } \left(\frac{P V}{n R}\right) \cdot V^{\gamma - 1} = K \rightarrow P \cdot V^\gamma = K \cdot n \cdot R = k'$$

$$P \cdot V^\gamma = k' \quad (\text{Formule de LAPLACE}) \quad (2.37)$$

Et nous avons aussi :

$$T \cdot V^{(\gamma - 1)} = K \quad ; \text{ et; } \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$T \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^{(\gamma - 1)} = K \rightarrow T^\gamma \cdot P^{(1 - \gamma)} = \frac{K}{(nR)^{(\gamma - 1)}} = K''$$

$$T^\gamma \cdot P^{(1 - \gamma)} = K'' \quad (2.38)$$

2.3.9. Travail adiabatique réversible:

Transformation adiabatique : $Q = 0$; alors :

$$W = \Delta U = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) \quad ; \text{ et d'autre part : } c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$W = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_2 - nRT_1) \quad (2.39)$$

$$\text{et : } PV = nRT \quad ; \text{ d'ou : } W = \left(\frac{1}{\gamma - 1}\right) (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (2.40)$$

2.3.10. Cas particuliers:

a) Transformation cyclique:

C'est une transformation ou l'état final coïncide avec l'état initial après passage par plusieurs état d'équilibre successifs (l'état final est identique à l'état initial).

$$U_1 = U_2 \rightarrow \Delta U = U_1 - U_2 = 0$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow Q = -W \quad \quad Q \neq 0 \quad ; \text{ et; } W \neq 0$$

b) Système isolé:

Le système isolé n'échange pas de l'énergie avec le milieu extérieur.

$$Q = 0 \quad ; \text{ et; } W = 0$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = 0 \rightarrow U_2 = U_1$$

Exercices corrigés :

Exercice 1 :

1) Déterminer le travail mis en jeu par 10 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphère (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 20 litres (état 2).

a) de façon réversible.

b) de façon irréversible.

2) On ouvre de l'état 2 à l'état 1 par deux transformations réversibles : une isochore suivie d'une isobare, calculer le travail mis en jeux ? Conclusion.

Exercice 2 :

Un gaz dont l'énergie interne ne dépend que de la température occupe un volume de 200 cm³ à 0 °C et sous 1 atm. On lui fait subir une transformation dans laquelle il reçoit 6 calories et produit un travail de 21 Joules. Calculer l'élévation de la température subie par le gaz, sachant que la chaleur spécifique à volume constant est de 5 cal/mol. degré.

Exercice 3:

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

La 1^{ère} transformation est isochore puis isobare (chemin a), la 2^{ème} est isobare puis isochore (chemin b) et la 3^{ème} est telle que $P.V = \text{cste}$ (chemin c).

Etat (1) : $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 3 \text{ L}$.

Etat (2) : $P_2 = 3 \text{ bar}$; $V_2 = 1 \text{ L}$.

1) Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.

2) Calculer ΔU entre l'état (1) et l'état (2).

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

Exercice 4 :

Un mélange air-combustible assimilée à un gaz parfait parcourt un cycle ABCDA (cycle Diesel) de manière réversible.

Les transformations AB et CD sont adiabatiques.

La transformation BC est caractérisée par $\Delta P = 0$ et par une absorption de chaleur de $4 \cdot 10^3$ Joules,

La transformation DA est caractérisée par $\Delta V = 0$

1) Calculer les paramètres manquants de chaque état.

2) Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron.

3) Calculer pour chaque transformation et pour le cycle : le travail, la quantité de chaleur, la variation de l'énergie interne et la variation d'enthalpie.

Données : $P_A = 1 \text{ atm}$, $V_A = 2 \text{ L}$, $T_A = 298 \text{ K}$, $T_B = 748 \text{ K}$, $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1} = 0.082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$, $\gamma = 1.4$

Exercice 5 :

On fait subir à une mole d'un gaz parfait les transformations réversibles suivantes :

-Transformation A-B tel que $\Delta U = 0$ et $W_{AB} = -623,8 \text{ Cal}$.

-Transformation B-C tel que $Q_{BC} = \Delta U_{BC}$.

-Transformation C-A tel que $W_{CA} = \Delta U_{CA}$.

- 1) Donner la nature de chaque transformation.
- 2) Déterminer les paramètres manquants.
- 3) Représenter le cycle de transformations sur le diagramme de Clapeyron (P, V).
- 4) Calculer en calorie, la quantité de chaleur (Q), le travail(W) et la variation de l'énergie interne (ΔU), pour chaque transformation et pour le cycle.

Données: $P_A=1,5\text{atm}$; $V_A=24,6\text{L}$; $V_B=49,2\text{L}$; $R=0,082 \text{ atm.L/mol.K}$; $R= 2 \text{ Cal/mol.K}$; $\gamma = 1,4$

Corrigés :

Exercice 1 :

1) Calcul de : W_{12} :

$$W = - \int P . dV$$

a) détente réversible :

$$W_{12} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -P_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{12} = -5 * 10 * 101.325 \ln \left(\frac{20}{10} \right) = -3516.17 \text{ J} \quad (1\text{atm} = 101.325 \text{ J})$$

b) détente irréversible :

$$W_{12} = - P_f \Delta V = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\text{Transformation isotherme : } P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{5 * 10}{20} = 2.5 \text{ atm}$$

$$W_{12} = - 2.5 * (20 - 10) * 101.325 = - 2533.125 \text{ J}$$

2) Calcul de : W_{21} :

$$W_{21} = W_{\text{isochore}} + W_{\text{isobare}}$$

$$W_{\text{isochore}} = 0$$

$$W_{\text{isobare}} = -P_1 (V_1 - V_2) = - 5 * (10 - 20) * 101.325 = 5066.25 \text{ J}$$

Conclusion :

$$W_{12} \neq W_{21} \quad , \text{et} \quad W_{12} (\text{réversible}) \neq W_{12} (\text{irréversible})$$

W dépend du chemin suivi \rightarrow W n'est pas fonction d'état.

Exercice 2 :

D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = Q + W \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T = n c_v (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{De (1) et (2) : } T_2 = \frac{Q+W}{n \cdot c_v} + T_1$$

*Calcul de n :

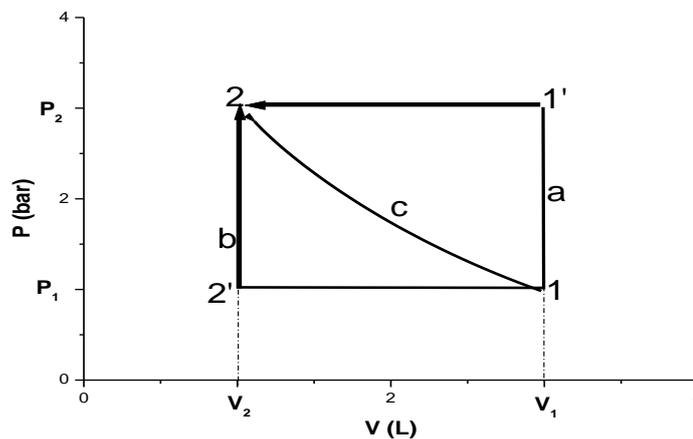
$$\text{On a : } P_1 V_1 = n R T_1 \rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{R T_1}$$

$$n = \frac{1 \cdot 200 \cdot 10^{-3}}{0.082 \cdot 273} = 0.009 \text{ mole}$$

$$T_2 = \frac{+6 \frac{21}{4.18}}{0.009 \cdot 5} + 273 = 294.69 \text{ K} = 21.54 \text{ }^\circ\text{C}$$

Exercice 3 :

1) Diagramme de Clapeyron; $P = f(V)$:



2) Calcul de : ΔU :

ΔU ne depend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état ; donc : $\Delta U = 0 \text{ J}$ (selon le chemin c ou la transformation est isotherme).

3) Calcul de : W : au cours des trois chemins :

Pour le chemin (a) :

$$W_a = W_{11'} + W_{1'2} = - P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{11'} = 0 \text{ (Isochore) et } W_{1'2} \text{ (isobare)}$$

$$W_a = - P_2 (V_2 - V_1) = - P_2 (V_2 - V_1) = P_2 (V_1 - V_2)$$

$$W_a = 3 \cdot 10^5 \cdot (3 - 1) \cdot 10^{-3} = 600 \text{ J}$$

Pour le chemin (b) :

$$W_b = W_{12'} + W_{2'2} = - P_1 (V_2 - V_1)$$

$$W_{2'2} = 0 \text{ (Isochore) et } W_{12'} \text{ (isobare)}$$

$$W_b = -P_1 (V_2 - V_1) = -P_1 (V_2 - V_1) = P_1 (V_1 - V_2)$$

$$W_a = 1.10^5 \cdot (3 - 1) \cdot 10^{-3} = \mathbf{200 \text{ J}}$$

Pour le chemin (c) :

$$W_c = - \int_1^2 P \cdot dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_c = 1.10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \ln 3 = \mathbf{327 \text{ J}}$$

4) Calcul de : Q: au cours des trois chemin :

Puisque $\Delta U = 0 \text{ J}$; donc ; $W = - Q$

$Q_a = - \mathbf{600 \text{ J}} < 0$; $Q_b = - \mathbf{200 \text{ J}} < 0$; $Q_c = - \mathbf{327 \text{ J}} < 0$; c'est des chaleurs perdues.

Remarque :

D'après cet exercice, on prouve qu'effectivement la variation de l'énergie interne est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et l'état final, par contre le travail et la quantité de chaleur ne sont pas des fonctions d'état qui dépend réellement du chemin suivi.

Exercice 4 :

1. Calcul des paramètres manquants :

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \mathbf{0.082 \text{ moles}}$$

$$T_A V_A^{(\gamma-1)} = T_B V_B^{(\gamma-1)} \rightarrow V_B = V_A \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \mathbf{0.2 \text{ L}}$$

$$P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \mathbf{25.1 \text{ atm}}$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1} = 29.1 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma-1} = 20.8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$Q_{BC} = + \mathbf{4.10 \text{ J}}$, avec,

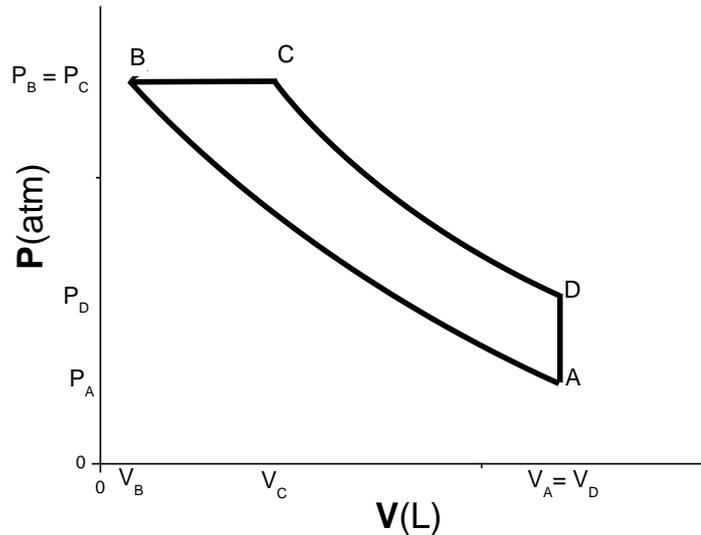
$$Q_{BC} = n \cdot c_p \cdot (T_C - T_B) \rightarrow T_C = T_B + \frac{Q_{BC}}{n \cdot c_p} \rightarrow T_C = \mathbf{2424.3 \text{ K}}$$

$$V_C = \frac{n \cdot R \cdot T_C}{P_C} = \mathbf{0.65 \text{ L}}$$

$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma \rightarrow P_D = P_C \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^\gamma \rightarrow P_D = \mathbf{5.2 \text{ atm}}$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{n \cdot R} = \mathbf{1546.6 \text{ K}}$$
, avec, $V_D = V_A = 2 \text{ L}$

2. Diagramme de Clapeyron :



3. Calcul de :

*Transformation AB :

$$Q_{AB} = \mathbf{0 \text{ J}}$$
 (transformation AB adiabatique)

$$W = \Delta U = n.c_v .(T_B - T_A) = \mathbf{767.5 \text{ J}}$$

$$\Delta H = n.c_p .(T_B - T_A) = \mathbf{1073.8 \text{ J}}$$

*Transformation BC :

$$W = - P_B (V_C - V_B) = \mathbf{-1144.2 \text{ J}}$$

$$Q = \Delta H = n.c_p .(T_C - T_B) = \mathbf{4.10^3 \text{ J}}$$

$$\Delta U = n.c_v .(T_C - T_B) = \mathbf{2858 \text{ J}}$$

*Transformation CD :

$$W = \Delta U = n.c_v .(T_D - T_C) = \mathbf{-1497.5 \text{ J}}$$

$$\Delta H = n.c_p .(T_D - T_C) = \mathbf{- 2095 \text{ J}}$$

*Transformation DA :

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q = n.c_v .(T_A - T_D) = \mathbf{-2128.5 \text{ J}}$$

$$\Delta H = n.c_p .(T_A - T_D) = \mathbf{- 2978 \text{ J}}$$

Pour le cycle :

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$W_{\text{cycle}} = \mathbf{- 1874 \text{ J}}$$

$$Q_{\text{cycle}} = - W_{\text{cycle}} = \mathbf{+1874 \text{ J}}$$

$$\Delta U = \mathbf{0} \text{ ,et, } \Delta H = \mathbf{0}$$

Exercice 5 :

1. Nature de chaque transformation :

AB : Isotherme ; BC : Isochore ; CA : Adiabatique

2. Paramètres manquants :

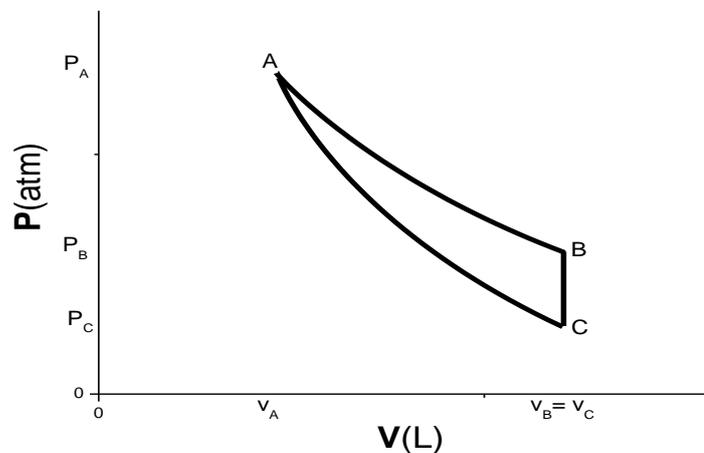
$$T_A = \frac{P_A V_A}{n.R} = 450 \text{ K}$$

$$W_{AB} = -nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \rightarrow V_B = 49.2 \text{ L} \rightarrow P_B = 0.75 \text{ atm}$$

$$P_C = P_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma = 0.56 \text{ atm}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{n.R} = 336 \text{ K}$$

3. Diagramme de Clapeyron :



4. Calcul de Q, W et ΔU :

*Transformation AB :

$$\Delta U_{AB} = 0 \text{ cal}$$

$$Q_{AB} = -W_{AB} = 623.8 \text{ cal}$$

*Transformation BC :

$$W_{BC} = 0 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = n \cdot c_V \cdot (T_C - T_B) = n \frac{R}{\gamma-1} (T_C - T_B) = -570 \text{ cal}$$

*Transformation CA :

$$Q_{CA} = 0 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} = n \cdot c_V \cdot (T_A - T_C) = n \frac{R}{\gamma-1} (T_A - T_C) = 570 \text{ cal}$$

*Cycle :

$$W_{\text{cycle}} = -53.8 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{cycle}} = 53.8 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ cal}$$

CHAPITRE 3 :
APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A LA
THERMOCHIMIE

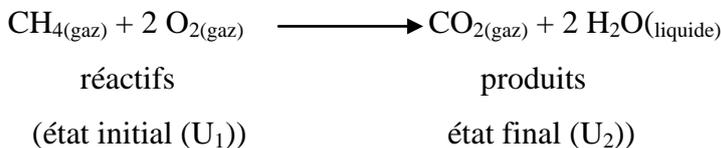
3.1. Introduction :

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

3.2. Réaction chimique :

On appelle réaction chimique, du point de vue thermodynamique, la transformation faisant passer un système d'un état initial avec une composition chimique donnée (réactifs) vers un état final formé par de nouveaux composés chimiques (produits). Une réaction chimique s'écrit sous la forme générale suivante : $v_1 \mathbf{A}_{(*)} + v_2 \mathbf{B}_{(*)} \rightarrow v_3 \mathbf{C}_{(*)} + v_4 \mathbf{D}_{(*)}$, A, B, C et D sont des composés chimiques, v_1 , v_2 , v_3 et v_4 sont les coefficients stœchiométriques indiquant le nombre nécessaire de molécules (de moles) et (*) indique s'il s'agit d'un solide (s), liquide (l) ou gaz (g).

Exemple : combustion du méthane :



3.3. Chaleur de la réaction chimique :

La chaleur de la réaction chimique à la température T est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lorsque les réactifs (v_1 moles de A et v_2 moles de B) ont réagi pour former les produits (v_3 moles de C et v_4 moles de D). Les réactifs étant pris à la température T et les produits ramenés à cette même température T.

3.3.1. Chaleur de la réaction chimique à volume constant (Q_v) :

D'après le premier principe de la thermodynamique : $\Delta U = W + Q$

Et pour une transformation isochore : $W = 0$

D'où : $\Delta U = Q_v$

* $Q_v < 0$: réaction exothermique, le système dégage de la chaleur. U (produits) < U (réactifs).

* $Q_v > 0$: réaction endothermique, le système absorbe de la chaleur. U (produits) > U (réactifs).

3.3.2. Chaleur de la réaction chimique à pression constante (Q_p) :

D'après le premier principe de la thermodynamique et pour une transformation isobare:

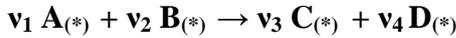
$$\Delta H = Q_p$$

* $Q_p < 0$: réaction exothermique : $H(\text{produits}) < H(\text{réactifs})$.

* $Q_p > 0$: réaction endothermique : $H(\text{produits}) > H(\text{réactifs})$.

3.3.3. Relation entre ΔH et ΔU (Q_p et Q_v) :

Considérons une réaction chimique effectuée en phase gazeuse à température T :



Etat initial : ν_1 nombre de mole de **A**.

Etat final : ν_3 nombre de mole de **C**.

ν_2 nombre de mole de **B**.

ν_4 nombre de mole de **D**.

* Réaction à volume constant : $\Delta U = Q_v$

* Réaction à pression constante : $\Delta U = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1)$

D'après la loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. La variation d'énergie interne est donc la même ; pour une transformation à volume constant et à pression constante, lorsque ces deux réactions sont effectuées à la même température.

On a donc :

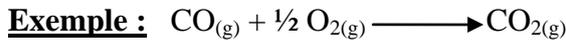
$$Q_v = Q_p - P(V_2 - V_1) \rightarrow Q_p = Q_v + (P \cdot V_2 - P \cdot V_1)$$

Et pour un gaz parfait : $PV = nRT$; c'est-à-dire :

$$P \cdot V_1 = n_{\text{réactifs}} RT = (\gamma_1 + \gamma_2)RT \quad ; \text{et} ; \quad P \cdot V_2 = n_{\text{produits}} RT = (\gamma_3 + \gamma_4)RT$$

$$\text{Donc : } Q_p = Q_v + \Delta n \cdot RT \tag{3.1}$$

$$\text{Avec : } \Delta n = (n_{\text{produits}} - n_{\text{réactifs}}) = \sum \nu_i (\text{produits}) - \sum \nu_i (\text{réactifs}) \tag{3.2}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = Q_p = -67.6 \text{ Kcal} \quad \Delta n = 1 - 1 - 1/2 = -0.5$$

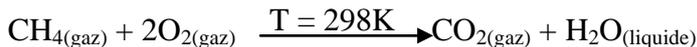
$$Q_v = -67.6 + 0.5 \cdot 2 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -67.3 \text{ Kcal}$$

Remarques :

1) Dans le cas d'une réaction se produisant sans variation du nombre de moles : $Q_p = Q_v$.

2) Si certains constituants impliqués dans la réaction, sont solides ou liquides, la relation est toujours applicable, Δn représentant la variation du nombre de moles de gaz ($\Delta n = \Delta \nu_{\text{gaz}}$).

Exemple: La combustion du méthane dégage, à volume constant, 2000 KJ à 25°C. Déduire l'enthalpie de réaction.

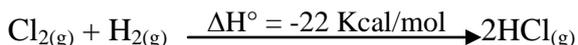


$$Q_v = -2000 \text{ KJ} \quad ; \text{et} ; \quad \Delta n = 1 - 1 - 2 = -2$$

$$\text{D'où : } Q_p = -2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 8.314 \cdot 298 = -2004955.144 \text{ J} = -2004.95 \text{ KJ}$$

Remarque : En générale ; $\Delta H \approx \Delta U$; c'est pourquoi, on utilise de préférence au mot chaleur celui d'enthalpie (enthalpie de réaction). La valeur de ΔH est indiquée à droite de l'équation de la réaction ou sur la flèche.

Exemple :



3.4. Etat standard –Enthalpie standard de formation :

3.4.1. Etat standard ou état de référence :

Un corps est à l'état standard (état de référence), s'il est à l'état pur, pris dans son état physique le plus stable sous la pression de 1 atm et une température déterminée, généralement à 298K. L'état standard est distingué par le symbole « ° » lorsque une réaction se réalise dans ces conditions (réactifs et produits sont à l'état standard), on parle « d'enthalpie standard de réaction » notée $\Delta H^\circ_{\text{R}}$.

Exemples : à T=298K et P=1atm (1bar)

Etat standard :

Carbone C(solide) graphite

Oxygène O₂(gaz)

Hydrogène H₂(gaz)

Azote N₂(gaz)

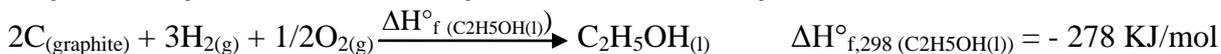
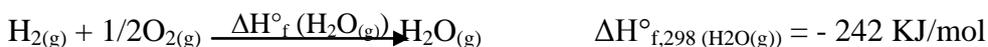
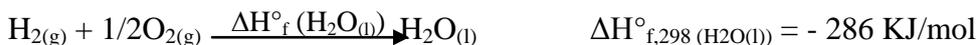
Chlore Cl₂(gaz)

3.4.2. Enthalpie standard de formation ($\Delta H^\circ_{\text{f}}$) :

L'enthalpie standard de formation ($\Delta H^\circ_{\text{f}}$) d'un composé A est la variation d'enthalpie de la **réaction de formation standard**, à **P = 1bar**, de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable.



Exemples :



***Enthalpie molaire standard de formation d'un élément corps simple :**

L'enthalpie molaire standard de formation ($\Delta H^\circ_{\text{f}}$) d'un élément (corps simple) dans son état standard est nulle : $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{corps simple}) = 0$

Exemple :

	ΔH_f°
C(graphite)	0
O ₂ (g)	0
H ₂ (g)	0
Cl ₂ (g)	0
Cu(s)	0

3.5. Enthalpie de changement d'état physique :

On appelle enthalpie standard (ou chaleur latente) de changement d'état à une température T l'enthalpie standard ΔH_R° de la réaction à T : A (état 1) \rightarrow A (état 2)

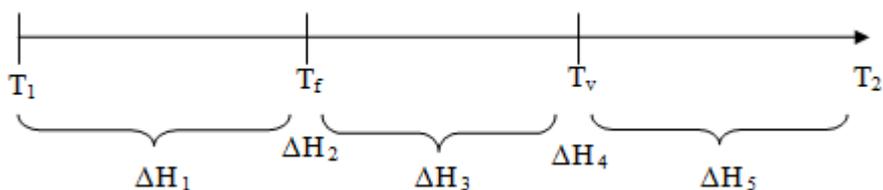
Exemple : H₂O(l) \rightarrow H₂O(g)

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation}} = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -241,83 + 285,84 = 44 \text{ KJ/mol}$$

Si $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ ou L_{vap} vaut 44 KJ/mol, l'enthalpie de la transformation inverse c'est-à-dire la liquéfaction vaut - 44 KJ/mol ($\Delta H^\circ_{\text{liq}} = -44 \text{ KJ/mol}$).



***Calcul de ΔH lors d'un chauffage d'un corps pur :**



La variation d'enthalpie d'une mole d'un corps pur passant de la température T₁ à la température T₂ en subissant une fusion et une vaporisation s'écrit :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_f} n \cdot c_{P(\text{solide})} \cdot dT + n \cdot \Delta H_f^\circ + \int_{T_f}^{T_v} n \cdot c_{P(\text{liquide})} \cdot dT + n \cdot \Delta H_v^\circ + \int_{T_v}^{T_2} n \cdot c_{P(\text{gaz})} \cdot dT$$

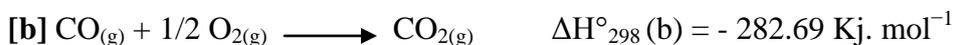
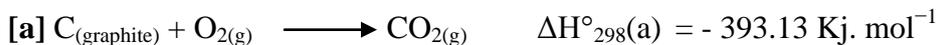
T_f : température de fusion.

T_v : température de vaporisation.

3.6. Détermination de l'enthalpie molaire standard de réaction chimique :

a) Utilisation des enthalpies de réaction (méthode algébrique ou indirecte) :

Exemple :



Quelle est l'enthalpie standard de la réaction [c] ?



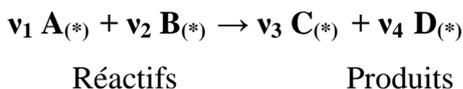
Remarquons qu'en soustrayant l'équation [a] de l'équation [b], on obtient l'équation [c],

$$\text{Donc : } \Delta H^{\circ}_{298}(\text{a}) - \Delta H^{\circ}_{298}(\text{b}) = \Delta H^{\circ}_{298}(\text{c})$$

$$\text{D'où : } -393.13 + 282.69 = -110.44 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \Delta H^{\circ}_{298}(\text{c}) = -110.44 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

b) Utilisation des enthalpies de formation (loi de HESS) :

La loi de HESS permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des différents constituants, soit la réaction suivante :



La loi de HESS donne :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{R},298} = \sum (v_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f,i})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot \Delta H^{\circ}_{f,j})_{\text{réactifs}} \quad (3.3)$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{R},298} = (v_3 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,C} + v_4 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,D}) - (v_1 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,A} + v_2 \cdot \Delta H^{\circ}_{f,B})$$

Exemple:



$$\Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}) = -57,04 \text{ Kcal/mol} ; \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -68,32 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -94,05 \text{ Kcal/mol} ; \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{O}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{D'après la loi de Hess : } \Delta H^{\circ}_{\text{R},298} = \sum (v_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f,i})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot \Delta H^{\circ}_{f,j})_{\text{réactifs}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{R},298} &= \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}) - 3/2 \cdot \Delta H^{\circ}_{298,f}(\text{O}_{2(\text{g})}) \\ &= -94,05 + 2 \cdot (-68,32) - (-57,04) - 3/2 \cdot (0) = -173,65 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

c) Utilisation des enthalpies de formation des liaisons:

* Enthalpie (énergie) de liaison:

Est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison entre deux atomes pris à l'état gazeux, sous 1 atmosphère. La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit :



Elle est toujours négative ($\Delta H^{\circ}_{f, \text{A-B}} < 0$).

Remarques :

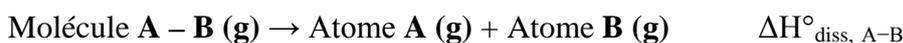
- Plus la variation d'enthalpie mise en jeu est grande, plus la liaison est forte.
- $\Delta H^{\circ}_{f, \text{A-B}}$ dépend de la liaison A-B, mais aussi de l'environnement.

Exemple: la liaison O-H : $\Delta H^\circ_{\text{O-H}} = -498 \text{ KJ.mol}^{-1}$ dans H_2O (H-OH) ; et; $\Delta H^\circ_{\text{O-H}} = -377 \text{ KJ.mol}^{-1}$ dans CH_3OH (H-O- CH_3).

• Dans les tables, on donne généralement une valeur moyenne sur un très grand nombre de composés comportant cette liaison.

*** Enthalpie (énergie) de dissociation :**

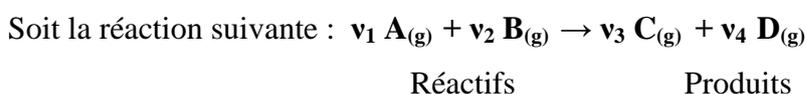
Elle correspond à la réaction de dissociation de la liaison covalente A-B :



L'enthalpie molaire de dissociation est opposée à l'énergie de liaison ($\Delta H^\circ_{\text{diss,A-B}} > 0$; $\Delta H^\circ_{\text{diss,A-B}} = | \Delta H^\circ_{\text{f,A-B}} |$); car il faut fournir de l'énergie pour casser la liaison.

*** Calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison:**

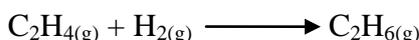
La loi de HESS permet de calculer aussi la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des liaisons des différents constituants.



La loi de HESS donne :

$$\Delta H^\circ_{\text{R,298}} = \Sigma(\mathbf{v_i} \cdot \Delta H^\circ_{\text{f,liaison}}) \text{ produits} - \Sigma(\mathbf{v_j} \cdot \Delta H^\circ_{\text{f,liaison}}) \text{ réactifs} \quad (3.4)$$

Exemple 1:



$$\Delta H^\circ_{\text{f,C-C}} = -83 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f,C-H}} = -99 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f,C=C}} = -147 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f,H-H}} = -104 \text{ Kcal/mol}$$

D'après la loi de Hess : $\Delta H^\circ_{\text{R,298}} = \Sigma(\mathbf{v_i} \cdot \Delta H^\circ_{\text{f,liaison}}) \text{ produits} - \Sigma(\mathbf{v_j} \cdot \Delta H^\circ_{\text{f,liaison}}) \text{ réactifs}$

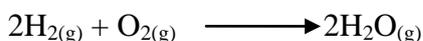
$$\Delta H^\circ_{\text{R,298}} = (1. \Delta H^\circ_{\text{f,C-C}} + 6. \Delta H^\circ_{\text{f,C-H}}) - (1. \Delta H^\circ_{\text{f,C=C}} + 4. \Delta H^\circ_{\text{f,C-H}} + 1. \Delta H^\circ_{\text{f,H-H}})$$

$$= \Delta H^\circ_{\text{f,C-C}} + 2. \Delta H^\circ_{\text{f,C-H}} - \Delta H^\circ_{\text{f,C=C}} - \Delta H^\circ_{\text{f,H-H}}$$

$$= (-83) + 2(-99) - (-147) - (-104)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R,298}} = -31 \text{ Kcal}$$

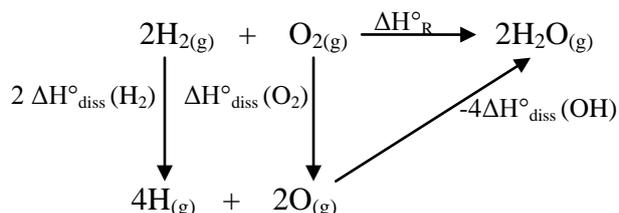
Exemple 2:



Il y a rupture de deux liaisons H-H et une liaison O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O (2 H₂O).

Données : $\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{OH}) = 428 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2) = 436 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{O}_2) = 495 \text{ KJ/mol}$

En utilisant le cycle de HESS :



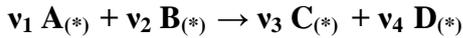
$$\sum \Delta H^\circ_{\text{(cycle)}} = 0 \rightarrow 2 \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2) + \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{O}_2) - 4 \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{OH}) - \Delta H^\circ_{\text{R}} = 0$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = 2 \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2) + \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{O}_2) - 4 \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{OH}) = \mathbf{-345 \text{ KJ/mol}}$$

3.7. Variation de l'enthalpie de la réaction en fonction de la température (Loi de Kirchhoff) :

La loi de Kirchhoff consiste à déterminer l'enthalpie de réaction à une température T différente de celle de l'état standard. Autrement dit, sachant les enthalpies des différents constituants à l'état standard (298 K) on arrive à retrouver la variation de l'enthalpie de la réaction à une température supérieure de l'état standard.

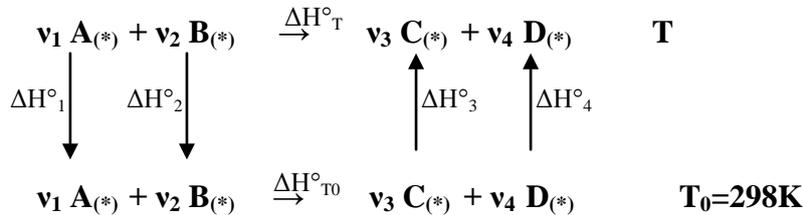
Considérons une réaction chimique effectuée à pression constante et symbolisée par :



Réactifs

Produits

Connaissant l'enthalpie standard de cette réaction ($\Delta H^\circ_{T_0}$), on peut déterminer l'enthalpie de cette réaction à la température T (ΔH°_T).



On suppose que les constituants ne subissent pas de changement d'état, donc :

$$\Sigma (\Delta H^\circ_i)_{\text{cycle}} = 0 \longrightarrow \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{T_0} + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_T = 0$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{T_0} + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta H^\circ_T = \int_{T_0}^T \gamma_1 c_{P(A)} dT + \int_{T_0}^T \gamma_2 c_{P(B)} dT + \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \gamma_3 c_{P(C)} dT + \int_{T_0}^T \gamma_4 c_{P(D)} dT$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T [\gamma_3 c_{P(C)} + \gamma_4 c_{P(D)} - (\gamma_1 c_{P(A)} + \gamma_2 c_{P(B)})] dT$$

$$\text{On pose : } \Delta c_P = [(\gamma_3 c_{P(C)} + \gamma_4 c_{P(D)}) - (\gamma_1 c_{P(A)} + \gamma_2 c_{P(B)})]$$

$$\Delta c_P = \Sigma (\gamma_i \cdot c_{P(i)})_{\text{produits}} - \Sigma (\gamma_j \cdot c_{P(j)})_{\text{réactifs}} \quad (3.5)$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_P \cdot dT \quad \mathbf{1^{\text{ère}} \text{ loi de KIRCHHOFF}} \quad (3.6)$$

Dans le cas d'une réaction chimique effectuée à volume constant. On a les expressions suivantes :

$$\Delta c_V = \Sigma (\gamma_i \cdot c_{V(i)})_{\text{produits}} - \Sigma (\gamma_j \cdot c_{V(j)})_{\text{réactifs}} \quad (3.7)$$

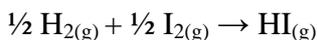
$$\Delta U^\circ_T = \Delta U^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_V \cdot dT \quad \mathbf{2^{\text{ème}} \text{ loi de KIRCHHOFF}} \quad (3.8)$$

Remarque:

Dans le cas où il y a un changement de phase dans l'intervalle $[T_0, T]$, on doit tenir compte des enthalpies de changement de phases dans le calcul.

Exemple :

Considérons la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène :



Les grandeurs thermodynamiques, à $T_0 = 298\text{K}$, pour les trois gaz supposés parfaits sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Constituants	H ₂	I ₂	HI
ΔH_f° (Kj. mol ⁻¹)	0	62.1	25.9
c_p (j. mol ⁻¹ K ⁻¹)	28.8	36.8	29.1

La loi de KIRCHHOFF donne : $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot dT$

$$\text{Soit : } \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_p \cdot (T - 298)$$

D'après les données précédentes, on peut calculer :

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{HI}) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{I}_2) = -5.15 \text{ Kj.mol}^{-1} \text{ et :}$$

$$\Delta c_p = 1 \cdot c_p(\text{HI}) - \frac{1}{2} \cdot c_p(\text{I}_2) - \frac{1}{2} \cdot c_p(\text{H}_2) = -3.4 \text{ j.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^\circ = -4.136 - 0.0034 T. (\text{Kj.mol}^{-1})$$

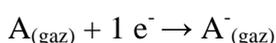
3.8. Energie d'ionisation :

Est l'énergie qu'il faut fournir à un atome A (en phase gazeuse) pour lui arracher un électron :



3.9. Energie d'attachement électronique (affinité électronique) :

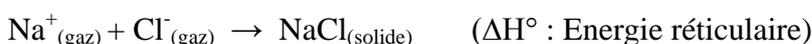
Est l'énergie libérée lorsque un atome A (en phase gazeuse) capte un électron :



3.10. Energie réticulaire :

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est l'énergie de formation d'une mole d'un cristal à partir de ces ions pris à l'état gazeux ; cette énergie est l'enthalpie de la réaction.

Exemple :

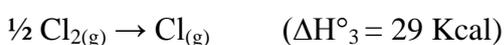


Connaissions l'enthalpie de formation de $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ à partir des éléments $\text{Na}_{(\text{s})}$ et le $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, suivant la réaction :



Et connaissons les enthalpies de réactions suivantes :

1/ Sublimation de $\text{Na}_{(\text{s})}$ et dissociation de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$:



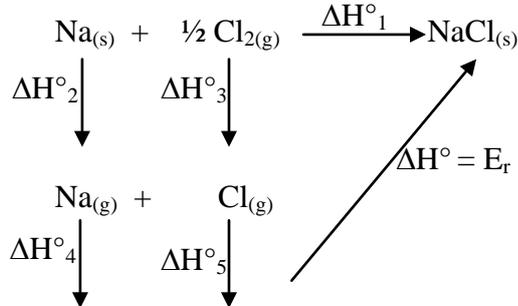
2/ Ionisation de Na et Cl:



3/ Formation du cristal ionique (NaCl) à partir des ions (Na⁺) et (Cl⁻) à l'état gazeux:



Nous représentons ces réactions par le schéma suivant (*Cycle de Born – Haber*):



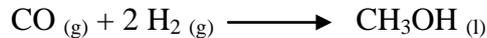
$$\Delta H^\circ_{\text{cycle}} = 0 \rightarrow \sum \Delta H^\circ_i = 0 \rightarrow \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ - \Delta H^\circ_1 = 0$$

$$\text{Donc : } \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 = -185 \text{ Kcal}$$

Exercices corrigés :

Exercice 1 :

I) Le méthanol CH₃OH peut être préparé selon la réaction :



- 1) Calculer l'enthalpie de cette réaction à T₁=298 K.
- 2) Calculer la chaleur à volume constant (ΔU^o_R) de cette réaction à T₁=298 K.

II) Le méthanol brûle en présence de l'oxygène.

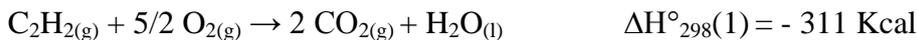
- 3) Ecrire sa réaction de combustion à 298 K.
- 4) Calculer l'enthalpie de combustion en utilisant les enthalpies de formation.

Données :

Corp pur	CO ₂ (g)	CO (g)	H ₂ (g)	H ₂ O (l)	CH ₃ OH (l)	CH ₃ OH (g)
ΔH ^o _f (KJ/mol)	-393	-110		-286	-240	-205

Exercice 2 :

1. Calculer l'enthalpie standard de formation ΔH^o_f à 25°C de C₂H_{2(g)} sachant que:



Composé	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)
ΔH ^o _{f,298} (Kcal/mol)	-94.05	-57.79

2. Calculer l'énergie de formation de la liaison O-H dans H₂O (g), connaissant, en plus des données précédentes, les énergies de formation des liaisons dans H_{2(g)} et O_{2(g)} à 298K:



Exercice 3 :

La décomposition de l'acide oxalique C₂H₂O₄ a lieu selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie de formation standard de C₂H₂O₄ (s) à T = 298 K
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de C₂H₂O₄ (s) à T = 298 K
3. Calculer la variation de l'énergie interne de la réaction de décomposition à T₁ = 298 K puis à T₂ = 400 K

Données :

liaison	H-H	O=O	C-C	C-O	C=O	O-H
ΔH (KJ/mole)	-434.7	-494.9	-345.3	-357.4	-727.6	-462.3

corps	C ₂ H ₂ O ₄ (s)	H ₂ CO _{2(l)}	H ₂ CO _{2(g)}	CO _{2(g)}
c _p (J/K. mole)	105.9	99.0	45.7	37.2

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub}} (\text{C}) = + 718.4 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sub}} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})) = + 248.2 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}} (\text{H}_2\text{CO}_{2(\text{l})}) = - 409 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f}} (\text{CO}_{2(\text{g})}) = - 397.3 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{v}} (\text{H}_2\text{CO}_{2(\text{g})}) = +22.7 \text{ KJ/mole}$$

$$T_{\text{v}} (\text{H}_2\text{CO}_{2(\text{g})}) = 374 \text{ K}$$

$$R = 8.31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Exercice 4 :

A T = 298K l'éthylène C₂H₄ brûle en présence d'oxygène pour donner de CO_{2(g)} et H₂O(l).

- 1) Ecrire la réaction de combustion de l'éthylène.
- 2) Calculer ΔH de la réaction à T₁ = 298 K et à T₂ = 400 K ?
- 3) Calculer la variation d'énergie interne ΔU de cette réaction à T₁ = 298 K et à T₂ = 400 K ?

Données : ΔH_v(H₂O) = 44 KJ/mol, T_v = 373 K.

Molécule	C ₂ H _{4(g)}	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)
ΔH _f (KJ/mol)	52.3	/	-393.5	-285.2	/
c _p (J/mol.K)	43.6	29.4	37.1	75.3	33.6

Exercice 5 :

Soit la réaction suivante : C₂H_{2(g)} + H₂O(l) → CH₃CHO(g)

1. Calculer l'enthalpie de la réaction ΔH_R à T₀=298K.
2. Calculer l'enthalpie de la réaction ΔH_R à T₁=300K sachant que Δc_p = -71.03J/K.
3. Calculer ΔH_L (C=O) dans CH₃CHO(g).

Données :

$$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) = + 718.4 \text{ KJ/mol}$$

Molécule	C ₂ H _{2(g)}	H ₂ O _(l)	CH ₃ CHO _(g)
$\Delta H^\circ_f(\text{KJ/mol})$	226.7	-285.1	-52.63

Liaison	C-H	H-H	C-C	O=O
$\Delta H^\circ_d(\text{KJ/mol})$	414.22	435.97	347.27	497.00

Corrigés :

Exercice 1 :

1. Calcul de $\Delta H^\circ_{R,298K}$:

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH(l)}) - \Delta H^\circ_f(\text{CO(g)}) - 2.\Delta H^\circ_f(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = - 130 \text{ KJ}$$

2. Calcul de $\Delta U^\circ_{R,298K}$:

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = \Delta U^\circ_{R,298K} + \Delta n RT \rightarrow \Delta U^\circ_{R, 298K} = \Delta H^\circ_{R,298K} - \Delta n RT \quad ; \text{avec ; } \Delta n = -3$$

$$\Delta U^\circ_{R, 298K} = - 122.57 \text{ KJ}$$

3. Réaction de combustion :



4. Calcul de $\Delta H^\circ_{R,298K}$:

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}))$$

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = - 725 \text{ KJ}$$

Exercice 2 :

1. Calcul de : $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))$:

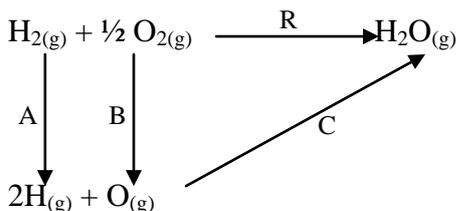
$$\Delta H^\circ_{298K}(1) = 2 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H^\circ_{298K}(2) = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\text{On déduit alors : } \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 2 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H^\circ(1) - \Delta H^\circ(2)$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 54.71 \text{ Kcal/mol}$$

2. Calcul de : $\Delta H^\circ_{f,O-H}$:

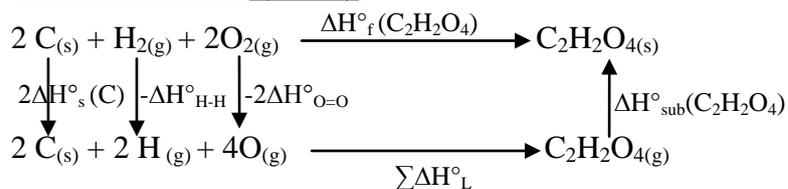


$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_A + \Delta H^\circ_B + \Delta H^\circ_C$$

$$-57.79 = 103 + (118.2/2) + 2 \Delta H^\circ_{f,O-H} \rightarrow \Delta H^\circ_{f,O-H} = - 109.945 \text{ Kcal}$$

Exercice 3 :

1) Calcul de : $\Delta H^\circ_f(C_2H_2O_4)$:



$$\Delta H^\circ_f(C_2H_2O_4) = 2\Delta H^\circ_{sub}(C) - \Delta H^\circ_{H-H} - 2\Delta H^\circ_{O=O} + \Sigma\Delta H^\circ_L - \Delta H^\circ_{sub}(C_2H_2O_4)$$

$$\Delta H^\circ_f(C_2H_2O_4) = 2\Delta H^\circ_{sub}(C) - \Delta H^\circ_{H-H} - 2\Delta H^\circ_{O=O} + \Delta H^\circ_{C-C} + 2\Delta H^\circ_{C-O} + 2\Delta H^\circ_{C=O} + 2\Delta H^\circ_{O-H} - \Delta H^\circ_{sub}(C_2H_2O_4)$$

$$\Delta H^\circ_f(C_2H_2O_4) = -826.8 \text{ KJ/mole}$$

2) Calcul de : $\Delta H^\circ_{R,298}$:



$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(CO_{2(g)}) + \Delta H^\circ_f(H_2CO_{2(l)}) - \Delta H^\circ_f(C_2H_2O_{4(s)})$$

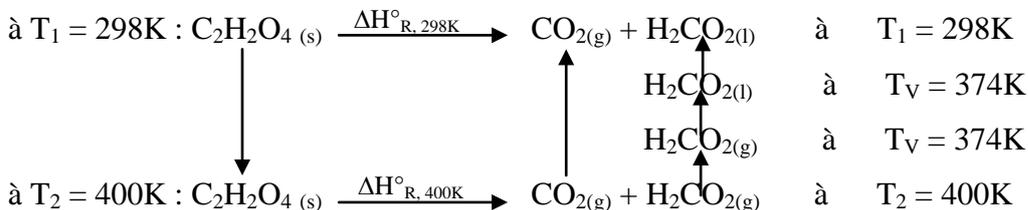
$$\Delta H^\circ_{R,298} = 20.5 \text{ KJ}$$

3) Calcul de : ΔU°_{298} et ΔU°_{400} :

$$\Delta H^\circ_R = \Delta U^\circ_R + \Delta n RT \rightarrow \Delta U^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - RT \Delta n \quad ; \text{ Avec } ; \quad \Delta n = 1$$

$$\Delta U^\circ_{298} = 18 \text{ KJ}$$

Pour calculer ΔU° à 400K, on calcule d'abord ΔH°_{400K}



$$\Delta H^\circ_{R,298K} = c_p(C_2H_2O_{4(s)})(T_2 - T_1) + \Delta H^\circ_{R,400K} + c_p(CO_{2(g)})(T_2 - T_1) + c_p(H_2CO_{2(g)})(T_V - T_2) + \Delta H^\circ_{V(H_2CO_2)} + c_p(H_2CO_{2(l)})(T_1 - T_V)$$

$$\Delta H^\circ_{R,400K} = 44.90 \text{ KJ}$$

$$\Delta U^\circ_{400} = \Delta H^\circ_{400} - RT \Delta n \quad ; \text{ Avec } ; \quad \Delta n = 2$$

$$\Delta U^\circ_{400} = 38.25 \text{ KJ}$$

Exercice 4 :

1. La réaction de combustion :

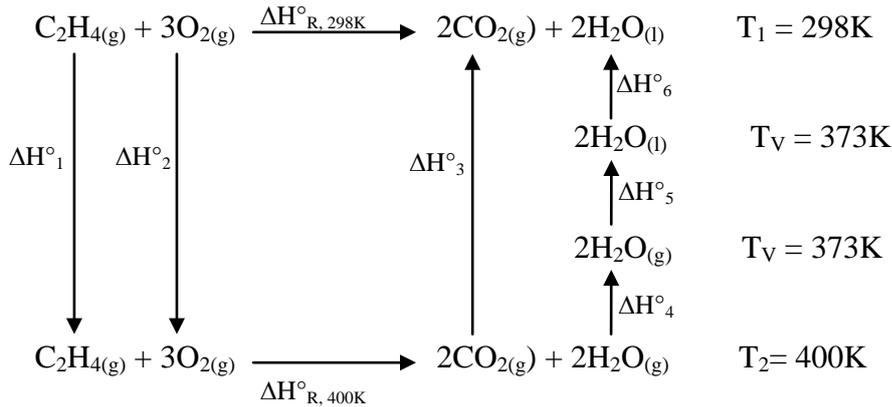


2. a. Calcul de : $\Delta H^\circ_{R,298K}$:

$$\Delta H^\circ_{R,298K} = 2\Delta H^\circ_{f,CO_2} + 2\Delta H^\circ_{f,H_2O} - \Delta H^\circ_{f,C_2H_4}$$

$$= 2(-393.5) + 2(-285.2) - 52.3 = -1409.7 \text{ KJ}$$

2. b. Calcul de : $\Delta H^\circ_{R, 400K}$:



$$\Delta H^\circ_{R, 400K} = \Delta H^\circ_{R, 298K} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6$$

$$\Delta H^\circ_1 = 1 \cdot c_{p(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))} (T_2 - T_1) = 4447.2 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_2 = 3 \cdot c_{p(\text{O}_2(\text{g}))} (T_2 - T_1) = 8996.4 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_3 = 2 \cdot c_{p(\text{CO}_2(\text{g}))} (T_1 - T_2) = -7568.4 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2 \cdot c_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} (T_V - T_2) = -1814.4 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_5 = -2 \cdot \Delta H^\circ_v = -88000 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_6 = 2 \cdot c_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} (T_1 - T_V) = -11295 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_{R, 400K} = -1314.5 \text{ KJ}$$

3. a. Calcul de : $\Delta U^\circ_{R, 298K}$, et , $\Delta U^\circ_{R, 400K}$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$T_1 = 298\text{K} :$$

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298} - \Delta n_g RT_1 \quad , \text{ avec : } \Delta n_g = -2 \quad , \text{ D'où : } \Delta U_{298} = -1404.7 \text{ KJ}$$

$$T_1 = 400\text{K} :$$

$$\Delta U_{400} = \Delta H_{400} - \Delta n_g RT_2 \quad , \text{ avec : } \Delta n_g = 0 \quad , \text{ D'où : } \Delta U_{400} = \Delta H_{400} = -1314.5 \text{ KJ}$$

Exercice 5 :

1. Calcul de : $\Delta H^\circ_{R, 298K}$:

D'après la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = \Delta H^\circ_{f, \text{CH}_3\text{CHO}} - \Delta H^\circ_{f, \text{C}_2\text{H}_2} - \Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta H^\circ_{R, 298K} = +5.77 \text{ KJ}$$

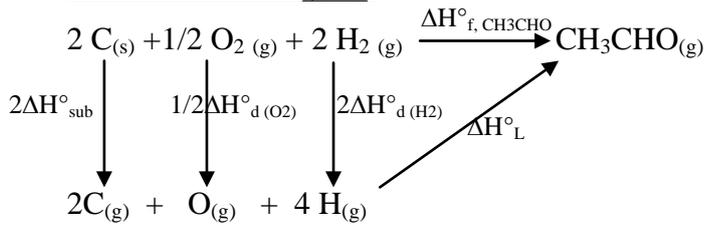
2. Calcul de : $\Delta H^\circ_{R, 300K}$:

D'après la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H^\circ_{R, 300K} = \Delta H^\circ_{R, 298K} + \Delta c_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta H^\circ_{R, 300K} = 5.62 \text{ KJ}$$

3. Calcul de : $\Delta H^\circ_{f, C=O}$:



$$\Delta H^\circ_{f, \text{CH}_3\text{CHO}} = 2\Delta H^\circ_{\text{sub}(\text{C})} + 1/2 \Delta H^\circ_{d(\text{O}_2)} + 2\Delta H^\circ_{d(\text{H}_2)} + 4\Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C-H})} + \Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C-C})} + \Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C=O})}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C=O})} = \Delta H^\circ_{f, \text{CH}_3\text{CHO}} - 2\Delta H^\circ_{\text{sub}(\text{C})} - 1/2 \Delta H^\circ_{d(\text{O}_2)} - 2\Delta H^\circ_{d(\text{H}_2)} - 4\Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C-H})} - \Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C-C})}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{L}(\text{C=O})} = -605.72 \text{ KJ/mole}$$

CHAPITRE 4 : DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

4.1. Insuffisance du premier principe :

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

Par exemple, le premier principe ne permet pas de déterminer le sens d'une réaction chimique ou simplement le sens de l'échange de chaleur entre un corps chaud et un corps froid. On sait que la chaleur passe spontanément du chaud vers le froid et non l'inverse. Le premier principe n'exclut pas le transfert spontané de la chaleur du froid vers le chaud : cette transformation est évidemment impossible naturellement.

Il faut donc mettre au point un deuxième principe appelé aussi principe d'évolution qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes.

4.2. Evolutions naturelles « transformations irréversibles » :

Considérant les transformations suivantes :

-Un corps chaud est mis en contact avec un corps froid ; on observe au bout d'un certain temps que les deux températures s'égalisent (T_{eq}). La chaleur est transférée spontanément du corps le plus chaud au corps le plus froid jusqu'à l'équilibre.

-Un gaz contenu dans un récipient puis mis en contact avec un autre récipient vide. On observe que le gaz occupe spontanément tout le volume qui lui est offert.

-Lorsqu'on plonge un morceau de sucre dans un verre d'eau, il se dissout spontanément.

Ces transformations sont spontanées (naturelles). La transformation spontanée se fait dans un sens bien déterminé; la transformation inverse n'est jamais observée (transformation irréversible).

4.3. Enoncé du 2^{ème} principe de la thermodynamique :

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite « entropie S » qui permet de quantifier le **degré de désordre** d'un système. Elle s'exprime en cal (J)/K.

La variation d'entropie au cours d'une transformation élémentaire quelconque est donnée par : $dS_{sys} = \delta S_e + dS_{créé}$ (4.1)

* δS_e : est l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur. Elle est donnée par :

$$\text{Pour un système fermé : } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

δQ : quantité de chaleur réellement échangée entre le système et le milieu extérieur.

T_{ext} : température du milieu extérieur.

* $\delta S_{\text{créée}}$: entropie créée à l'intérieur du système.

$$\delta S_{\text{créée}} \geq 0 \rightarrow \begin{cases} \delta S_{\text{créée}} = 0 ; \text{ si la transformation est réversible.} \\ \delta S_{\text{créée}} > 0 ; \text{ si la transformation est irréversible.} \end{cases}$$

Si au cours de cette transformation, le système passe d'un état (1) à un état (2), la variation d'entropie sera : $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$

$$\text{Pour un système fermé, si la transformation est réversible : } \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.2)$$

T : est la température du système.

$$\text{Si de plus, la transformation est isotherme, on aura : } \Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.3)$$

Remarque :

Pour un système isolé ($Q = 0$) $\rightarrow dS_{\text{système isolé}} = \delta S_{\text{créée}}$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{système isolé}} = \int_1^2 \delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{créée}}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} \geq 0 \rightarrow \begin{cases} \Delta S_{\text{créée}} = 0 ; \text{ si la transformation est réversible.} \\ \Delta S_{\text{créée}} > 0 ; \text{ si la transformation est irréversible.} \end{cases}$$

4.4. Calcul de la variation d'entropie :

Dans le cas d'une transformation réversible on a : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

4.4.1. Entropie des solides et liquides :

Dans le cas des solides et liquides : $\delta Q = n \cdot c \cdot dT$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{n \cdot c \cdot dT}{T} = n \cdot c \int_A^B \frac{dT}{T} = n \cdot c \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

$$\Delta S = n \cdot c \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (4.4)$$

4.4.2. Entropie des gaz parfaits :

a) Transformation isochore :

$$\delta Q = n \cdot c_V \cdot dT$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{n \cdot c_V \cdot dT}{T} = n \cdot c_V \int_A^B \frac{dT}{T} = n \cdot c_V \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

$$\Delta S = n \cdot c_V \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (4.5)$$

b) Transformation isotherme :

$$\delta Q = -\delta W = P \cdot dV = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \cdot \text{Ln} \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = nR \cdot \text{Ln} \left(\frac{P_A}{P_B} \right)$$

$$\Delta S = nR \cdot \text{Ln} \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = nR \cdot \text{Ln} \left(\frac{P_A}{P_B} \right) \quad (4.6)$$

c) Transformation isobare :

$$\delta Q = n \cdot c_p \cdot dT$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} = n \cdot c_p \int_A^B \frac{dT}{T} = n \cdot c_p \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

$$\Delta S = n \cdot c_p \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (4.7)$$

d) Transformation adiabatique :

$$\delta Q = 0 \rightarrow \Delta S = 0 \text{ (isentropique)} \quad (4.8)$$

4.5. Expressions de l'entropie en fonction de (V, T); (P, T) et (P, V):

a) Expression de l'entropie en fonction de V et T :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{avec : } \delta Q = T \cdot dS \text{ ; et ; } \delta W = -P \cdot dV$$

$$D'où : dU = T \cdot dS - P \cdot dV \rightarrow dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$$

$$\text{On a : } dU = n \cdot c_v \cdot dT \quad , \text{ et, } \quad p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$D'où : dS = n \cdot c_v \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} \rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS = n \cdot c_v \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \cdot c_v \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + n \cdot R \cdot \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (4.9)$$

b) Expression de l'entropie en fonction de T et P :

$$H = U + P \cdot V \rightarrow dH = dU + d(P \cdot V)$$

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

$$= T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP \rightarrow dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T}$$

$$\text{On a : } dH = n \cdot c_p \cdot dT \quad , \text{ et, } \quad V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$$D'où : dS = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} \rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS = n \cdot c_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \cdot c_p \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - n \cdot R \cdot \text{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (4.10)$$

c) Expression de l'entropie en fonction de V et P :

$$dS = n \cdot c_v \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$(c_p - c_v) \cdot \frac{dT}{T} = R \cdot \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) \quad ; \text{ et ; } c_p - c_v = R \quad ; \text{ d'où : } \quad \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

$$dS = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P} = n \cdot c_p \cdot \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$dS = n \cdot c_p \cdot \left(\frac{dV}{V} \right) + n \cdot (c_p - R) \cdot \frac{dP}{P} \rightarrow dS = n \cdot c_p \cdot \frac{dV}{V} + n \cdot c_v \cdot \frac{dP}{P}$$

$$S = n \cdot c_v \cdot \text{Ln}P + n \cdot c_p \cdot \text{Ln}V \quad ; \text{ et : } c_p = \gamma \cdot c_v$$

$$D'où : S = n \cdot c_v \cdot \text{Ln}P + n \cdot \gamma \cdot c_v \cdot \text{Ln}V \rightarrow S = n \cdot c_v \cdot (\text{Ln}P + \gamma \cdot \text{Ln}V)$$

$$S = n \cdot c_v \cdot (\text{Ln}P + \gamma \cdot \text{Ln}V)$$

$$S = n \cdot c_v \cdot \ln(P \cdot V^\gamma) \quad (4.11)$$

4.6. Entropie de changement d'état physique :

On sait qu'un changement de phase d'un corps pur s'effectue à température constante, d'où :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{CE}}{T_{CE}} = \frac{1}{T_{CE}} \int_A^B \delta Q_{CE} = \frac{Q_{CE}}{T_{CE}}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{CE}}{T_{CE}} = \frac{n \cdot L_{CE}}{T_{CE}} \quad (4.12)$$

Avec :

Q_{CE} : Quantité de chaleur de changement d'état.

T_{CE} : température de changement d'état.

Exemple :

$$*\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{Q_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} = \frac{n \cdot L_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}}$$

$$*\Delta S_{\text{vaporisation}} = \frac{Q_{\text{vaporisation}}}{T_{\text{vaporisation}}} = \frac{n \cdot L_{\text{vaporisation}}}{T_{\text{vaporisation}}}$$

***Calcul de ΔS lors d'un chauffage d'un corps pur :**

Soit un corps pur à l'état solide caractérisé par une température initiale (T_1). On le chauffe à pression constante jusqu'à l'état gazeux caractérisé par une température finale (T_2). ΔS s'exprime par :

$$\Delta S = n \cdot c_{P(\text{solide})} \ln\left(\frac{T_{\text{fusion}}}{T_1}\right) + \frac{n \cdot L_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + n \cdot c_{P(\text{liquide})} \ln\left(\frac{T_{\text{vaporisation}}}{T_{\text{fusion}}}\right) + \frac{n \cdot L_{\text{vaporisation}}}{T_{\text{vaporisation}}} + n \cdot c_{P(\text{gaz})} \ln\left(\frac{T_2}{T_{\text{vaporisation}}}\right)$$

4.7. Variation d'entropie d'une réaction chimique (loi de Hess) :

Considérons la réaction suivante : $\nu_1 A_{(*)} + \nu_2 B_{(*)} \rightarrow \nu_3 C_{(*)} + \nu_4 D_{(*)}$ à la température standard ($T = 298K$), la variation de l'entropie de la réaction est donnée par la loi de Hess :

$$\Delta S^{\circ}_{R,298} = \sum (\nu_i \cdot S^{\circ}_{298,i})_{\text{produits}} - \sum (\nu_j \cdot S^{\circ}_{298,j})_{\text{réactifs}} \quad (4.13)$$

$$\Delta S^{\circ}_{R,298} = (\nu_3 \cdot S^{\circ}_{298,C} + \nu_4 \cdot S^{\circ}_{298,D}) - (\nu_1 \cdot S^{\circ}_{298,A} + \nu_2 \cdot S^{\circ}_{298,B})$$

* ν_i : coefficients stœchiométriques des produits.

* ν_j : coefficients stœchiométriques des réactifs.

* S°_{298} : entropie molaire standard de l'espèce chimique (cal/K.mol).

4.8. Variation d'entropie d'une réaction chimique à la température T (loi de Kichhoff) :

Connaissant l'enthalpie standard de la réaction ($\Delta S^{\circ}_{R,298}$), on peut déterminer l'enthalpie de cette réaction à la température T ($\Delta S^{\circ}_{R,T}$) par la loi de Kichhoff :

$$\Delta S^{\circ}_{R,T} = \Delta S^{\circ}_{R,298} + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T} \quad (4.14)$$

$$\underline{\text{Avec :}} \quad \Delta c_p = \sum (\nu_i \cdot c_{P(i)})_{\text{produits}} - \sum (\nu_j \cdot c_{P(j)})_{\text{réactifs}} \quad (4.15)$$

4.9. Enoncé du 3^{ème} principe de la thermodynamique :

A la température de 0K qui correspond à -273,15 °C, tous les corps purs sont solides, sous la forme d'un cristal parfaitement ordonné. Ils ont tous la même entropie, on lui attribue une valeur nulle.

4.10. Entropie molaire absolue :

Le 3^{ème} principe permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température T. A l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée S°_T .



Etat initial Etat final

$T_{\text{initiale}} = 0K$ $T_{\text{finale}} = T (K)$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{final}} - S^\circ_{\text{initial}} = S^\circ_T (A) - S^\circ_0 (A) = S^\circ_T (A) - 0 = S^\circ_T (A)$$

$S^\circ_T (A)$: Entropie molaire absolue à la température T.

$S^\circ_0 (A)$: Entropie molaire absolue à la température T = 0K.

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro kelvin et la température T.

4.11. Machines thermiques :

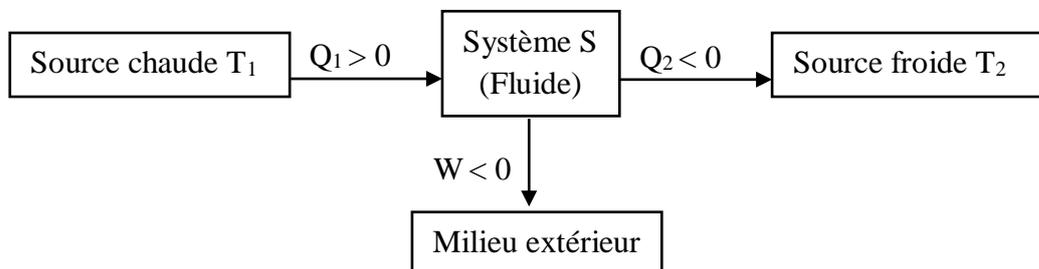
4.11.1. Définition :

Une machine thermique est un dispositif dans lequel un fluide (gaz ou liquide) passe d'un état initial à un état final identique. On dit que la machine fonctionne selon un cycle fermé au cours duquel elle échange du travail et de chaleur avec le milieu extérieur.

4.11.2. Cycle producteur d'énergie :

***Moteur thermique :**

C'est une machine thermique dont le rôle est de fournir un travail au milieu extérieur ($W < 0$) en empruntant une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 > 0$) et en restituant obligatoirement une quantité de chaleur Q_2 à la source froide ($Q_2 < 0$).



Le premier principe s'écrit : $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow W = -Q_1 - Q_2$

Le second principe : $\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$

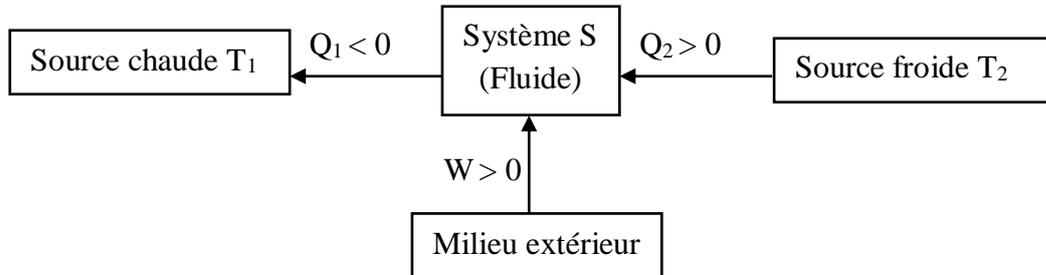
Le rendement : $\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.16)$$

4.11.3. Cycle récepteur d'énergie :

*Machine frigorifique :

Est une machine thermique au moyen de laquelle on maintient à basse température un corps que nous assimilerons à une source froide, en lui enlevant une certaine quantité de chaleur par cycle Q_2 .



On appelle **coefficient de production frigorifique** ou **coefficient de performance ρ** , le rapport entre la quantité de chaleur Q_2 enlevée à la source froide et le travail consommé par cycle (W).

Le premier principe: $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$

Le second principe : $\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$

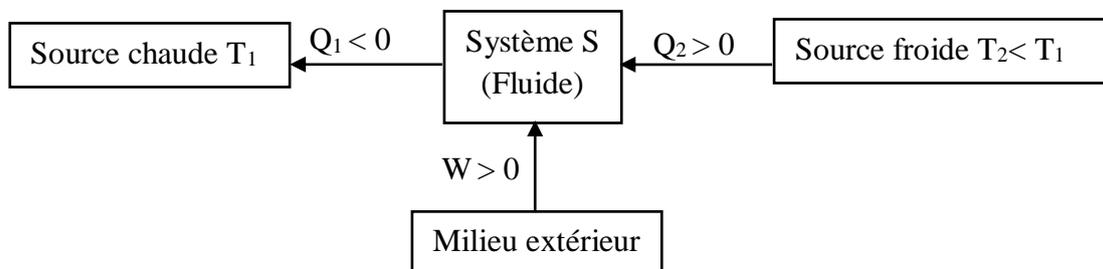
$$\rho = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{Q_2}{Q_2\left(\frac{Q_1}{Q_2} + 1\right)} = -\frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1}$$

Donc : $\rho = -\frac{1}{-\frac{T_1}{T_2} + 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

$$\rho = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (4.17)$$

*Pompe à chaleur :

Elle fonctionne suivant le même schéma que la machine frigorifique, mais on utilise la quantité de chaleur restituée à la source chaude, pour le chauffage à température modérée. La source froide sera par exemple, l'eau de rivière ou encore l'atmosphère ambiante.



On appelle **rapport d'amplification r** , le rapport entre la quantité de chaleur ($-Q_1$) fournie à la source chaude et le travail W consommé.

Le premier principe: $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$

Le second principe : $\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$

$$r = -\frac{Q_1}{W} = +\frac{Q_1}{Q_1+Q_2} = +\frac{Q_1}{Q_1(1+\frac{Q_2}{Q_1})} = \frac{1}{1+\frac{Q_2}{Q_1}}$$

$$\text{Donc : } r = \frac{1}{1-\frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1-T_2}$$

$$r = -\frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1-T_2} \quad (4.18)$$

4.12. Cycles thermodynamiques :

Les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations successives formant ainsi un cycle.

Dans la pratique, ces transformations ne sont pas réversibles, alors on remplace ces processus irréversibles par des transformations réversibles plus facilement calculables, d'où on obtient des machines idéales.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

4.12.1. Cycle de Carnot :

C'est un cycle de rendement maximal et le plus efficace. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est toujours comparée à celle du cycle de Carnot par le biais du rendement.

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus réversibles :

- 1 → 2 : Détente isotherme (avec apport de chaleur).
- 2 → 3 : Détente adiabatique.
- 3 → 4 : Compression isotherme (avec refroidissement).
- 4 → 1 : Compression adiabatique.

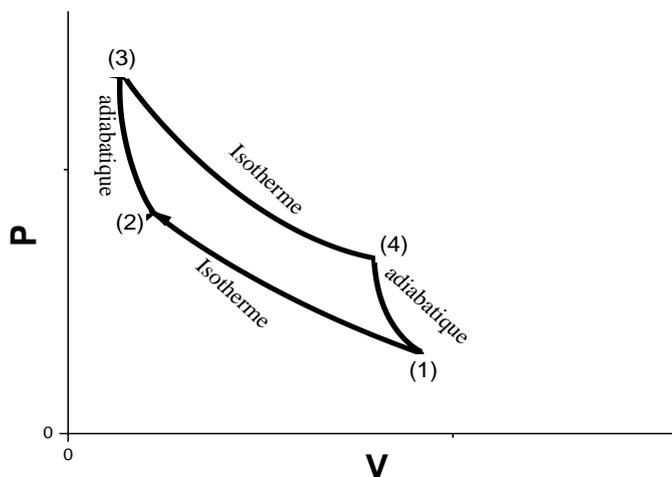


Figure 4.1. Cycle théorique de Carnot.

Le rendement du cycle de Carnot pour une machine thermodynamique est :

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4.19)$$

Avec :

Q_1 : est la quantité de chaleur perdue à la source froide de température T_f , donc $Q_1 = Q_f$

Q_2 : est la quantité de chaleur prélevée de la source chaude de température T_c , donc $Q_2 = Q_c$

Donc :

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (4.20)$$

4.12.2. Cycle de Beau Rochas (OTTO) :

C'est un cycle théorique des moteurs à combustion interne à allumage commandé. Exemple du moteur à essence. Ce cycle appelé de Beau Rochas ou Otto (1862) est aussi dit cycle de moteur à essence.

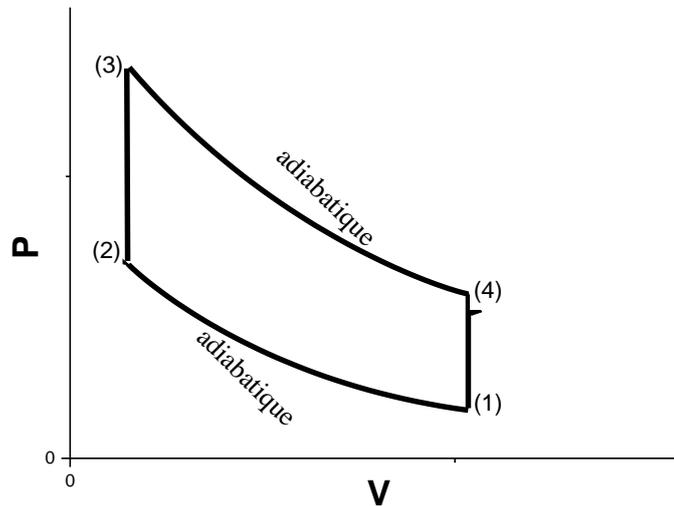


Figure 4.2. Cycle théorique de Beau Rochas.

Le cycle théorique est composé des transformations suivantes:

- 1 → 2 : Compression adiabatique du mélange (air-carburant). Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 4 et 10.
- 2 → 3 : Combustion (apport de chaleur) isochore.
- 3 → 4 : Détente adiabatique.
- 4 → 1 : Refroidissement (mise à l'atmosphère) isochore.

4.12.3. Cycle de Diesel :

Le moteur Diesel est conçu par Rudolf Diesel (1893 – 1897). Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est spontané au contraire du moteur à essence.

Le cycle théorique du moteur Diesel est composé de quatre transformations réversibles représentées dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous :

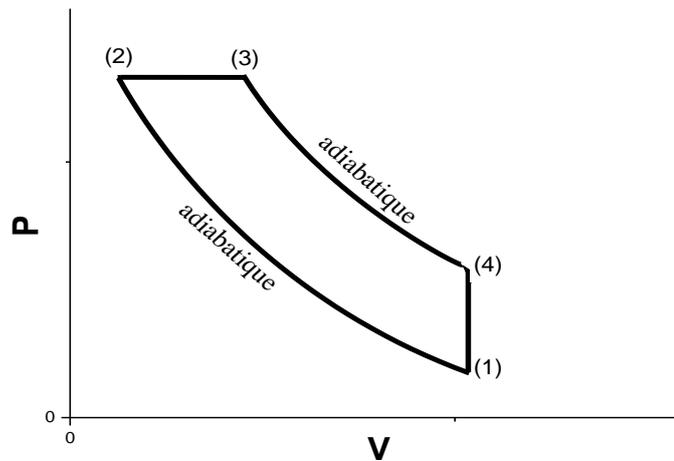


Figure 4.3. Cycle théorique de Diesel.

- $1 \rightarrow 2$: Compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air. Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 14 et 25.
- En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température $T_2 < T_i$ (température d'inflammation du carburant).
- $2 \rightarrow 3$: Combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.
- $3 \rightarrow 4$: Détente adiabatique.
- $4 \rightarrow 1$: mise à l'atmosphère par échappement (Refroidissement) isochore.

4.12.4. Cycle d'Ericsson :

Le cycle d'Ericsson est un cycle thermodynamique à quatre temps qui est composé de deux transformations isothermes et deux transformations isobares. Ce cycle décrit le fonctionnement théorique d'un type de moteurs thermiques appelés moteurs Ericsson qui peuvent fonctionner soit en mode système fermé ou bien en mode système ouvert.

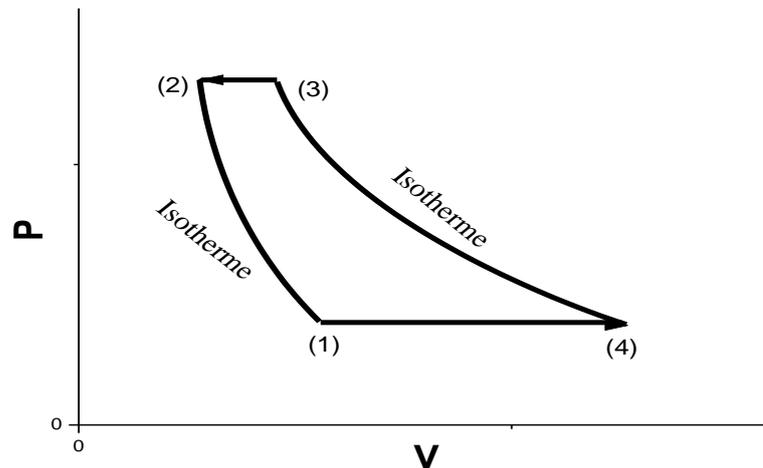


Figure 4.4. Cycle théorique d'Ericsson.

4.12.5. Cycle de Brayton (cycle de Joule) :

Le cycle de Brayton est un cycle thermodynamique à caloporteur gaz. Il a été proposé pour la première fois par George Brayton dans le moteur à piston alternatif qu'il a développé vers 1870. Aujourd'hui, il est utilisé pour les turbines à gaz seulement lorsque les processus de compression e de détente se déroulent dans des machines tournantes. Il est aussi connu sous le nom du cycle de Joule. Il est constitué de quatre processus internes réversibles :

- (1 – 2) Compression isentropique.
- (2 – 3) Ajout de chaleur à pression constante.
- (3 – 4) Détente isentropique.
- (4 – 1) Rejet de chaleur à pression constante.

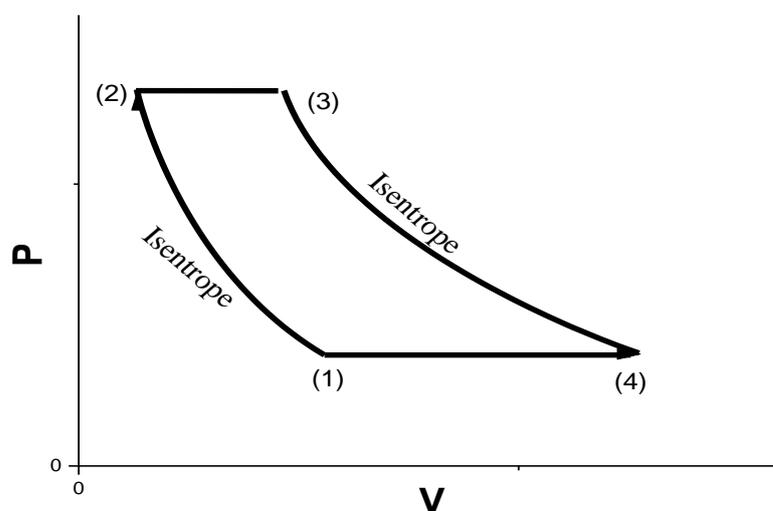


Figure 4.5. Cycle théorique de Brayton.

4.12.6. Cycle de Stirling :

Découvert en 1816 par l'ingénieur Robert Stirling. Le moteur Stirling utilise un fluide (air) contenu dans une enceinte fermée, chauffée par une source de chaleur extérieure à l'enceinte. C'est donc un moteur à combustion externe. Il comprend :

- Deux transformations isothermes (compression et détente).
- Deux transformations isochores.

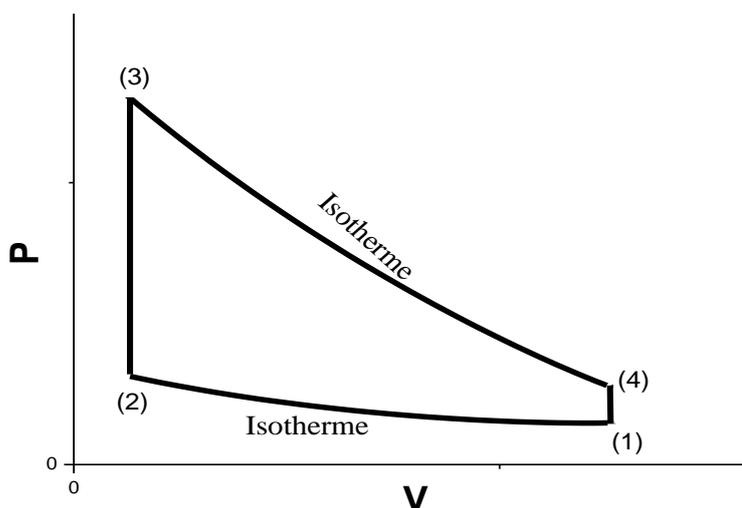


Figure 4.6. Cycle théorique de Stirling.

Exercices corrigés :

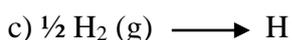
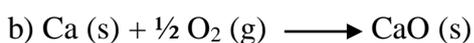
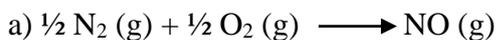
Exercice 1 :

Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide $I_2(s)$ à $25^\circ C$ est chauffée jusqu'à sa vaporisation à $184^\circ C$ sous la pression atmosphérique.

Données : $C_p(I_2, s) = 54.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C_p(I_2, l) = 81.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$,
 $L_f = 15633 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $L_v = 25498 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 :

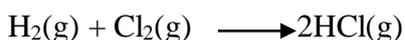
1. Calculer ΔS° dans chacune des réactions suivantes :



Sachant que les entropies standard de formation des différents composés sont :

$S^\circ(NO) = 50,3 \text{ ue}$, $S^\circ(N_2) = 45,7 \text{ ue}$, $S^\circ(O_2) = 49,0 \text{ ue}$, $S^\circ(H_2) = 31,21 \text{ ue}$, $S^\circ(Ca) = 9,95 \text{ ue}$,
 $S^\circ(CaO) = 9,5 \text{ ue}$, $S^\circ(H) = 27,39 \text{ ue}$

2. Calculer ΔS°_{1000} pour la réaction :



Données : $S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)_g=31,208\text{ue}$, $S^{\circ}_{298}(\text{Cl}_2)_g=53,288\text{ue}$, $S^{\circ}_{268}(\text{HCl})_g=44,646\text{ue}$ (Unité d'entropie : ue = cal/mole. K)

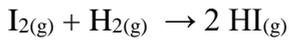
$$c_p(\text{H}_2)_g = 6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3}T + 4,808 \cdot 10^{-7}T^2 \quad \text{cal/mole K}$$

$$c_p(\text{Cl}_2)_g = 7,5755 + 2,4244 \cdot 10^{-3}T - 9,650 \cdot 10^{-7}T^2 \quad \text{cal/mole K}$$

$$c_p(\text{HCl})_g = 6,719 + 0,4325 \cdot 10^{-3}T + 3,697 \cdot 10^{-7}T^2 \quad \text{cal/mole K}$$

Exercice 3:

On considère la réaction suivante à 298K :

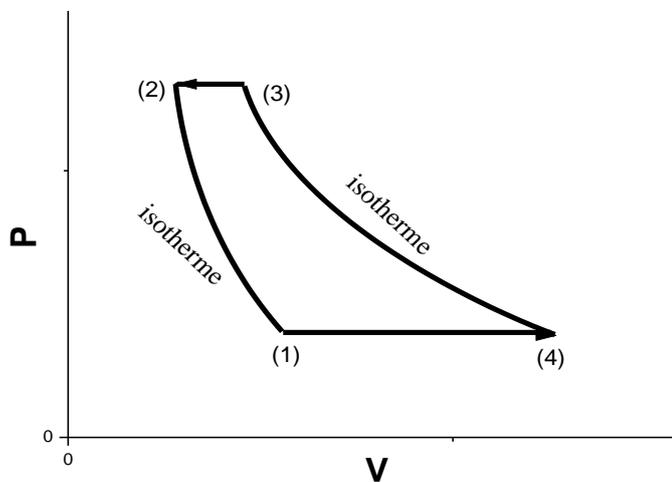


Calculer la variation d'entropie au cours de cette réaction à 298K et 700K ?

corps	$\text{I}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{HI}_{(g)}$
$S^{\circ}(\text{J/K.mol})$ à 298K	260	130	206
$c_p(\text{J/K.mol})$ à 298K	36,86	28,48	29,16

Exercice 4 :

Soit un moteur Ericsson (figure ci-dessous) qui utilise $n = 10$ mol d'air comme fluide de travail. L'état (1) est caractérisé par la pression $P_1 = 1$ bar et la température $T_1 = 300\text{K}$ et l'état (3) est caractérisé par la pression $P_3 = 5$ bar et la température $T_3 = 700$ K. L'air est considéré comme un gaz parfait diatomique.



- Déterminer les volumes V_1 et V_3 .
 - Déterminer les grandeurs thermiques des états (2) et (4).
- Supposons que ce moteur fonctionne en mode système fermé.
- Calculer les travaux volumétriques mis en jeu W_{12} , W_{23} , W_{34} et W_{41} .
 - Calculer les quantités de chaleur échangées Q_{12} , Q_{23} , Q_{34} et Q_{41} .
 - Calculer le travail utile W_u de ce cycle.
 - Déduire de ces résultats l'efficacité thermique η de ce cycle.

Exercice 5 :

On considère une machine frigorifique dans laquelle le fluide de travail parcourt, dans un système fermé, le cycle de Brayton inverse. Dans ce cycle, le fluide subit :

- _ Une compression adiabatique réversible de l'état (1) de pression $P_1 = 1$ bar et de température $T_1 = 268\text{K}$ jusqu'à l'état (2) de pression $P_2 = 3,2$ bar ;
- _ Un refroidissement à pression constante de l'état (2) jusqu'à l'état (3) de température $T_3 = 291$ K. Ce refroidissement se fait par contact thermique avec une source froide de température constante T_3 .
- _ Une détente adiabatique réversible de l'état (3) jusqu'à l'état (4) de pression $P_4 = P_1$;
- _ Un réchauffement à pression constante de l'état (4) jusqu'à l'état (1). Ce réchauffement se fait par contact thermique avec une source chaude de température constante T_1 .

Le fluide de travail est constitué de $n = 4$ mol d'un gaz parfait d'indice adiabatique $\gamma = 1,5$.

1. Représenter ce cycle sur le diagramme de Clapeyron.
2. Calculer les capacités calorifiques C_V et C_P .
3. Calculer les températures T_2 et T_4 .
4. Calculer les quantités de chaleur Q_{23} et Q_{41} échangées lors des deux transformations isobares.
5. Calculer le travail W_f fourni à cette machine au cours du cycle ?
6. Calculer le coefficient de performance γ de cette machine frigorifique.

Corrigés :

Exercice 1 :

$$\Delta S_1^\circ = n \cdot c_{P(s)} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 1 * 54.6 * \ln\left(\frac{386.6}{298}\right) = \mathbf{14.21 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_2^\circ = \frac{L_f}{T_f} = \frac{15633}{386.6} = \mathbf{40.44 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_3^\circ = n \cdot c_{P(l)} \cdot \ln\left(\frac{T_s}{T_2}\right) = 1 * 81.5 * \ln\left(\frac{457}{386.6}\right) = \mathbf{13.63 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_4^\circ = \frac{L_V}{T_V} = \frac{25498}{457} = \mathbf{55.79 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ + \Delta S_4^\circ = \mathbf{124.07 \text{ J/K}}$$

Exercice 2:

1. Calcul de : $\Delta S_{R,298}^\circ$:

D'après la loi de Hess :

$$\Delta S_{R,298}^\circ (a) = S^\circ_{(NO)} - 1/2 S^\circ_{(N_2)} - 1/2 S^\circ_{(O_2)} = \mathbf{3.0 \text{ cal/K}}$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ (b) = S^\circ_{(CaO)} - S^\circ_{(Ca)} - 1/2 S^\circ_{(O_2)} = \mathbf{-24.95 \text{ cal/K}}$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ (c) = S^\circ_{(H)} - 1/2 S^\circ_{(H_2)} = \mathbf{11.79 \text{ cal/K}}$$

1. Calcul de : ΔS°_{1000} :

$$\Delta S^\circ_{R, 298} = 2 S^\circ_{(HCl)} - S^\circ_{(H_2)} - S^\circ_{(Cl_2)} = \mathbf{4.796 \text{ cal/K.}}$$

*Calcul de : Δc_p :

$$\begin{aligned}\Delta c_p &= \sum (n_i \cdot c_{p_i})_{\text{produits}} - \sum (n_j \cdot c_{p_j})_{\text{réactifs}} \\ &= 2 c_{p_{HCl}} - c_{p_{H_2}} - c_{p_{Cl_2}} \\ &= -1.0586 - 1.3595 \cdot 10^{-3} T + 12.23 \cdot 10^{-7} T^2\end{aligned}$$

D'après la loi de Kirchhoff :

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{R,1000} &= \Delta S^\circ_{R,298} + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T} \\ \Delta S^\circ_{R,1000} &= \Delta S^\circ_{R,298} + \int_{298}^T (-1.0586 - 1.3595 \cdot 10^{-3} T + 12.23 \cdot 10^{-7} T^2) \cdot \frac{dT}{T} \\ \Delta S^\circ_{R,1000} &= \Delta S^\circ_{R,298} - 1.0586 \ln T - 1.3595 \cdot 10^{-3} T + 12.23 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T^2}{2}\right) \\ &= \mathbf{3.11 \text{ cal/K} = 13.042 \text{ J/K}}\end{aligned}$$

Exercice 3:

1) D'après la loi de Hess : $\Delta S^\circ_{R, 298} = \sum (v_i \cdot S^\circ_{298,i})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot S^\circ_{298,j})_{\text{réactifs}}$

$$\Delta S^\circ_{R, 298} = 2 \cdot S^\circ_{HI} - S^\circ_{I_2} - S^\circ_{H_2} = 2 \cdot 206 - 260 - 130 = \mathbf{22 \text{ J/K}}$$

2) D'après la loi de Kirchhoff : $\Delta S^\circ_{R,T} = \Delta S^\circ_{R,298} + \int_{298}^T \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T}$

$$\Delta S^\circ_{R,700} = \Delta S^\circ_{R,298} + \int_{298}^{700} \Delta c_p \cdot \frac{dT}{T} = \Delta S^\circ_{R,298} + \Delta c_p \cdot \ln\left(\frac{700}{298}\right)$$

$$\Delta c_p = 2 \cdot c_{p(HI)} - c_{p(I_2)} - c_{p(H_2)} = 2 \cdot 29.16 - 36.86 - 28.48 = \mathbf{-7,38 \text{ J/K}}$$

$$\text{Donc : } \Delta S^\circ_{R,700} = 22 - 7.38 \ln\left(\frac{700}{298}\right) = \mathbf{15.69 \text{ J/K}}$$

Exercice 4 :

1. Selon l'équation d'état des gaz parfaits, on peut écrire :

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} \quad ; \text{ et ; } \quad V_3 = \frac{nRT_3}{P_3}$$

$$\text{A.N. : } V_1 = \mathbf{0.249 \text{ m}^3} \quad \text{et} \quad V_3 = \mathbf{0.116 \text{ m}^3}.$$

2. La transformation (2)-(3) est une transformation isobare donc $P_2 = P_3$; la transformation (1)-(2) est une transformation isotherme donc $T_2 = T_1$. Cependant, selon l'équation d'état des gaz parfaits, il vient :

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$$

La transformation (4)-(1) est une transformation isobare donc $P_4 = P_1$; la transformation (3)-(4) est une transformation isotherme donc $T_4 = T_3$. Cependant, selon l'équation d'état des gaz parfaits, il vient :

$$V_4 = \frac{nRT_4}{P_4}$$

$$\text{A.N. : } P_2 = \mathbf{5 \text{ bar}}, V_2 = \mathbf{0.050 \text{ m}^3}, T_2 = \mathbf{300 \text{ K}}, P_4 = \mathbf{1 \text{ bar}}, V_4 = \mathbf{0.582 \text{ m}^3} \text{ et } T_4 = \mathbf{700 \text{ K}}.$$

3. Pour les transformations (1)-(2) et (3)-(4), qui sont des transformations isothermes, les travaux mis en jeu s'écrivent :

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\text{Soit : } W_{12} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{et : } W_{34} = - \int_{V_3}^{V_4} p \, dV = -nRT_3 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

$$\text{Soit : } W_{34} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Pour les transformations (2)-(3) et (4)-(1), qui sont des transformations isobares, les travaux mis en jeu s'écrivent :

$$W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} P \, dV = -P_2 \int_{V_2}^{V_3} dV$$

$$\text{Soit : } W_{23} = -P_3(V_3 - V_2)$$

$$\text{et : } W_{41} = - \int_{V_4}^{V_1} P \, dV = -P_4 \int_{V_4}^{V_1} dV$$

$$\text{Soit : } W_{41} = -P_1(V_1 - V_4)$$

A.N: $W_{12} = 40.14 \text{ kJ}$, $W_{23} = -33.26 \text{ kJ}$, $W_{34} = -93.67 \text{ kJ}$ et $W_{41} = 33.26 \text{ kJ}$.

4. Les transformations (1)-(2) et (3)-(4) sont des transformations isothermes, alors les variations des énergies internes ΔU_{12} et ΔU_{34} sont nulles. Cependant, les quantités de chaleur échangées s'écrivent :

$$Q_{12} = -W_{12} \quad \text{et} \quad Q_{34} = -W_{34}$$

Les transformations (2)-(3) et (4)-(1) sont des transformations isobares et par suite les travaux techniques correspondants sont nuls. Il s'ensuit :

$$Q_{23} = \Delta H_{23} = C_p (T_3 - T_2)$$

$$\text{et : } Q_{41} = \Delta H_{41} = C_p (T_1 - T_4)$$

avec : $C_p = \frac{7}{2} nR$; car il s'agit d'un gaz parfait diatomique.

A.N: $Q_{12} = -40.14 \text{ kJ}$, $Q_{23} = 116.40 \text{ kJ}$, $Q_{34} = 93.67 \text{ kJ}$ et $Q_{41} = -116.40 \text{ kJ}$.

5. D'après la définition du travail utile d'un cycle, on peut écrire :

$$W_u = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

A.N: $W_u = -53.52 \text{ kJ}$.

6. L'efficacité thermique de ce cycle est donnée par :

$$\eta = \left| \frac{W_{\text{utile}}}{Q_{\text{fournie}}} \right| = \left| \frac{W_u}{Q_{23} + Q_{34}} \right|$$

A.N: $\eta = 0.255$.

Exercice 5 :

1. Représentation du cycle sur le diagramme de Clapeyron (figure ci-dessous).

Etat (1) :

$$P_1 = 1 \text{ bar} = \mathbf{1 \text{ atm}}$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{4 \cdot 0,082 \cdot 268}{1} = \mathbf{87.904 \text{ L}}$$

Etat (2) :

$$P_2 = 3.2 \text{ bar} = \mathbf{3.2 \text{ atm}}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \rightarrow V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_1$$

$$V_2 = \left(\frac{1}{3.2}\right)^{\frac{1}{1.5}} * 87.904 = \mathbf{40.46 \text{ L}}$$

Etat (3) :

$$P_3 = 3.2 \text{ bar} = \mathbf{3.2 \text{ atm}}$$

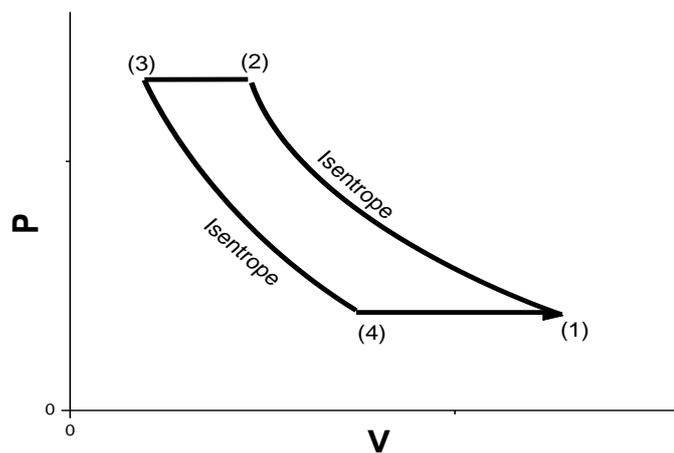
$$V_3 = \frac{nRT}{P_3} = \frac{4 \cdot 0,082 \cdot 291}{3.2} = \mathbf{29.82 \text{ L}}$$

Etat (4) :

$$P_4 = 1 \text{ bar} = \mathbf{1 \text{ atm}}$$

$$P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \rightarrow V_4 = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_3$$

$$V_4 = \left(\frac{3.2}{1}\right)^{\frac{1}{1.5}} * 29.82 = \mathbf{64.78 \text{ L}}$$



2. Pour un gaz parfait, on a :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{et} \quad C_p - C_v = nR$$

$$\text{soit : } C_p = \gamma C_v = C_v + nR$$

$$\text{Il en découle : } C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$$

A.N. : $C_V = 66.51 \text{ J K}^{-1}$ et $C_p = 99.77 \text{ J K}^{-1}$

3. La transformation (1)-(2) est une transformation isentrope (adiabatique réversible), alors les grandeurs thermiques p et T des états (1) et (2) vérifient l'égalité suivante :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{d'où : } T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1$$

De même en considérant la transformation (3)-(4), qui est aussi une transformation isentrope,

$$\text{on montre que : } T_4 = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_3$$

$$\text{Où } P_3 = P_2 \text{ et } P_4 = P_1.$$

A.N. : $T_2 = 394.9 \text{ K}$ et $T_4 = 197.5 \text{ K}$.

4. Pour une transformation isobare ($p = \text{Cte}$), on a : $\delta Q = C_p dT$

Alors, pour les deux transformations (2)-(3) et (4)-(1), qui sont des transformations isobares,

$$\text{on peut écrire : } Q_{23} = \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = C_p (T_3 - T_2)$$

$$\text{et } Q_{41} = \int_{T_4}^{T_1} C_p dT = C_p (T_1 - T_4)$$

A.N. : $Q_{23} = -10.369 \text{ kJ}$ et $Q_{41} = 7,036 \text{ kJ}$.

5. La quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation isentrope est nulle. Alors, pour les deux transformations (1)-(2) et (3)-(4), qui sont des transformations isentropes, on peut écrire :

$$W_{12} = \Delta U_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{Et } W_{34} = \Delta U_{34} = \int_{T_3}^{T_4} C_V dT = C_V (T_4 - T_3)$$

Pour les deux transformations isobares (2)-(3) et (4)-(1), on peut écrire :

$$W_{23} = \Delta U_{23} - Q_{23} = C_V (T_3 - T_2) - Q_{23}$$

$$\text{et : } W_{41} = \Delta U_{41} - Q_{41} = C_V (T_1 - T_4) - Q_{41}$$

A.N. : $W_{12} = 8.442 \text{ kJ}$, $W_{23} = 3.456 \text{ kJ}$, $W_{34} = - 6.221 \text{ kJ}$ et $W_{41} = - 2.345 \text{ kJ}$.

Alors, le travail W_f fourni à la machine est la somme des travaux positifs, c-à-d. :

$$W_f = W_{12} + W_{23}$$

A.N. : $W_f = 11,898 \text{ kJ}$.

6. La performance d'une machine frigorifique, qui s'appelle aussi efficacité thermique, est

$$\text{donnée par : } \eta = \left| \frac{Q_{\text{fournie}}}{W_{\text{fourni}}} \right|$$

$$\text{Soit : } \eta = \left| \frac{Q_{41}}{W_f} \right|$$

A.N. : $\eta = 0.591$.

CHAPITRE 5 :

ENERGIE ET ENTHALPIE LIBRES - CRITERES D'EVOLUTION D'UN SYSTEME

5.1. Energie et enthalpie libres :

5.1.1. Introduction :

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

$\Delta S > 0$: transformation spontanée (irréversible).

$\Delta S = 0$: transformation réversible.

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur ΔS_{ext} à coté de celle du système :

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

Dans le cas des systèmes isolés, $\Delta S_{\text{ext}} = 0$ et donc $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}}$. Or, la plupart des systèmes qui intéressent le chimiste sont des systèmes non isolés échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqué, notamment lorsque le milieu extérieur est composé de plusieurs sous systèmes.

Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système, c'est-à-dire indépendants de l'extérieur. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples : l'énergie libre F et l'enthalpie libre G.

5.1.2. Energie libre (F) :

Soit un système subissant une transformation à volume V constant et à température T constante.

$$dU_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} \quad \text{car} \quad \delta W_{\text{sys}} = -P_{\text{ext}}dV = 0$$

D'après le deuxième principe :

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} \geq 0 \quad ; \text{ et ;} \quad dS_{\text{ext}} = \frac{\delta Q_{\text{ext}}}{T} = -\frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T}$$

$$\text{D'où : } dS_{\text{sys}} - \frac{dU_{\text{sys}}}{T} \geq 0$$

$$dU_{\text{sys}} - T dS_{\text{sys}} \leq 0$$

$$d(U - T.S)_{\text{sys}} \leq 0$$

On définit alors par $(U - T.S)$ une nouvelle fonction appelée **énergie libre** (ou **fonction de Helmotz**) et notée F.

$$F = U - T.S \tag{5.1}$$

L'énergie libre F est une fonction d'état car elle est définie à partir de deux fonctions d'état et une variable d'état. Elle fournit un critère d'évolution spontanée (à T et V constants) indépendant du milieu extérieur :

$dF \leq 0$ ou $\Delta F \leq 0$ (pour une transformation finie)

5.1.3. Enthalpie libre (G) :

Soit un système évoluant à pression constante et n'échangeant aucune autre forme de travail que le travail des forces de pression. La chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système est égale à ΔH_{sys} . La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc : $\delta Q_{\text{ext}} = dH_{\text{ext}} = -dH_{\text{sys}}$

La condition de spontanéité s'écrit :

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

$$dH_{\text{sys}} - T \cdot dS_{\text{sys}} \leq 0$$

$$d(H - T \cdot S)_{\text{sys}} \leq 0$$

En posant : $G = H - T \cdot S$ (5.2)

On obtient une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié : $dG_{\text{sys}} \leq 0$

Cette nouvelle fonction est appelée **enthalpie libre** ou encore **fonction de Gibbs** et notée **G**. L'enthalpie libre G est par construction une fonction d'état. On peut donc écrire, pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$
 (5.3)

* $\Delta G < 0$ \rightarrow le système évolue dans le sens direct (vers les produits). La réaction est **spontanée**.

* $\Delta G > 0$ \rightarrow le système évolue dans le sens inverse (vers les réactifs). La réaction est **non spontanée**.

* $\Delta G = 0$ \rightarrow le système est en **équilibre**.

5.1.4. Relation entre G et F :

On peut remplacer, dans l'expression : $G = H - T \cdot S$, la fonction enthalpie par son expression : $H = U + P \cdot V$. Il vient alors :

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S = U - T \cdot S + P \cdot V = F + P \cdot V$$

$$G = F + P \cdot V$$
 (5.4)

D'où l'analogie existant entre les expressions : $H = U + P \cdot V$; et ; $G = F + P \cdot V$ et le nom d'enthalpie libre pour la fonction G.

5.1.5. Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique :

Considérons la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait :

$$P_1, n, T_{(EI)} \rightarrow P_2, n, T_{(EF)}$$

***Variation avec la pression à température constante :**

On a : $G = H - T \cdot S$; et ; $H = U + P \cdot V$

D'où : $G = U + P.V - T.S \rightarrow dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$

Or : $dU = \delta Q + \delta W = T.dS - P.dV$

Donc : $dG = V.dP - S.dT$

* $T = \text{Cte} \rightarrow dT = 0 \rightarrow dG = V.dP$

* Pour un gaz parfait : $V = \frac{nRT}{P}$ donc : $\int_{EI}^{EF} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$

$\Delta G_T = G_{(EF)} - G_{(EI)} = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$

$\Delta G_T = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$P_1 = P^\circ = 1 \text{ bar}$; et on écrit : $G_{EI,T} = G_T^\circ$

$\Delta G_T = G_{T,P} - G_T^\circ = nRT \ln P$

$G_{T,P} = G_T^\circ + nRT \ln P$ (5.5)

$G_{T,P}$: enthalpie libre de n moles de gaz parfait à température T sous la pression P.

G_T° : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T.

Exercice d'application :

Calculer la variation d'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait à 298K de 1 atm à 5 atm.

Corrigé :

$\Delta G_T = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$\Delta G_T = 1 * 8.314 * 298 \ln\left(\frac{5 * 1.013}{1 * 1.013}\right) = 4.02 \text{ KJ}$

$\Delta G_T > 0$: la compression d'un gaz n'est jamais spontanée. Par contre la détente du gaz comprimé serait spontanée.

$\Delta G_T (5 \text{ atm} \rightarrow 1 \text{ atm}) = G_{T,P_1} - G_{T,P_2} = nRT \ln\left(\frac{1}{5}\right) = -4.02 \text{ KJ} < 0$

5.1.6. Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique :

5.1.6.1. Enthalpie libre standard :

L'enthalpie libre de formation standard d'un composé, ΔG_f° , est égale, par définition, au ΔG_R° de la réaction effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient ce composé dans son état standard à partir de ses éléments dans leur état standard de référence.

On trouve habituellement dans les tables l'enthalpie libre de formation (ou énergie Gibbs de formation) standard à 298K que l'on note : $\Delta G_{f,298}^\circ = \Delta_f G_{298}^\circ$

$T = \text{Cte}; \quad \Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T.\Delta S_f^\circ$ (5.6)

Remarque :

Même convention que pour ΔH_f° c'est-à-dire $\Delta G_f^\circ = 0$ (pour les corps purs simples).

Exemple :

Déterminer l'énergie de Gibbs de formation de l'anhydrite (CaSO₄)

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CaSO}_4) = 143,411 \text{ KJ/mol} ; S^{\circ}_{(\text{CaSO}_4)} = 106,7 \text{ J/mol.K} ; S^{\circ}_{(\text{Ca})} = 41,42 \text{ J/mol.K} ;$$

$$S^{\circ}_{(\text{S})} = 31,8 \text{ J/mol.K} ; S^{\circ}_{(\text{O}_2)} = 205,138 \text{ J/mol.K} ;$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = S^{\circ}_{(\text{CaSO}_4)} - S^{\circ}_{(\text{Ca})} - S^{\circ}_{(\text{S})} - 2 S^{\circ}_{(\text{O}_2)} = -376,796 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{f,298}^{\circ} = 143,411 - 298 \cdot (-376,796 \cdot 10^{-3}) = 1321,77 \text{ KJ/mol}$$

5.1.6.2. Calcul de la variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique :

Méthode 1 :

Les variations d'enthalpie libre standard des réactions chimiques peuvent être calculées par la relation :

$$\Delta G_{R,298}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{R,298}^{\circ} \quad (5.7)$$

Avec :

$\Delta G_{R,298}^{\circ}$: variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

$\Delta H_{R,298}^{\circ}$: variation d'enthalpie standard de la réaction.

$\Delta S_{R,298}^{\circ}$: variation d'entropie standard de la réaction.

T : température de la réaction (K).

Méthode 2 :

L'enthalpie libre standard d'une réaction chimique peut être calculée aussi par:

$$\Delta G_{R,298}^{\circ} = \sum (\gamma_i \cdot \Delta G_{f(i),298}^{\circ})_{\text{produits}} - \sum (\gamma_j \cdot \Delta G_{f(j),298}^{\circ})_{\text{réactifs}} \quad (5.8)$$

Avec :

γ_i : Coefficients stœchiométriques des produits.

γ_j : Coefficients stœchiométriques des réactifs.

ΔG_f° : Enthalpie libre de formation.

Exemple 1:

Calculer $\Delta G_{R,298}^{\circ}$ de la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène.



$$G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) = -120,5 \text{ KJ/mol} ; G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -237,4 \text{ KJ/mol} ; G_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) = 0 ;$$

$$\begin{aligned} \text{On a : } \Delta G_{R,298}^{\circ} &= \sum (v_i \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{produits}} - \sum (v_j \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{réactifs}} \\ &= G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} G_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) - G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= (-237,4) - (-120,5) \end{aligned}$$

$$\Delta G_{R,298}^{\circ} = -116,9 \text{ KJ/mol}$$

La réaction sera directe à la pression de 1 bar et à la température de 298 K.

Exemple 2:

Calculer à 298K, ΔG°_R de l'équilibre suivant : $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(\text{graphite})} = 2\text{CO}_{(g)}$

espèce	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{C}_{(\text{graphite})}$
$\Delta G_{f, 298}^\circ$ (KJ/mol)	-137.1	-393.5	0

$$G_{R, 298}^\circ = 2 \Delta G_{f, 298}^\circ (\text{CO}_{(g)}) - \Delta G_{f, 298}^\circ (\text{CO}_{2(g)}) - \Delta G_{f, 298}^\circ (\text{C, graphite}) = 119.3 \text{ KJ/mol}$$

5.2. Equilibres chimiques :

5.2.1. Introduction :

Quand la réaction n'est pas totale, dans ces conditions il y a simultanément les produits de la réaction et les réactifs. Par contre, dans le cas où il n'y a plus de réactifs, la réaction atteint l'état limite. Dans la plupart des cas, celle-ci ne se traduit pas par la disparition complète des réactifs. Elle atteint rapidement l'équilibre. On aurait besoin de changer certains paramètres tel que la pression, la température, la concentration, catalyseurs ou des agents hors réactifs pour faire avancer un peu plus la réaction.

5.2.2. Lois d'action de masse :

5.2.2.1. Constante d'équilibre (K_P) relative aux pressions partielles (Loi de Guldberg et Waage) :

Pour la réaction chimique : $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$\Delta G = (c \cdot G_C + d \cdot G_D) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B)$$

$$\Delta G = c(G_C^\circ + RT \ln P_C) + d(G_D^\circ + RT \ln P_D) - a(G_A^\circ + RT \ln P_A) - b(G_B^\circ + RT \ln P_B)$$

$$\Delta G = (c \cdot G_C^\circ + d \cdot G_D^\circ - a \cdot G_A^\circ - b \cdot G_B^\circ) + RT (\ln P_C^c + \ln P_D^d - \ln P_A^a - \ln P_B^b)$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

$$\text{Posons : } K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{1}^{\text{ère}} \text{ loi d'action de masse}) \quad (5.9)$$

$$\text{Soit : } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_P$$

$$\text{A l'équilibre, } \Delta G = 0 \text{ et par conséquent, } \Delta G^\circ + RT \ln K_P = 0 \rightarrow \ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Loi de Guldberg et Waage}) \quad (5.10)$$

5.2.2.2. Constante d'équilibre (K_C) relative aux concentrations molaires :

D'après la loi des gaz parfaits : $P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T \rightarrow P_i = [i] \cdot R \cdot T$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} (R \cdot T)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\text{Posons : } K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5.11)$$

$$\text{et } (c + d) - (a + b) = \Delta n$$

$$\text{Donc : } k_P = k_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow k_C = k_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \quad (\text{2}^{\text{ème}} \text{ loi d'action de masse}) \quad (5.12)$$

5.2.2.3. Constante d'équilibre (K_x) relative aux fractions molaires :

On a : $P_i = x_i \cdot P_t$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} P_t^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\text{Posons : } K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (5.13)$$

et $(c + d) - (a + b) = \Delta n$

$$\text{Donc : } k_p = k_x \cdot P_t^{\Delta n} \rightarrow k_x = k_p \cdot P_t^{-\Delta n} \quad (3^{\text{ème}} \text{ loi d'action de masse}) \quad (5.14)$$

5.2.3. Influence de la température sur les constantes d'équilibre (Relation de VANT'HOFF) :

$$\Delta G^\circ + RT \ln K_p = 0 \rightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G^\circ_T}{R \cdot T} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\frac{d\Delta G^\circ_T}{dT} \cdot T - \Delta G^\circ_T}{T^2} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \frac{d\Delta G^\circ_T}{dT} - \frac{\Delta G^\circ_T}{T^2} \right)$$

$$\text{On a : } dG = V \cdot dP - S \cdot dT \rightarrow \left. \frac{dG}{dT} \right|_P = -S \rightarrow \frac{d\Delta G^\circ_T}{dT} = -\Delta S^\circ_T$$

$$\text{Donc : } \frac{d}{dT} (\ln K_p) = -\frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta S^\circ_T}{T} - \frac{\Delta G^\circ_T}{T^2} \right)$$

$$\text{On a : } G = H - T \cdot S \rightarrow \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = -\frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta S^\circ_T}{T} - \frac{\Delta H^\circ_T}{T^2} + \frac{\Delta S^\circ_T}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2} \quad \text{Relation de Vant Hoff} \quad (5.15)$$

* Equilibre à T variable :

Pour chaque température, la réaction chimique possède un état d'équilibre :

A la température T_1 on a un équilibre définit par K_{P1} .

A la température T_2 on a un équilibre définit par K_{P2} .

$$\int_{K_{P1}}^{K_{P2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2} \cdot dT \rightarrow \ln K_{P2} - \ln K_{P1} = \frac{\Delta H^\circ_T}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{K_{P2}}{K_{P1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.16)$$

* Relation de Gibbs – Helmholtz :

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G^\circ_T}{R \cdot T} \right) \quad ; \text{ et ; } \quad \frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2}$$

$$\text{Donc : } \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G^\circ_T}{R \cdot T} \right) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2}$$

$$\text{D'où : } \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = -\frac{\Delta H^\circ_T}{T^2} \quad \text{Relation de Gibbs – Helmholtz} \quad (5.17)$$

5.2.4. Lois de déplacement de l'équilibre (Principe de Le Chatelier) :

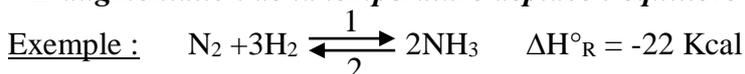
Le principe de Le Chatelier permet de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur (température, pression totale et pression partielle (concentration)).

Enoncé de principe de Le Chatelier :

« Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification »

a) Influence de la température :

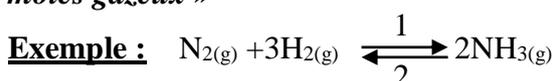
« L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique »



La réaction est exothermique ($\Delta H^\circ_{\text{R}} < 0$); une augmentation de T favorise la réaction dans le sens (2) ; c'est-à-dire la dissociation de NH_3 .

b) Influence de la pression totale :

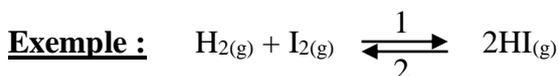
« L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeux »



Si on augmente la pression totale, la réaction est favorisée dans le sens (1) car le nombre de mole diminue.

c) Influence de la pression partielle (concentration) :

« L'équilibre se déplace dans le sens de la disparition du constituant dont on augmente la concentration »



Si on augmente la pression partielle (concentration) de H_2 , l'équilibre se déplace dans le sens (1).

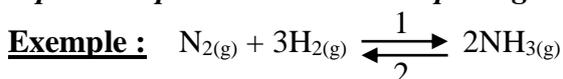
d) Effet de gaz inerte :

*** Si le système opère à volume constant :**

« Dans un système opérant à volume constant (système isochore) l'ajout d'un gaz inerte n'a pas d'effet sur la réaction »

*** Si le système opère à pression constante :**

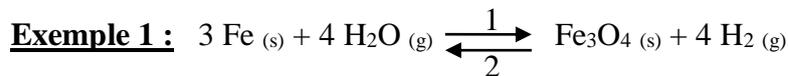
« Dans un système opérant à pression constante (système isobare) ; l'ajout d'un gaz inerte déplace l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeux »



L'ajout d'un gaz inerte déplace l'équilibre dans le sens (2) car le nombre de moles gazeux augmente.

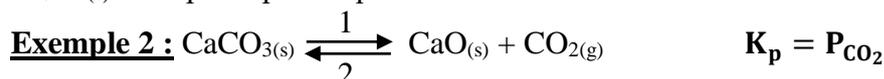
e) Cas des réactions hétérogènes :

« Dans le cas des systèmes hétérogènes, seules les concentrations (pressions partielles) qui figurent dans la loi d'action de masse, sont facteurs d'équilibre »



$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{Fe}}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{1 \cdot P_{\text{H}_2}^4}{1 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

K_p ne fait intervenir que H_2O et H_2 , par conséquent, L'ajout ou l'enlèvement de $\text{Fe}_{(s)}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ ne déplace pas l'équilibre.



K_p intervient le CO_2 seulement, par conséquent, l'introduction ou l'enlèvement de CaCO_3 et CaO ne déplace pas l'équilibre.

5.2.5. Aspect complémentaire de l'étude de l'équilibre :

a) Coefficient de dissociation (α) :

*Définition :

Est le rapport entre le nombre de moles dissocié du constituant et le nombre de moles initiales.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié du constituant}}{\text{nombre de moles initiales du constituant}} \quad (5.18)$$

$$0 < \alpha < 1$$

Remarques :

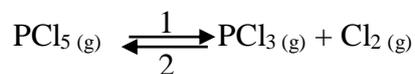
- 1) Si : $\alpha = 1$; la réaction est totale.
- 2) α peut s'exprimer en %.

Exemple :



Le nombre de mole initiale est n_0 . A l'équilibre ; le nombre de moles se stabilise à : $n = 1.2 n_0$. Calculer le Coefficient de dissociation (α) ?

Solution :



A $t=0$ n_0 0 0

A $t= \text{téq}$ $(n_0 - \alpha n_0)$ αn_0 αn_0

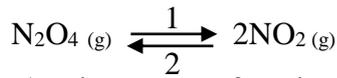
Le nombre de moles totale à l'équilibre est : $n = n_0 - \alpha n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 \rightarrow n = n_0(1 + \alpha)$

On a : $n = n_0(1 + \alpha)$ et $n = 1.2 n_0$

D'où : $n_0(1 + \alpha) = 1.2 n_0 \rightarrow \alpha = 0.2 \rightarrow \alpha = 20\%$

***Relation entre K_p et Coefficient de dissociation (α) :**

Soit la réaction de formation du dioxyde d'azote :



A t=0 1 mole 0 mole

A t= téq (1- α) mole (2 α) mole

La constante d'équilibre exprimée par la relation,

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

Qui peut être donnée en fonction du degré de dissociation (α) représentant la fraction du nombre de molécules dissociées. La fraction molaire ($x_i = \frac{n_i}{n}$) est le rapport entre le nombre de molécules du constituant i par rapport au nombre total de molécules présentes à l'équilibre ($n = 1 - \alpha + 2 \alpha = 1 + \alpha$).

Alors,

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad ; \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) P} \quad \text{Avec} \quad P_i = x_i \cdot P$$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

b) Degré d'avancement (ζ) :

Il est donné par l'expression : $\zeta = \frac{n_i - n_{i0}}{\gamma_i}$ (5.19)

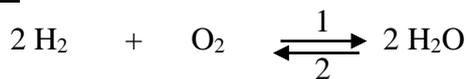
Avec :

n_{i0} : Nombre de mole initiale de la substance « i »

n_i : Nombre de mole initiale de la substance « i » dans l'état d'avancement considérée.

γ_i : Coefficient stœchiométrique de la substance « i » (négatif pour les réactifs, et positif pour les produits).

Exemple :



A t=0 2 mol 1 mol 0 mol

A t= t 1 mol 0.5 mol 1 mol

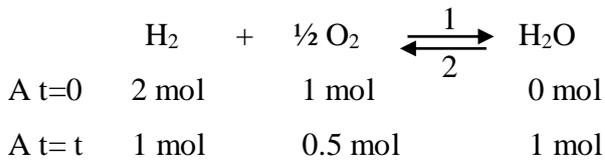
L'avancement de la réaction est :

*H₂ : $\zeta = \frac{1-2}{-2} = 0.5 \text{ mol}$

*O₂ : $\zeta = \frac{0.5-1}{-1} = 0.5 \text{ mol}$

$$*\text{H}_2\text{O}: \zeta = \frac{1-0}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

-Si on avait écrit :



L'avancement de la réaction est :

$$*\text{H}_2: \zeta = \frac{1-2}{-1} = 1 \text{ mol}$$

$$*\text{O}_2: \zeta = \frac{0.5-1}{-0.5} = 1 \text{ mol}$$

$$*\text{H}_2\text{O}: \zeta = \frac{1-0}{1} = 1 \text{ mol}$$

c) Variance d'un système en équilibre et règles des phases :

Définition :

La variance est le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour décrire quantitativement le système en équilibre.

Formule :

La variance est donnée par la relation : $V = n + \varphi - J$ (Loi de Gibbs) (5.20)

Avec :

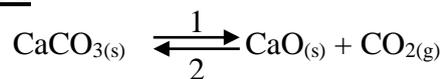
V : variance du système.

n : nombre de constituants indépendants (n = nombre de composés chimiques – nombre de relations entre eux).

φ : contribution de pression (P) et de température (T).

J : nombre de phase.

Exemple 1:



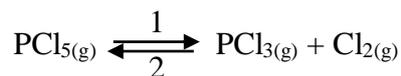
*Trois constituants ($\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$) ; et ; une réaction chimique, donc : $n = 3 - 1 = 2$ **n = 2**

*nombre de phases (2 solides + 1 gaz), donc : **J = 3**

* $\varphi = 2$ (P, T)

Donc la variance est : $V = 2 + 2 - 3 = 1$ **V = 1**

Exemple 2 :



*Trois constituants ($\text{PCl}_5, \text{PCl}_3, \text{Cl}_2$) ; et ; une réaction chimique, donc : $n = 3 - 1 = 2$ **n = 2**

*nombre de phases (3 gaz), donc : **J = 1**

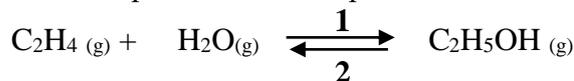
* $\varphi = 2$ (P, T)

Donc la variance est : $V = 2 + 2 - 1 = 3$ **V = 3**

Exercices corrigés :

Exercice 1 :

On considère la réaction qui conduit à l'équilibre :



- 1) Calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction à 298 K.
- 2) La réaction est-elle spontanée à 298 K.
- 3) Calculer la constante d'équilibre K_P à 298 K.
- 4) Calculer la constante d'équilibre à 573 K en admettant que ΔH° de la réaction est constante entre 298 et 573K.
- 5) Comment évolue cet équilibre si :
 - a) On augmente la température.
 - b) On augmente la pression totale .

Données:

Composé	$\Delta H^\circ_{\text{f}, 298\text{K}}$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ_{\text{f}, 298\text{K}}$ (KJ/mol)
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52.28	68.12
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.83	-228.59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	-235.08	-168.45

Exercice 2 :

I) On considère la réaction d'équilibre suivante :

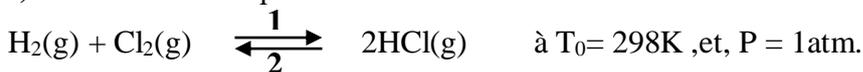


- 1) Cette réaction est-elle spontanée à 298 K.
- 2) En appliquant le principe de Le Chatelier, préciser dans quel sens se déplace l'équilibre si :
 - a) On augmente la température.
 - b) On diminue la pression totale .

II) A $T = 450^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{atm}$, la constante d'équilibre K_P est égale à 7.14 ; on mélange initialement 1mole de H_2O et 1mole de CO , donner la composition du mélange gazeux à l'équilibre à 450°C ?

Exercice 3 :

I) On considère l'équilibre suivant :

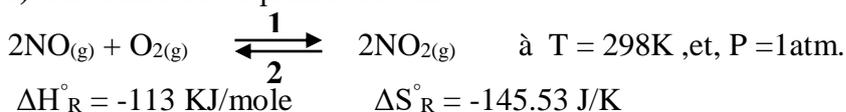


$$\Delta H^\circ_{\text{R}}(T_0) = -184.6 \text{ KJ} \quad \Delta S^\circ_{\text{R}}(T_0) = +20 \text{ J/K}$$

1. La réaction est elle spontanée à 298 K ? Justifier.
- II) On mélange initialement 1 mole de $\text{H}_2(\text{g})$ et 1 mole de $\text{Cl}_2(\text{g})$ sous $P = 1\text{atm}$. A l'équilibre le nombre de moles de HCl égale à 1.15 moles.
 1. Calculer la composition du mélange de chaque gaz à l'équilibre.
 2. Comment évolue l'équilibre si on augmente la température.

Exercice 4 :

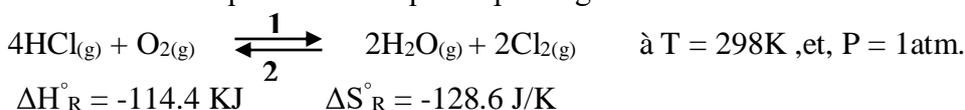
I) On considère l'équilibre suivant :



1. Calculer l'énergie libre de la réaction, conclure
2. On mélange initialement n moles de $\text{NO}_{(g)}$ et n' moles de $\text{O}_{2(g)}$, à l'équilibre on obtient 0.4 moles de NO et 0.6 moles de NO_2 et 0.7 moles de O_2 .
 - a. Quelles sont les compositions initiales, n et n' , des deux réactifs.
 - b. Dans quel sens se déplace cet équilibre si on augmente la pression P .

Exercice 5 :

On considère l'équilibre chimique en phase gazeuse suivant :



1. La réaction est elle spontanée à $T = 298\text{K}$?
2. On mélange, à $P = 1 \text{ atm}$, initialement 1 mole de HCl et 1 mole d' O_2 .
 - a. Calculer dans ces conditions la composition du mélange à l'équilibre sachant que la pression partielle de HCl à l'équilibre est égale à 0.11 atm.
 - b. Comment évolue l'équilibre si on augmente la concentration d' $\text{O}_{2(g)}$.

Exercice 6 :

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2), conduit à la formation du trioxyde de soufre (SO_3) selon la réaction suivante :



- 1) Calculer à $T_1 = 298 \text{ K}$, la variation d'enthalpie standard de la réaction ($\Delta H^\circ_{\text{R}}$), la variation d'entropie standard de la réaction ($\Delta S^\circ_{\text{R}}$) ainsi que la variation d'enthalpie libre standard de la réaction ($\Delta G^\circ_{\text{R}}$).
- 2) On élève la température jusqu'à $T_2 = 750 \text{ K}$. Calculer alors à T_2 l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{\text{R}}$ de la réaction d'oxydation de SO_2 .
- 3) Calculer la constante d'équilibre K_p à T_1 et T_2 .
- 4) Dans quel sens se déplace l'équilibre si :
 - a) On diminue la température.
 - b) On augmente la pression totale à volume non constant.
 - c) On ajoute du SO_2 .
 - d) On retire de l'oxygène O_2 . Justifier toutes vos réponses.

Données:

Composés	$\Delta H^\circ_{f, 298K}$ (KJ/mol)	$S^\circ_{f, 298K}$ (J/K.mol)	C_P (J/K.mol)
SO ₂ (gaz)	-296,8	248,0	47,8
O ₂ (gaz)	0	205,0	31,6
SO ₃ (gaz)	-395,7	256,4	65,3

Corrigés :

Exercice 1 :

1. Calcul de $\Delta G^\circ_{R, 298K}$:

$$\Delta G^\circ_{R, 298K} = \Delta G^\circ_{f, C_2H_5OH} - \Delta G^\circ_{f, C_2H_4} - \Delta G^\circ_{f, H_2O}$$

$$\Delta G^\circ_{R, 298K} = - \mathbf{7.98 \text{ KJ}}$$

2. $\Delta G^\circ_{R, 298K} < 0$, la réaction est spontanée à 298K.

3. Calcul de K_P à 25 °C :

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_R}{RT}\right)$$

$$K_P = \mathbf{25}$$

4. Calcul de K_P à 573K :

$$\text{On a : } \ln K_{P, T_2} = \ln K_{P, T_1} - \frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{f, C_2H_5OH} - \Delta H^\circ_{f, C_2H_4} - \Delta H^\circ_{f, H_2O}$$

$$\Delta H^\circ_R = - \mathbf{45.53 \text{ KJ}}$$

$$\ln K_{P, 573} = \ln K_{P, 298} + \frac{45530}{8.314} \left(\frac{1}{573.15} - \frac{1}{298.15}\right)$$

$$K_{P, 573} = \mathbf{3.75 \cdot 10^{-3}}$$

5.a. Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire, le sens de dissociation de C₂H₅OH (sens indirect)

5.b. Si on augmente la pression totale, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeux, c'est-à-dire, le sens de formation de C₂H₅OH (sens direct)

Exercice 2 :

I) 1. Calcul de $\Delta G^\circ_{R, 298K}$:

$$\Delta G^\circ_{R, 298K} = \Delta H^\circ_{R, 298K} - T \cdot \Delta S^\circ_{R, 298K}$$

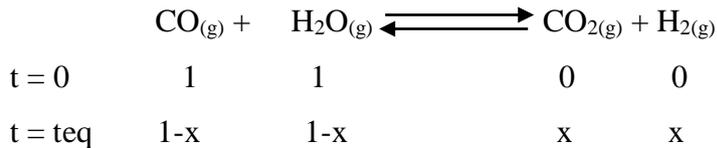
$$\Delta G^\circ_{R, 298K} = - \mathbf{30.96 \text{ KJ}}$$

$\Delta G^\circ_{R, 298K} < 0$, la réaction est spontanée à 298K.

2. a/ Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire, le sens 2.

2. b/ Si on augmente la pression totale, la pression n'a aucun effet, car $\Delta n_g = 0$.

II)



$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_t \cdot x_{\text{CO}_2} \cdot P_t \cdot x_{\text{H}_2}}{P_t \cdot x_{\text{CO}} \cdot P_t \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_P = \frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (1-x)} \rightarrow 7.14 = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \rightarrow x = \mathbf{0.728}$$

La composition à l'équilibre à 450°C :

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{0.272 \text{ moles}}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = \mathbf{0.728 \text{ moles}}$$

Exercice 3 :

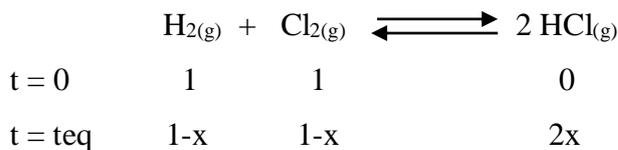
1. Calcul de $\Delta G_{R, 298K}^\circ$:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta G_{R, 298K}^\circ = \mathbf{-190.56 \text{ KJ}}$$

$\Delta G_{R, 298K}^\circ < 0$, la réaction est spontanée à 298K.

2. Calcul de la composition du mélange



A l'équilibre : $n_{\text{HCl}} = 2x = 1.15 \text{ moles} \rightarrow x = \mathbf{0.57}$

La composition du mélange :

$$n_{\text{Cl}_2} = 1 - x = \mathbf{0.425 \text{ mole}}$$

$$n_{\text{H}_2} = 1 - x = \mathbf{0.425 \text{ mole}}$$

$$n_{\text{HCl}} = 2x = \mathbf{1.15 \text{ mole}}$$

3. Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire, le sens 2.

Exercice 4 :

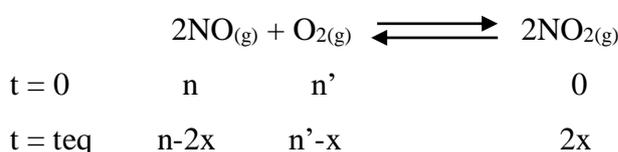
1. Calcul de $\Delta G_{R, 298K}^\circ$:

$$\Delta G_{R, 298K}^\circ = \Delta H_{R, 298K}^\circ - T \cdot \Delta S_{R, 298K}^\circ$$

$$\Delta G_{R, 298K}^\circ = \mathbf{-69.63 \text{ KJ}}$$

$\Delta G_{R, 298K}^\circ < 0$, la réaction est spontanée à 298K.

2. a. Calcul de la composition du mélange



A l'équilibre :

$$n_{\text{O}_2} = n' - x = \mathbf{0.7 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{NO}} = n - 2x = \mathbf{0.4 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{NO}_2} = 2x = \mathbf{0.6 \text{ mol}}$$

$$x = 0.3$$

$$n_{\text{NO}} = 0.4 \rightarrow n = 0.4 + 2x = \mathbf{1 \text{ mole}}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0.7 \rightarrow n' = \mathbf{1 \text{ mole}}$$

2.b. Si on augmente la pression, l'équilibre se déplace de façon à diminuer le nombre de moles gazeux ; c'est-à-dire, le sens 1.

Exercice 5 :

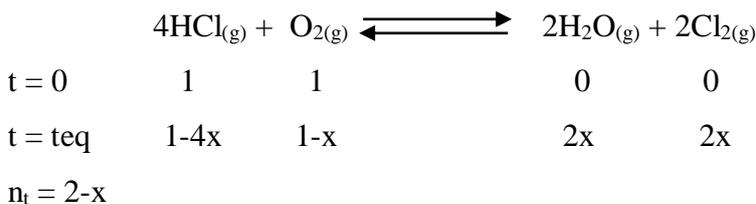
1. Calcul de $\Delta G^\circ_{\text{R}}$:

$$\Delta G^\circ_{\text{R},298\text{K}} = \Delta H^\circ_{\text{R},298\text{K}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{R},298\text{K}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{R},298\text{K}} = \mathbf{-76.07 \text{ KJ}}$$

$\Delta G^\circ_{\text{R},298\text{K}} < 0$, la réaction est spontanée à 298K.

2. a. Calcul de la composition du mélange :



$$P_{\text{HCl}} = x_{\text{HCl}} \cdot P_t = \left(\frac{n_{\text{HCl}}}{n_t} \right) \cdot P_t$$

$$P_{\text{HCl}} = \left(\frac{1-4x}{2-x} \right) = 0.11 \rightarrow x = \mathbf{0.2}$$

La composition du mélange est :

$$n_{\text{HCl}} = 1-4x = \mathbf{0.2 \text{ moles}}$$

$$n_{\text{O}_2} = 1-x = \mathbf{0.8 \text{ moles}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2x = \mathbf{0.4 \text{ moles}}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 2x = \mathbf{0.4 \text{ moles}}$$

2.b. Si on augmente la concentration d' $\text{O}_{2(\text{g})}$, l'équilibre se déplace de façon à diminuer le nombre de moles gazeux; c'est-à-dire, le sens 1.

Exercice 6 :

1.a. Calcul de $\Delta H^\circ_{\text{R},298}$:

D'après la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{f},298} (\text{SO}_3) - 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{f},298} (\text{SO}_2) - \Delta H^\circ_{\text{f},298} (\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R},298} = \mathbf{-197.8 \text{ KJ}}$$

b. Calcul de $\Delta S^\circ_{R,298}$:

$$\Delta S^\circ_{R,298} = 2.\Delta S^\circ_{f,298}(\text{SO}_3) - 2.\Delta S^\circ_{f,298}(\text{SO}_2) - \Delta S^\circ_{f,298}(\text{O}_2)$$

$$\Delta S^\circ_{R,298} = - \mathbf{188.2 \text{ J/K}}$$

c. Calcul de $\Delta G^\circ_{R,298}$:

$$\Delta G^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{R,298} - T.\Delta S^\circ_{R,298}$$

$$\Delta G^\circ_{R,298} = - \mathbf{141.71 \text{ KJ}}$$

2. Calcul de $\Delta G^\circ_{R,750}$:

*On calcul $\Delta H^\circ_{R,750}$

$$\Delta H^\circ_{R,750} = \Delta H^\circ_{R,298} + (2.C_{p,\text{SO}_3} - 2.C_{p,\text{SO}_2} - C_{p,\text{O}_2})(750 - 298)$$

$$\Delta H^\circ_{R,750} = - \mathbf{196.26 \text{ KJ}}$$

*On calcul $\Delta S^\circ_{R,750}$

$$\Delta S^\circ_{R,750} = \Delta S^\circ_{R,298} + (2.C_{p,\text{SO}_3} - 2.C_{p,\text{SO}_2} - C_{p,\text{O}_2}) \ln(750/298)$$

$$\Delta S^\circ_{R,750} = - \mathbf{185.06 \text{ J/K}}$$

*On calcul $\Delta G^\circ_{R,750}$:

$$\Delta G^\circ_{R,750} = \Delta H^\circ_{R,750} - T.\Delta S^\circ_{R,750}$$

$$\Delta G^\circ_{R,750} = - \mathbf{57.468 \text{ KJ}}$$

3. Calcul de $K_{P,298}$ et $K_{P,750}$:

$$K_{P,T} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{R,T}}{RT}\right)$$

$$K_{P,298} = \exp\left(\frac{141,71.10^3}{8,314*298}\right) = \mathbf{6,92.10^{24}}$$

$$K_{P,750} = \exp\left(\frac{57,468.10^3}{8,314*750}\right) = \mathbf{10059.389}$$

4. Effet de quelques facteurs d'équilibre :

a/ Si on diminue la température, l'équilibre se déplace dans le sens exothermique ($\Delta H^\circ_R < 0$) ; c'est-à-dire, le sens (1).

b/ Si on augmente la pression à volume constant, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeux; c'est-à-dire, le sens (1).

c/ Si on ajoute du SO_3 , l'équilibre se déplace dans le sens de sa disparition; c'est-à-dire, le sens (2).

d/ Si on retire de l' O_2 , l'équilibre se déplace dans le sens de sa production; c'est-à-dire, le sens (2).

CHAPITRE 6 :

INTRODUCTION A LA CINETIQUE CHIMIQUE

6.1. Introduction :

La thermodynamique chimique permet de prévoir l'évolution de la réaction chimique de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits), par contre la cinétique s'occupe du déroulement de cette réaction en fonction du temps (rapide ou lente). Le but de la cinétique chimique est donc l'étude des vitesses et des mécanismes.

6.2. Définitions :

6.2.1. Temps initial ou temps zéro, t_0 :

C'est le moment du départ (du démarrage) d'une réaction chimique.

6.2.2. Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$:

C'est le temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complétée.

6.2.3. Vitesse d'une réaction :

*** Définition :**

La vitesse d'une réaction est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif soit par rapport à l'apparition d'un produit. Elle s'exprime en unité de concentration par unité de temps ($\text{mol. l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ; elle est toujours positive.

-Variation de concentration du réactif est négative (le réactif disparaît).

-Variation de concentration du produit est positive (le produit apparaît).

*** Détermination de la vitesse d'une réaction :**

Soit la réaction suivante : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Les vitesses v_A , v_B , v_C et v_D sont différentes car a , b , c et d peuvent être différents.

$$v_A = - \frac{d[A]}{dt} ; v_B = - \frac{d[B]}{dt} ; v_C = + \frac{d[C]}{dt} ; v_D = + \frac{d[D]}{dt}$$

Soit v la vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

D'où :

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (6.1)$$

Exemple : $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$

$$v = - \frac{d[I_2]}{dt} = - \frac{d[H_2]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

6.2.4. Loi de vitesse :

La vitesse d'une réaction chimique est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs.

$$v_{\text{exp}} = k. [A]^{\alpha}. [B]^{\beta} \quad (6.2)$$

Avec :

k : étant la constante de vitesse de la réaction qui ne dépend pas des concentrations mais varie avec la température.

α , β : Ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs A et B, respectivement.

En posant : **$n = \alpha + \beta$** .

n : Ordre total ou global de la réaction.

6.3. Principaux facteurs influençant la vitesse de réaction (facteurs cinétiques) :

Les facteurs cinétiques sont des grandeurs physiques qui influent sur la vitesse d'une réaction.

Ces facteurs sont : la concentration des réactifs, la température du milieu réactionnel et les catalyseurs.

6.3.1. Influence de la concentration (Ordre d'une réaction) :

6.3.1.1. Système comportant un seul réactif :

a. Réaction d'ordre zéro ($n = 0$) :

Soit la réaction : $a. A \rightarrow b. B + c. C$

L'équation cinétique est : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha$

La vitesse possède un ordre α par rapport à A.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \rightarrow d[A] = -a.k.dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a.k \int_0^t dt$$

$$[A]_t - [A]_0 = -a.k.t \rightarrow [A]_t = -a.k.t + [A]_0 \quad (6.3)$$

Le graphe $[A]_t = f(t)$ est une droite de pente $(-a.k)$ et d'ordonnée à l'origine $[A]_0$ (Voir figure 6.1).

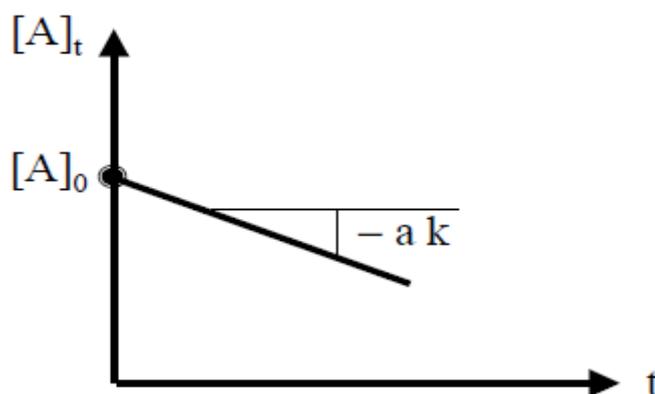


Figure 6.1. Représentation linéarisée de $[A]_t$ en fonction de t .

***Période ou temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :**

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$D'où : \frac{[A]_0}{2} = -a.k.t_{1/2} + [A]_0 \rightarrow a.k.t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2.a.k} \quad (6.4)$$

* $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre zéro dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

*Unité de k est : (concentration. temps⁻¹) mol. l⁻¹.s⁻¹

b. Réaction d'ordre un (n = 1) :

Soit la réaction : a. A → b. B + c. C

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -a \cdot k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$[\text{Ln } [A]]_{[A]_0}^{[A]} = -a \cdot k \cdot t \rightarrow \text{Ln } [A] - \text{Ln } [A]_0 = -a \cdot k \cdot t$$

$$\text{Ln } [A] = -a \cdot k \cdot t + \text{Ln } [A]_0 \quad (6.5)$$

Le graphe $\text{Ln } [A] = f(t)$ est une droite de pente $(-a \cdot k)$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } [A]_0$

(Voir figure 6.2).

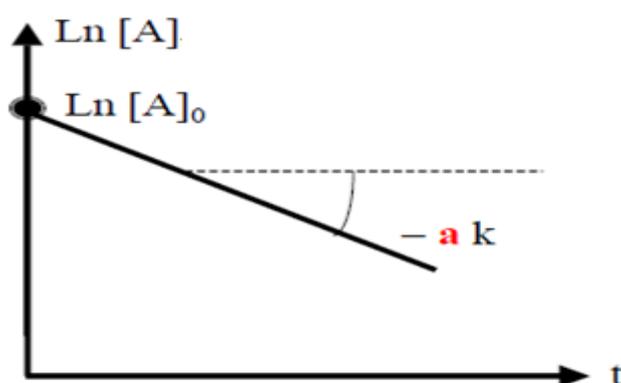


Figure 6.2. Représentation linéarisée de $\text{Ln}[A]_t$ en fonction de t .

***Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :**

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{D'où : } \text{Ln} \left(\frac{[A]_0}{2} \right) = -a \cdot k \cdot t_{\frac{1}{2}} + \text{Ln}[A]_0 \rightarrow \text{Ln} \left(\frac{[A]_0}{2} \right) - \text{Ln}[A]_0 = -a \cdot k \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Ln} \left(\frac{1}{2} \right) = -a \cdot k \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{a \cdot k} \quad (6.6)$$

* $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$.

*Unité de k est : (temps⁻¹) s⁻¹

c. Réaction d'ordre deux (n = 2) :

Soit la réaction : a. A → c. C

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -a \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -a \cdot k \cdot t \rightarrow \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -a \cdot k \cdot t$$

$$\frac{1}{[A]_t} = a \cdot k \cdot t + \frac{1}{[A]_0} \quad (6.7)$$

Le graphe $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ est une droite de pente ($a \cdot k$) et d'ordonnée à l'origine ($\frac{1}{[A]_0}$) (Voir figure 6.3).

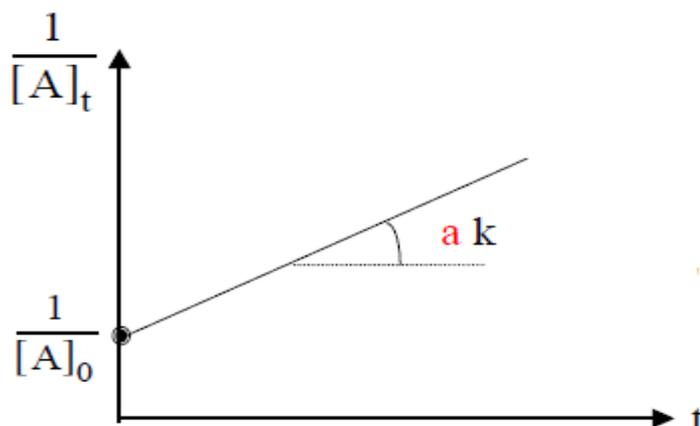


Figure 6.3. Représentation linéarisée de $1/[A]_t$ en fonction de t .

***Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$):**

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{D'où : } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = a \cdot k \cdot t_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0} \rightarrow \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = a \cdot k \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = a \cdot k \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k \cdot [A]_0} \tag{6.8}$$

* $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 2 dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

*Unité de k est : (concentration⁻¹ · temps⁻¹) l/mol.s

6.3.1.2. Système comportant deux réactifs :

Cas : $[A]_t = [B]_t$; ($\alpha = 1$; $\beta = 1$)



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad [B]_0 \quad 0$$

$$t \quad [A]_t \quad [B]_t \quad \zeta \quad [A]_t = [A]_0 - \zeta$$

Puisque 1 mole de A réagit avec 1 mole de B ; et ; $[A]_0 = [B]_0 \rightarrow [A]_t = [B]_t$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]_t^1 \cdot [B]_t^1 = k \cdot [A]^2$$

$$\text{Après intégration : } \frac{1}{[A]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0} \tag{6.9}$$

***Loi de vitesse en fonction des pressions partielles :**

La vitesse peut aussi être exprimée en fonction des pressions partielles



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = k \cdot (P_A)^\alpha \tag{6.10}$$

***Réaction d'ordre nul ($\alpha = 0$) :**

$$-\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = k \cdot (P_A)^0 = k$$

$$(P_A)_t - (P_A)_0 = -a \cdot k \cdot t \quad (6.11)$$

k en pression. temps⁻¹

***Réaction d'ordre un ($\alpha = 1$) :**

$$\frac{dP_A}{P_A} = -a k dt$$

$$\text{Ln } (P_A)_t = -a \cdot k \cdot t + \text{Ln } (P_A)_0 \quad (6.12)$$

k en temps⁻¹

***Réaction d'ordre deux ($\alpha = 2$) :**

$$\frac{1}{(P_A)_t} = a \cdot k \cdot t + \frac{1}{(P_A)_0} \quad (6.13)$$

k en pression⁻¹. temps⁻¹

6.3.2. Influence de la température :

La température a une influence sur la vitesse de la réaction, cette variation est donnée par la loi d'Arrhenius. La forme différentielle de l'équation d'ARRHÉNIUS est :

$$\frac{d \text{Ln} K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6.14)$$

L'intégration de cette équation donne la forme intégrale de la loi empirique d'ARRHÉNIUS : $K = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ (6.15)

Avec :

K : constante de vitesse ; *elle augmente quand la température T croît.*

A : facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (il est indépendant de la température et a les mêmes unités de k).

E_a : Energie d'activation (J. mol⁻¹). C'est une grandeur toujours positive.

*L'intégration de l'équation d'ARRHÉNIUS donne : $\text{Ln } k = \text{Ln } A_0 - \frac{E_a}{RT}$ (6.16)

Le graphe $\text{Ln } k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } A_0$ (Voir figure 6.4).

*à T₁ : $\text{Ln } k_1 = \text{Ln } A_0 - \frac{E_a}{RT_1}$ (1)

à T₂ : $\text{Ln } k_2 = \text{Ln } A_0 - \frac{E_a}{RT_2}$ (2)

(2) - (1) → $\text{Ln} \left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ (6.17)

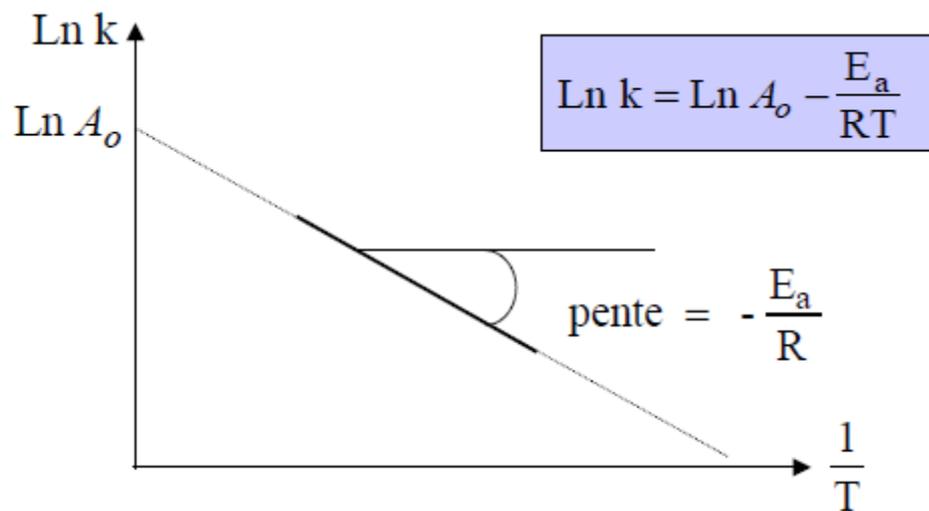


Figure 6.4. Représentation linéarisée de LnK en fonction de 1/T.

***Energie d'activation :**

L'énergie d'activation (E_a) représente l'énergie nécessaire que les réactifs doivent posséder pour donner les produits. Autrement dit, (E_a) est la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits. Une représentation graphique de l'énergie d'activation est donnée par la Figure 6.5.

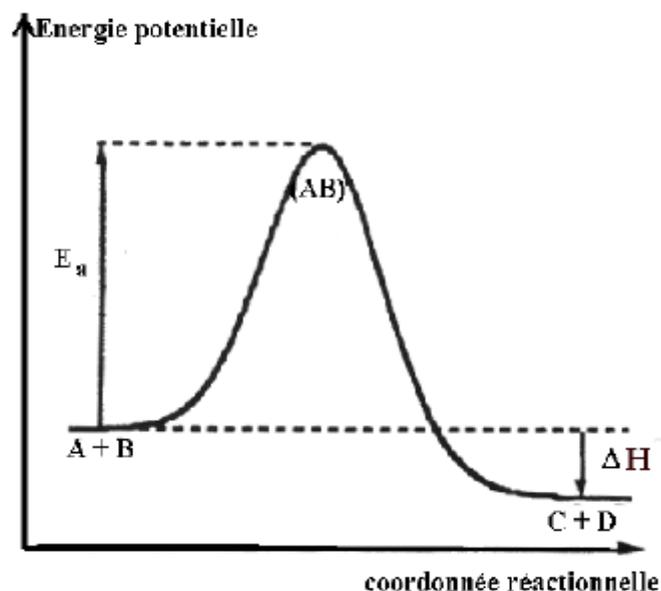


Figure 6.5. Représentation graphique de l'énergie d'activation.

***Interprétation physique de la loi d'Arrhenius :**

Pour les réactions bimoléculaires, la réaction entre A et B nécessite une collision entre une molécule A et une molécule B. A l'issue d'une collision, l'énergie cinétique des molécules est partiellement transformée en énergie interne du complexe formé lors de la rencontre. Seuls les complexes qui auront emmagasiné une énergie supérieure à l'énergie d'activation E_a pourront réagir.

6.3.3. Influence du catalyseur :

Un catalyseur est une substance chimique qui agit sur les réactifs d'une réaction sans affecter les produits résultants. Le rôle du catalyseur est l'abaissement de l'énergie d'activation et par conséquent l'augmentation de la vitesse de la réaction.

$A + B + \text{catalyseur} \rightarrow C + D + \text{catalyseur}$. On distingue trois types de catalyse :

6.3.3.1. Catalyse homogène :

Le catalyseur et les réactifs sont donc de la même phase. Le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant).

6.3.3.2. Catalyse hétérogène :

Les réactifs et le catalyseur ne sont pas de la même phase. Le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse.

6.3.3.3. Catalyse enzymatique :

La catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une macromolécule d'origine biologique : une enzyme. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés.

6.4. Loi de vitesse pour une réaction équilibrée :

Dans le cas d'une réaction incomplète, la réaction directe (sens 1) est limitée par la réaction inverse (sens 2). Au bout d'un certain temps, il s'établit un équilibre chimique. Considérons l'équilibre :

$A \xrightleftharpoons[2]{1} B$ où la réaction directe (1) et la réaction inverse (2) sont du premier ordre. On peut dresser le bilan de matière suivant :

Instant	$A \xrightleftharpoons[2]{1} B$	
t = 0	$[A]_0 = a$	$[B]_0 = 0$
t	$[A] = a - x$	$[B] = x$
t _{équilibre}	$[A]_{\text{éq}} = a - x_{\text{éq}}$	$[B]_{\text{éq}} = x_{\text{éq}}$

On définit :

• $v_1 = k_1[A]$: vitesse de la réaction directe (sens 1).

• $v_2 = k_2[B]$: vitesse de la réaction inverse (sens 2).

La vitesse globale de la réaction s'écrit : $v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$, soit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B], \text{ ou bien } \frac{dx}{dt} = K_1[a - x] - K_2[x] \dots \dots \dots (1)$$

A l'équilibre la vitesse globale s'annule on peut écrire : $v = v_1 - v_2 = k_{\text{éq}}[A] - k_{\text{éq}}[B] = 0$,

$$\text{soit: } k_1[a - x_{\text{éq}}] - k_2[x_{\text{éq}}] = 0 \dots \dots \dots (2)$$

$$(1) - (2) \text{ donne: } \frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(x_{\text{éq}} - x)$$

$$\text{On pose : } y = x_{\text{éq}} - x, \text{ on obtient : } \frac{dy}{dt} = -(K_1 + K_2)y \dots\dots\dots(3)$$

Cette équation différentielle obtenue pour une réaction équilibrée peut être traitée analytiquement comme une réaction d'ordre 1. L'intégration de l'équation (3) entre l'instant $t=0$ et t quelconque donne :

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{y} = - \int_0^t (k_1 + k_2) \cdot dt \rightarrow \text{Ln} \left(\frac{y}{y_0} \right) = -(k_1 + k_2) \cdot t$$

$$\text{Ln} \left(\frac{x_{\text{éq}} - x}{x_{\text{éq}}} \right) = -(k_1 + k_2) \cdot t \tag{6.18}$$

Cette équation est analogue à celle trouvée pour une réaction complète d'ordre 1 :

$\text{Ln} \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = \text{Ln} \left(\frac{a-x}{a} \right) = -K \cdot t$; la somme (k_1+k_2) joue le rôle de la constante k et $x_{\text{éq}}$ le rôle de la concentration initiale a .

6.5. Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction :

6.5.1. Méthode intégrale :

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Si : $[A] = f(t)$ ou $\text{Ln}[A] = f(t)$ ou $\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite, alors l'ordre global de la réaction est respectivement 0, 1 ou 2.

6.5.2. Méthode différentielle :

Si la réaction admet un ordre : $v = k \cdot [A]^\alpha$

$$\text{Soit : } \text{Ln}v = \text{Ln}k + \alpha \cdot \text{Ln}[A] \tag{6.19}$$

La courbe représentant $\text{Ln}v$ en fonction de $\text{Ln}[A]$ est une droite de pente α .

6.5.3. Méthode du temps de demi-réaction :

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

$t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$	ordre = 0	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot a \cdot k}$
$t_{1/2}$ est indépendant de la concentration	ordre = 1	$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{a \cdot k}$
$t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$	ordre = 2	$t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k \cdot [A]_0}$

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

Exemple :



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

1. Que peut-on conclure ?

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

2. Que peut-on conclure ?

3. Donner l'ordre global de la réaction.

Corrigé :

La vitesse s'exprime : $v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^\alpha \cdot [\text{Sn}^{2+}]^\beta$.

1. $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{Sn}^{2+}]_0$ car $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mol/L}$ et $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Dégénérescence de l'ordre en $\text{Fe}^{3+} \rightarrow v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Sn}^{2+}]^\beta$.

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

2. $[\text{Sn}^{2+}]_0 \gg [\text{Fe}^{3+}]_0$

Dégénérescence de l'ordre en $\text{Sn}^{2+} \rightarrow v = k_{\text{app}}' \cdot [\text{Fe}^{3+}]^\alpha$.

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

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

6.5.4. Méthode de la vitesse initiale :

2 vitesses initiales sont mesurées pour 2 concentrations initiales en A :

vitesse initiale = $v_{01} = k \cdot [\text{A}]_{01}^\alpha \cdot [\text{B}]_0^\beta$.

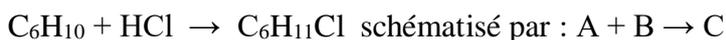
$v_{02} = k \cdot [\text{A}]_{02}^\alpha \cdot [\text{B}]_0^\beta$.

$$\frac{v_{02}}{v_{01}} = \frac{[\text{A}]_{02}^\alpha}{[\text{A}]_{01}^\alpha} \rightarrow \text{Ln} \left(\frac{v_{02}}{v_{01}} \right) = \alpha \cdot \text{Ln} \left(\frac{[\text{A}]_{02}}{[\text{A}]_{01}} \right)$$

$$\alpha = \frac{\text{Ln} \left(\frac{v_{02}}{v_{01}} \right)}{\text{Ln} \left(\frac{[\text{A}]_{02}}{[\text{A}]_{01}} \right)}$$

Exemple :

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expérience à 25 °C, où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[\text{A}]_0$ en cyclohexène et $[\text{B}]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

expérience	1	2	3	4
[A] ₀ (mol/L)	0.470	0.470	0.470	0.313
[B] ₀ (mol/L)	0.235	0.328	0.448	0.448
v ₀ (mol/L.s)	15.7 10 ⁻⁹	30.6 10 ⁻⁹	57.1 10 ⁻⁹	38 10 ⁻⁹

1. On désigne respectivement par α et β les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de α et β .

2. Déterminer α .

3. Déterminer β , puis l'ordre global de la réaction.

4. Calculer la constante de vitesse de la réaction.

Corrigé :

1. la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de α et β est :

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta, \text{ d'où : } \text{Ln} v = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln} [A] + \beta \text{Ln} [B]$$

2. **Expérience 3 et 4 :** [B]₀ constant

$$\text{Ln} v_{03} = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln} [A]_{03} + \beta \text{Ln} [B]_0$$

$$\text{Ln} v_{04} = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln} [A]_{03} + \beta \text{Ln} [B]_0$$

$$\text{D'où : } \text{Ln} \left(\frac{v_{03}}{v_{04}} \right) = \alpha \cdot \text{Ln} \left(\frac{[A]_{03}}{[A]_{04}} \right), \text{ d'où : } \alpha = 1$$

3. **Expérience 1 et 2 :** [A]₀ constant

$$\text{Ln} v_{01} = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln} [A]_0 + \beta \text{Ln} [B]_{01}$$

$$\text{Ln} v_{02} = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln} [A]_0 + \beta \text{Ln} [B]_{02}$$

$$\text{D'où : } \text{Ln} \left(\frac{v_{01}}{v_{02}} \right) = \beta \cdot \text{Ln} \left(\frac{[B]_{01}}{[B]_{02}} \right), \text{ d'où : } \beta = 2$$

L'ordre global est : $n = \alpha + \beta = 3$ $n = 3$

$$4. k = \frac{v_{01}}{[A]_{01}^\alpha [B]_{01}^\beta} = 6.05 \cdot 10^{-7} \frac{\text{L}}{\text{mol.s}}$$

6.5.5. Méthode des réactifs en excès (dégénérescence de l'ordre) :

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Si le mélange initial comporte un excès du réactif A par rapport au réactif B, B est le réactif limitant. Donc : $[A] \approx [A]_0$.

Ce qui donne : $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = k \cdot [A]_0^\alpha \cdot [B]^\beta = k_{\text{app}} \cdot [B]^\beta$ avec : $k \cdot [A]_0^\alpha = k_{\text{app}}$

Soit : $\text{Ln} v = \text{Ln} k_{\text{app}} + \beta \text{Ln} [B]$

L'ordre partiel β par rapport à B est l'ordre global apparent de la réaction. Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible de déterminer l'ordre partiel par rapport à ce seul réactif limitant.

Exercices corrigés :

Exercice 1 :

Soit la réaction suivante :



On obtient les résultats expérimentaux suivants :

T(°C)	0	6	12	18	24	30
K (mol/l.s)	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$11.8 \cdot 10^{-5}$	$24.5 \cdot 10^{-5}$	$48.8 \cdot 10^{-5}$	$100 \cdot 10^{-5}$	$208 \cdot 10^{-5}$

- 1) Quel est l'ordre de la réaction ?
- 2) La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhenius ?
- 3) Donner la valeur de l'énergie d'activation, sachant que la constante $R = 2 \text{ cal/K.mol}$

Exercice 2:

On considère la réaction élémentaire d'ordre globale 1 suivante :



Traduisant la transformation de l'oxyhémoglobine. On constate qu'au bout de $9 \cdot 10^{-3}$ seconde, 30% de l'oxyhémoglobine ont disparu.

- 1) Déterminer la constante de vitesse K de cette réaction et le temps de demi réaction $t_{1/2}$.
- 2) Calculer le pourcentage de l'oxyhémoglobine restant au bout de $20 \cdot 10^{-3}$ seconde.

Exercice 3:

On étudie à 20°C la réaction de saponification de formiate d'éthyle par la soude :



Les concentrations initiales de la soude et de l'ester sont :

$$[\text{HCOOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol/l}$$

Le tableau suivant donne les concentrations de l'ester en fonction du temps.

$[\text{HCOOC}_2\text{H}_5] \text{ mol/l}$	0.01	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$6.83 \cdot 10^{-3}$	$6.34 \cdot 10^{-3}$	$5.89 \cdot 10^{-3}$
t(s)	0	180	240	300	360

- 1) Montrer à partir des données numériques ci-dessus que la réaction est d'ordre globale 2.
- 2) Calculer :
 - La constante de vitesse de la réaction K.
 - La période $t_{1/2}$.
 - Le temps nécessaire pour la disparition de 99% d'ester.

Exercice 4:

La réaction d'équation : $3 \text{BrO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{BrO}^-_{3(\text{aq})} + 2 \text{Br}^-_{(\text{aq})}$ a une constante de vitesse égale à $5.61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C . On suppose que cette réaction admet un ordre.

- 1) Quel est l'ordre de la réaction par rapport à l'ion hypobromite BrO^- ?

2) On part d'une solution contenant les ions BrO^- à la concentration $5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

-Calculer le temps de demi-réaction.

-Déterminer la composition de la solution à $t = 3 \text{ min}$.

-A quel temps 75% des ions hypobromite auront-ils été consommés ?

Exercice 5:

1) Dans une première expérience on réalise dans les conditions appropriées, une étude cinétique de la réaction (1) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



La réaction a pour constante de vitesse $K_1 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A l'instant $t_1 = 10^3 \text{ s}$ la concentration en ion CrO_2^{2+} est : $[\text{CrO}_2^{2+}]_{t_1} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$.

-Quel est l'ordre de cette réaction ?

-Calculer la concentration initiale en CrO_2^{2+} ?

-Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en secondes pour la réaction (1).

2) Dans une deuxième expérience on effectue dans les conditions appropriées, l'étude cinétique de la réaction (2) suivante (solvant H_2O ; $T = 298 \text{ K}$) :



Les conditions initiales sont : $[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$.

La réaction, a pour constante de vitesse $K_2 = 1.6 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

-Déterminer l'ordre global de cette réaction, ainsi que son temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en secondes.

3) En supposant que les ordres partiels en Cr^{2+} et O_2 sont identique pour la réaction (2),

déterminer la constante d'équilibre $K_3 = \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{Cr}^{2+}][\text{O}_2]}$ de la réaction (3) suivante :



Corrigés:

Exercice 1 :

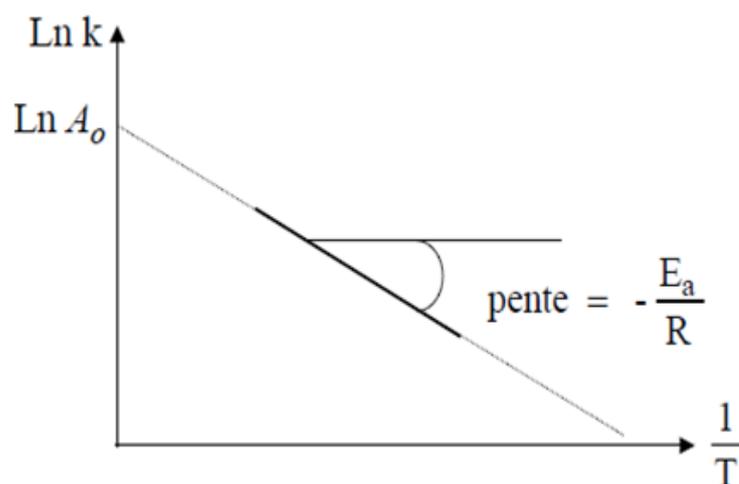
1/ L'ordre de la réaction est zéro, car l'unité de **K** est **mol/L.s**

2/ Loi d'Arrhenius :

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

On trace : $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite décroissante, la réaction obéit à la loi d'Arrhénius.



3/ Calcul de E_a :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{Ln} K_2 - \operatorname{Ln} K_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\operatorname{Ln} (100 \cdot 10^{-5}) - \operatorname{Ln} (24,5 \cdot 10^{-5})}{\frac{1}{24+273} - \frac{1}{12+273}} = -9975,17$$

$$\text{Donc : } E_a = -2 (-9975,17) = 19950 \text{ cal/mol} = 19,95 \text{ Kcal/mol}$$

Exercice 2 :

La réaction est d'ordre (1), donc : $\operatorname{Ln} [\text{HbO}_2] = -K \cdot t + \operatorname{Ln} [\text{HbO}_2]_0$

1. a. Calcul de K :

$$K \cdot t = \operatorname{Ln} [\text{HbO}_2]_0 - \operatorname{Ln} [\text{HbO}_2] \rightarrow K = \frac{1}{t} \operatorname{Ln} \frac{[\text{HbO}_2]_0}{[\text{HbO}_2]}$$

$$\text{à : } t = 9 \cdot 10^{-3} \text{ s} \rightarrow [\text{HbO}_2] = 70\% [\text{HbO}_2]_0 = 0,7 [\text{HbO}_2]_0$$

$$\text{D'où : } K = \frac{1}{t} \operatorname{Ln} \frac{[\text{HbO}_2]_0}{0,7[\text{HbO}_2]_0} = \frac{1}{9 \cdot 10^{-3}} \operatorname{Ln} \frac{1}{0,7} = 39,63 \text{ s}^{-1}$$

1. b. Calcul de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\operatorname{Ln} 2}{K} = \frac{\operatorname{Ln} 2}{39,63} = 0,0175 \text{ s}$$

2. Calcul de x :

$$t = 20 \cdot 10^{-3} \text{ s} \rightarrow [\text{HbO}_2] = x \cdot [\text{HbO}_2]_0$$

$$K \cdot t = \operatorname{Ln} \frac{[\text{HbO}_2]_0}{[\text{HbO}_2]} \rightarrow K \cdot t = \operatorname{Ln} \frac{[\text{HbO}_2]_0}{x[\text{HbO}_2]_0} = \operatorname{Ln} \frac{1}{x} = -\operatorname{Ln} x$$

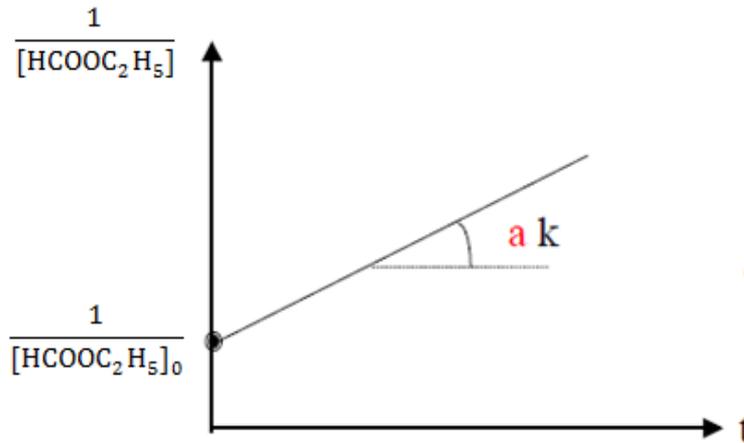
$$\operatorname{Ln} x = -K \cdot t \rightarrow x = \exp(-K \cdot t)$$

$$\text{D'où : } x = \exp(-39,63 \cdot 20 \cdot 10^{-3}) = 0,45 = 45\%$$

Exercice 3 :

1/ Ordre de la réaction :

$$\frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]} = f(t) \text{ est une droite, donc, } \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]} = K \cdot t + \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0}$$



2. Calcul de K :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_2} - \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\frac{1}{6,34 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{7,4 \cdot 10^{-3}}}{300 - 180} = 0,19 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

3. Calcul de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K \cdot [\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} = \frac{1}{0,19 \cdot 0,01} = 526,31 \text{ s}$$

4. Calcul de t :

$$[\text{A}] = 1\%. [\text{A}]_0 \rightarrow [\text{HCOOC}_2\text{H}_5] = 0,01 \cdot [\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0$$

$$\frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]} = K \cdot t + \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} \rightarrow t = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]} - \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} \right)$$

$$t = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{0,01 \cdot [\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} - \frac{1}{[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} \right)$$

$$t = \frac{1}{K} \left(\frac{1 - 0,01}{0,01 \cdot [\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} \right) = \frac{1}{K} \left(\frac{0,99}{0,01 \cdot [\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0} \right)$$

$$t = \frac{1}{0,19} \left(\frac{0,99}{0,01 \cdot 0,01} \right) = 49500 \text{ s}$$

Exercice 4 :

1/ La constante de vitesse (K) s'exprime en : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; donc la réaction est d'ordre 2 par rapport à BrO^-

2. a. Calcul de $t_{1/2}$:

$$V = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{BrO}^-]}{dt} = K \cdot [\text{BrO}^-]^2 \rightarrow \frac{d[\text{BrO}^-]}{[\text{BrO}^-]^2} = -3 \cdot K \cdot dt$$

$$\int_{[\text{BrO}^-]_0}^{[\text{BrO}^-]} \frac{d[\text{BrO}^-]}{[\text{BrO}^-]^2} = -3 \cdot K \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{[\text{BrO}^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot K \cdot t$$

$$\text{à } t = t_{1/2} \rightarrow [\text{BrO}^-] = \frac{[\text{BrO}^-]_0}{2}$$

$$\text{Donc : } \frac{2}{[\text{BrO}^-]_0} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot K \cdot t_{1/2} \rightarrow \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot K \cdot t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{3 \cdot K \cdot [\text{BrO}^-]_0}$$

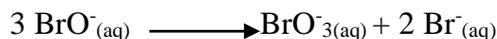
$$t_{1/2} = \frac{1}{3 \cdot 5,61 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 118,8 \text{ s}$$

b. Composition de la solution :

$$\frac{1}{[\text{BrO}^-]} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot K \cdot t \rightarrow \frac{1}{[\text{BrO}^-]} = 3 \cdot K \cdot t + \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{BrO}^-]} = 3 \cdot 5,61 \cdot 10^{-2} \cdot 180 + \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}} \rightarrow [\text{BrO}^-] = 0,02 \text{ mol/l}$$

On a :



$$t = 0 \quad [\text{BrO}^-]_0 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$t = t \quad [\text{BrO}^-]_0 - 3x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$\text{BrO}^- = [\text{BrO}^-]_0 - 3x = 0,02 \rightarrow 3x = [\text{BrO}^-]_0 - 0,02 \rightarrow x = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

D'où :

$$\text{BrO}_3^- = x = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$\text{Br}^- = 2x = 0,02 \text{ mol/L}$$

c/ Calcul de : t :

$$[\text{BrO}^-] = 25\% [\text{BrO}^-]_0 = 0,25 [\text{BrO}^-]_0$$

$$\frac{1}{0,25 \cdot [\text{BrO}^-]_0} - \frac{1}{[\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot K \cdot t \rightarrow \frac{0,75}{0,25 \cdot [\text{BrO}^-]_0} = 3 \cdot K \cdot t \rightarrow t = \frac{0,75}{3 \cdot K \cdot 0,25 \cdot [\text{BrO}^-]_0}$$

$$t = \frac{0,75}{3 \cdot 5,61 \cdot 10^{-2} \cdot 0,25 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 356,5 \text{ s}$$

Exercice 5 :

1/ L'unité de K_1 (s^{-1}) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 1.

2/ Calcul de $[\text{CrO}_2^{2+}]_0$:

$$V_1 = - \frac{d[\text{CrO}_2^{2+}]}{dt} = K_1 \cdot [\text{CrO}_2^{2+}] \rightarrow \int_{[\text{CrO}_2^{2+}]_0}^{[\text{CrO}_2^{2+}]_t} \frac{d[\text{CrO}_2^{2+}]}{[\text{CrO}_2^{2+}]} = -K_1 \int_0^t dt$$

$$\text{Ln} \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]_t}{[\text{CrO}_2^{2+}]_0} = -K_1 \cdot t \rightarrow \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]_t}{[\text{CrO}_2^{2+}]_0} = e^{-K_1 \cdot t} \rightarrow \frac{[\text{CrO}_2^{2+}]_t}{e^{-K_1 \cdot t}} = [\text{CrO}_2^{2+}]_0$$

$$[\text{CrO}_2^{2+}]_0 = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{e^{-2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3}} = 1,926 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3/ Calcul de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{K_1} = \frac{\text{Ln}2}{1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}} = 2773 \text{ s}$$

4.a/ L'unité de K_2 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) nous permet d'affirmer que la réaction est d'ordre 2.

4.b/ Calcul de $t_{1/2}$:

Les réactifs sont initialement en proportions stœchiométriques :

$$[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{O}_2]_0, \text{ ils le sont donc à chaque instant : quelque soit } t : [\text{Cr}^{2+}] = [\text{O}_2]$$

La réaction suit une cinétique d'ordre 2, la vitesse de la réaction est :

$$V_2 = - \frac{d[\text{Cr}^{2+}]}{dt} = K_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}]^p [\text{O}_2]^q = K_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}]^{p+q} = K_2 \cdot [\text{Cr}^{2+}]^2$$

$$\int_{[Cr^{2+}]_0}^{[Cr^{2+}]_t} \frac{d[Cr^{2+}]}{[Cr^{2+}]^2} = -K_2 \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{[Cr^{2+}]_t} - \frac{1}{[Cr^{2+}]_0} = K_2 \cdot t$$

$$\text{à } t = t_{1/2} \rightarrow [Cr^{2+}] = \frac{[Cr^{2+}]_0}{2}$$

$$\text{D'où : } \frac{2}{[Cr^{2+}]_0} - \frac{1}{[Cr^{2+}]_0} = K_2 \cdot t \rightarrow \frac{1}{[Cr^{2+}]_0} = K_2 \cdot t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K_2 \cdot [Cr^{2+}]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-8} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4}} = 0,416 \cdot 10^{-4} \text{ s}$$

5/ La réaction (3) résulte des deux réactions (1) et (2) et faisant en sens inverses. C'est un équilibre lorsque les deux réactions ont la même vitesse.

$$V_1 = K_1 \cdot [CrO_2^{2+}] ; V_2 = K_2 \cdot [Cr^{2+}][O_2]$$

$$V_1 = V_2 \rightarrow K_1 \cdot [CrO_2^{2+}] = K_2 \cdot [Cr^{2+}][O_2]$$

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[CrO_2^{2+}]}{[Cr^{2+}][O_2]} = 0,64 \cdot 10^{12} \text{ L/mol}$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Amiot ; « Thermodynamique », Université Laval, Québec, Canada, 2006.
- [2] B. Fosset ; « Chimie, Tout-En-Un • PSI-PSI*, Cours et exercices corrigés », Dunod, Paris, 2008.
- [3] G. Faverjon ; « Les nouveaux précis Bréal, Thermodynamique MPSI », 2003.
- [4] R. Ouargli-Saker ; « Cours de thermodynamique » ; Université Mohamed Boudiaf-Oran, 2015-2016.
- [5] H. Maghat ; « Thermochimie/Equilibres chimiques », Université Moulay Ismail-Meknès, 2017-2018.
- [6] L. Menguy ; « Chapitre 4 : Le deuxième principe de la thermodynamique » ; Lycée Montesquieu Le Mans, 2004.
- [7] A. Aamouche ; « Chapitre IV: Le deuxième principe de la thermodynamique » ; Université Cadi Ayyad- Marrakech, 2017.
- [8] S. Nouri ; «Thermodynamique - Résumé de cours et exercices corrigés » ; Université Houari Boumediene-Alger, 2019-2020.
- [9] M. A. Oturan, M. Robert ; « Thermodynamique chimique »; Presses universitaires de Grenoble, 1997.
- [10] C. Vanhaverbeke ; « Chapitre 1 : Cinétique chimique » ; Université Joseph Fourier de Grenoble, 2011-2012.
- [11] J. Delaire ; « Cinétique chimique-Résumé de cours » ; Licence ϕ TEM, 2003-2004.