

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de La Recherche
Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef
Faculté de Technologie
Département de Sciences et Technologie



Niveau: Première Année Licence-ST

Polycopié de:

Thermodynamique:

Cours & Exercices corrigés

Proposé par: Dr. OUAGUED Malika

Année Universitaire : 2024/2025

Avant-propos

Ce cours présente les bases de la thermodynamique correspondant à un niveau scientifique de première année des filières scientifiques et techniques des universités et écoles d'ingénieurs. Il répond au programme officiel du module « Thermodynamique » enseigné en première année LMD des filières Sciences et technologie (ST) et Sciences de la matière (SM). Il comporte six chapitres. Le premier chapitre comporte des rappels de thermodynamique et des notions générales sur les gaz parfaits, qui sont essentiels à la compréhension des chapitres suivants. Le deuxième et le troisième chapitre détaillent le premier principe de la thermodynamique et son application aux gaz parfaits et aux réactions chimiques. Les chapitres quatre et cinq développent le deuxième et le troisième principe de la thermodynamique pour les systèmes fermés et les corps purs. Le dernier chapitre aborde les notions de l'énergie libre et l'enthalpie libre, qui traite l'évolution des équilibres chimiques. Les chapitres sont présentés de façon simplifiée et accompagnés par des exemples et des exercices corrigés donnés à la fin de chaque chapitre, afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler le contenu.

Ce polycopié est le fruit de plusieurs années d'expérience pédagogique et qui résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

Je souhaite remercier mes collègues (enseignants de chimie) du département ST, avec qui j'ai travaillé des années à la recherche d'une exigeante qualité. Il me faut aussi remercier tous mes étudiants, lesquels il m'a été donné de travailler, en Cours, en Travaux Dirigés. J'espère que l'expérience acquise auprès d'eux, m'aura permis d'apporter à leurs camarades d'aujourd'hui et de demain un outil de travail utile, répondant à leurs attentes.

Table des matières

Chapitre I. Généralités sur la Thermodynamique

I.1. Fonction d'état	02
I.1.1. Définition d'une fonction d'état	02
I.1.2. Propriétés fondamentales des fonctions d'état	02
I.2. Définition d'un système thermodynamique	03
I.3. Description d'un système thermodynamique	05
I.3.1. Variables d'état	05
I.3.2. Equation d'état d'un système	06
I.3.3. Fonction d'état d'un système	06
I.4. Notion d'équilibre d'un système	06
I.4.1. Equilibre thermique - Principe Zéro de la thermodynamique	06
I.4.2. Equilibre mécanique	07
I.4.3. Equilibre chimique	07
I.4.4. Equilibre thermodynamique	07
I.5. Types de transformations d'état d'un système	07
I.5.1. Transformations de gaz parfait	07
I.5.2. Transformations physiques ou de changement d'état	09
I.5.3. Transformations chimiques	09
I.6. Les lois des gaz parfaits	10
I.6.1. Définition d'un gaz parfait	10
I.6.2. Equation d'état d'un gaz parfait	10
I.6.3. Mélange de gaz parfaits - Loi de Dalton	12
Exercices corrigés	14

Chapitre II. Premier Principe de la Thermodynamique

II.1. Energie échangée entre le système et le milieu extérieur	20
II.1.1. Notion de chaleur	10
II.1.1.1. Chaleur échangée lors d'un échauffement ou d'un refroidissement	21
II.1.1.2. Chaleur échangée lors d'un changement d'état physique	21
II.1.2. Notion de travail	21
II.2. Energie interne d'un système	22
II.3. premier principe de la thermodynamique	23

II.4. L'enthalpie (H)	24
II.5. Application du premier principe aux gaz parfaits	25
II.5.1. Loi de Joule	25
II.5.2. Définition de la capacité calorifique	26
II.5.3. Relation de Mayer entre Cp et Cv	27
II.5.4. Transformations réversibles des gaz parfaits	28
II.5.4.1. Transformation isotherme	28
II.5.4.2. Transformation isochore	29
II.5.4.3. Transformation isobare	30
II.5.4.4. Transformation adiabatique	31
Exercices corrigés	34

Chapitre III. Application du Premier Principe de la Thermodynamique à la Thermochimie

III.1. Réaction chimique	43
III.2. Chaleur de Réaction	43
III.2.1. A volume constant	44
III.2.2. A pression constante	44
III.3. Relation entre ΔH_R et ΔU_R	44
III.3.1. Cas d'une réaction entre des liquides ou solides sous pression constante	44
III.3.2. Cas d'une réaction entre des gaz sous pression et température constantes	44
III.3.3. Cas d'une réaction entre des gaz, des liquides et des solides	45
III.4. Etat standard	45
III.4.1. Enthalpie standard de formation	46
III.4.2. Enthalpie standard de réaction - Loi de HESS	47
III.4.2.1. A partir des enthalpies standard de formation	47
III.4.2.2. A partir des enthalpies standard d'autres réactions	48
III.4.3. Enthalpie standard de combustion	48
III.4.4. Enthalpie de changement de phase	49
III.4.5. Energie (ou enthalpie) de liaison	50
III.4.6. Enthalpie de dissociation de liaison	50
III.5. Cycle de BORN-HABER	51
III.6. Influence de la température sur les chaleurs de réaction – Loi de Kirchhoff	52
Exercices corrigés	54

Chapitre IV. Deuxième Principe de la Thermodynamique

IV.1. Nécessité d'un second principe	63
IV.2. Enoncés du deuxième principe de la thermodynamique	63
IV.3. Fonction entropie S	63
IV.3.1. Définition microscopique de l'entropie	63
IV.4. Expression du deuxième principe	64
IV.4.1. Cas d'un système isolé	65
IV.4.2. Cas d'un système non isolé	65
IV.5. Expression différentielle de l'entropie	65
IV.6. Entropie des gaz parfaits	66
IV.6.1. Expressions différentielles de l'entropie pour les gaz parfaits	66
IV.6.1.1. Expressions différentielles de l'entropie en fonction de T et V	66
IV.6.1.3. Expressions différentielles de l'entropie en fonction de P et V	66
IV.6.2. Expressions de ΔS pour les gaz parfaits	67
IV.6.3. Transformations des gaz parfait	67
IV.6.3.1. Transformation isotherme	67
IV.6.3.2. Transformation isobare	68
IV.6.3.3. Transformation isochore	68
IV.6.3.4. Transformation adiabatique	68
IV.7. Variation d'entropie d'un corps pur	68
IV.7.1. Au cours d'un échauffement ou d'un refroidissement isobare	68
IV.7.2. Au cours d'un changement de phase isobare	69
Exercices corrigés	71

Chapitre V. Troisième Principe de la Thermodynamique et Entropie Absolue

V.1. Enoncé du troisième principe (Nernst et Planck)	77
V.2. Entropie absolue molaire d'un corps pur à une température T	77
V.3. Entropie absolue molaire standard d'un corps pur	79
V.4. Variation d'entropie d'une réaction chimique	80
V.5. Variation de l'entropie d'une réaction en fonction de la température	81
Exercices corrigés	82

Chapitre VI. Energie et Enthalpie Libres – Critères d'Evolution d'un Système

VI.1. Energie libre-Energie libre de Helmholtz (F)	89
--	----

VI.1.1. Définition de l'énergie libre	89
VI.1.2. Expression différentielle de l'énergie libre	89
VI.2. Energie de Gibbs ou Enthalpie libre	89
VI.2.1. Définition de l'enthalpie libre	89
VI.2.2. Expression différentielle de l'enthalpie libre	90
VI.2.3. Expression de l'enthalpie libre des gaz parfaits à température constante	90
VI.2.4. Enthalpie libre d'une réaction chimique - Loi de Hess	90
VI.2.5. Enthalpie libre d'une réaction chimique à une température T	91
VI.2.6. Enthalpie libre d'une réaction chimique en fonction des pressions à température T	91
VI.3. Les équilibres chimiques	92
VI.3.1. Condition d'équilibre-Loi d'action de masse	92
VI.3.2. Autres constantes thermodynamiques d'équilibre	93
VI.3.2.1. Constante d'équilibre en fonction des concentrations	93
VI.3.2.2. Constante d'équilibre en fonction des fractions molaires	94
VI.3.3. Lois d'équilibre pour différentes phases	94
VI.3.4. Influence de la température sur la constante d'équilibre- Loi de Vant'Hoff	95
VI.4. Lois de déplacement de l'équilibre - Principe de Le Chatelier	96
VI.4.1. Influence de la température à P=cste	97
VI.4.2. Influence de la pression à T=cste	97
VI.4.3. Influence de la composition	98
VI.4.4. Influence de l'ajout d'un constituant ou gaz inerte	98
VI.5. Aspect complémentaire de l'étude des équilibres	99
VI.5.1. Degré d'avancement d'une réaction chimique	99
VI.5.2. Coefficient de dissociation ou degré de dissociation	100
VI.5.3. Rendement d'une réaction chimique	101
Exercices corrigés	102
Références Bibliographiques	109
Annexes	111

Chapitre I:
Généralités sur la
Thermodynamique

I.1. Fonction d'état

I.1.1. Définition d'une fonction d'état

Une fonction d'état est une fonction des variables d'état qui décrivent les états d'équilibre d'un système thermodynamique. Physiquement, une telle fonction possède la propriété de ne dépendre que de l'état d'équilibre dans lequel se trouve le système, quel que soit le chemin emprunté par le système pour arriver à cet état. Au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'une fonction d'état ne dépend donc pas du chemin suivi par le système pendant la transformation mais dépend uniquement des états d'équilibre initial et final.

I.1.2. Propriétés fondamentales des fonctions d'état

La différentielle d'une fonction d'état, fonction de plusieurs variables indépendantes, est une différentielle totale exacte. Cela signifie qu'elle est égale à la somme de ses différentielles partielles par rapport à chaque variable. Pour une fonction de deux variables notée $F(x,y)$:

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

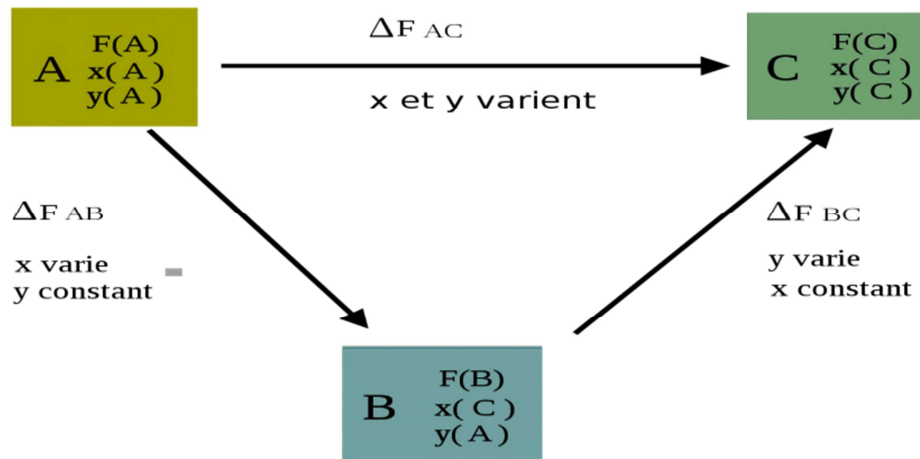
$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)$: est la dérivée partielle de F par rapport à x et idem pour y.

Application: si F est fonction de plusieurs variables au cours d'une transformation, on peut décomposer cette transformation en plusieurs étapes de telle manière que pour chaque étape une seule variable indépendante varie, ce qui rend l'étude plus simple. La variation globale de F sera égale à la somme des variations partielles de chaque étape et sera bien évidemment identique à la variation obtenue au cours de la transformation effectuée en une seule étape; toutes les variables variant simultanément.

Considérons une transformation définie par l'état initial **A** : $F(A)$; $x(A)$; $y(A)$ et l'état final **C** : $F(C)$; $x(C)$; $y(C)$.

On définit un état intermédiaire **B** : $F(B)$; $x(B) = x(C)$; $y(B) = y(A)$.

On dit alors que la variation de la fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi.



$$\Delta F_{AC} = \Delta F_{AB} + \Delta F_{BC}$$

La variation de F ne dépend pas du chemin suivi

Calculons la variation de la fonction :

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

$$\Delta F_{AC} = F(C) - F(A) = \int_{x_A}^{x_C} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \int_{y_A}^{y_C} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy$$

Remarque:

- L'ordre de variation des variables indépendantes x et y n'a aucune incidence sur le résultat. Cela se traduit mathématiquement par le fait que les dérivées secondes croisées de la fonction F par rapport à x et y sont égales:

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

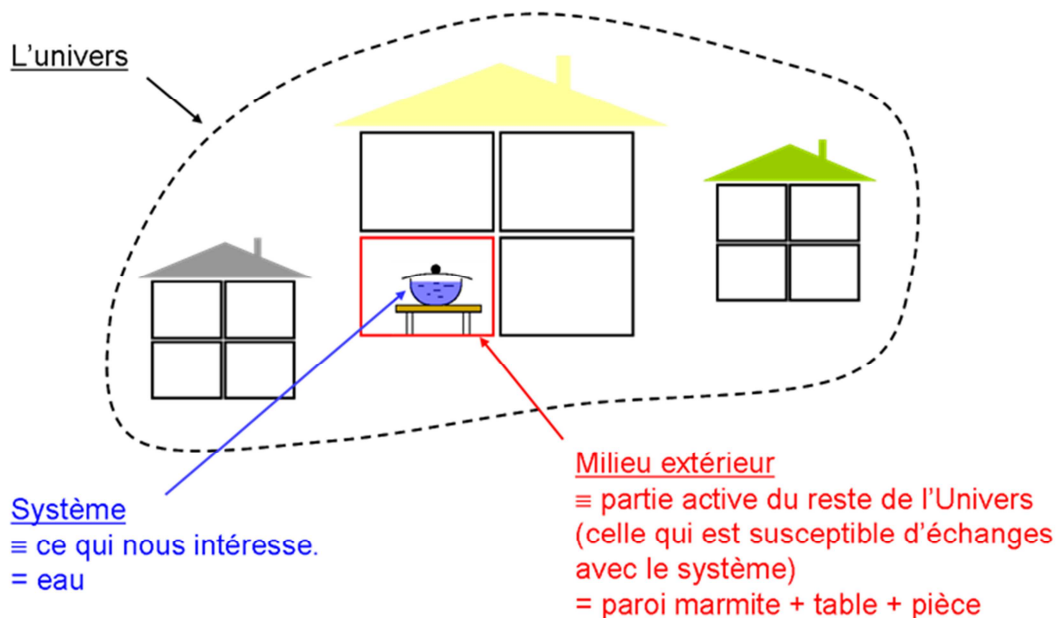
- Si F est une fonction d'état $\Rightarrow dF$ est une différentielle totale exacte
- Si F n'est pas une fonction d'état $\Rightarrow \delta F$

I.2. Définition d'un système thermodynamique

Un système est une portion de l'Univers délimitée par une enveloppe (surface) réelle ou fictive. Les échanges d'énergie se font à travers de cette frontière. Le thermodynamicien est inévitablement amené à préciser son sujet d'étude, c'est-à-dire à couper mentalement l'univers en deux parties :

- ⟨ le système, l'intérieur: c'est l'objet d'intérêt ;
- ⟨ l'environnement, l'extérieur: c'est le reste de l'univers.

Exemple: l'atmosphère, les océans, le corps humain, une chaudière, une machine frigorifique, un moteur à combustion, une turbine . . .



Les différents types de systèmes :

- **Ouvert:** s'il échange à travers la frontière avec le milieu extérieur de la matière et de l'énergie ;
- **Fermé:** s'il n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur ;
- **Isolé:** s'il n'échange ni énergie (travail, chaleur, ...) ni matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système. Dans les systèmes isolés, on trouve aussi :
 - ❖ *Le système mécaniquement isolé :* pas de mouvement de la paroi qui l'enveloppe ;
 - ❖ *Le système thermiquement isolé (ou adiabatique):* pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.

I.3. Description d'un système thermodynamique

I.3.1. Variables d'état

Un système en équilibre est caractérisé par son état (solide, liquide ou gazeux). On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques. Ce sont des grandeurs accessibles, directement ou indirectement grâce à des instruments de mesure:

- ⟨ La pression p exprimée en Pa (pascal) ;
- ⟨ La température T exprimée en K (kelvin) ;
- ⟨ Le volume V exprimé en m^3 (mètre cube) ;
- ⟨ La quantité de matière n exprimée en mol (mole).

Ces fonctions d'état particulières sont appelées variables d'état d'équilibre d'un système thermodynamique qui sont classées en deux catégories:

- *les variables extensives* : elles ne peuvent être mesurées que globalement sur le système. Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière. C'est toute variable dépendant de la taille du système comme le volume, la masse, la quantité de matière, la charge électrique...
- *les variables intensives* : elles peuvent être mesurées localement (en chaque point du système) indépendantes de l'extension du système, en d'autres termes de la quantité de matière du système comme la température et la pression. Cette grandeur intensive prend une valeur déterminée en chaque point du système.

Exemple: si on mélange deux bouteilles contenant 1L d'eau chacune, à la température de 20 °C, la température finale est 20 °C et non pas 40 °C. Il en serait de même avec la pression qui ne présente pas non plus la propriété d'additivité. En revanche, le volume V final sera égal à 2 L. Le volume n'est pas une grandeur intensive mais une grandeur extensive qui dépend de l'extension du système et donc de la quantité de matière. La quantité de matière n , possède elle-même cette propriété d'additivité et est donc également une grandeur extensive.

Remarque:

Les variables intensives sont importantes pour définir l'état d'équilibre d'un système physico-chimique. En effet l'équilibre est atteint lorsque la valeur

des variables intensives est homogène dans tout le système et ne varie pas au cours du temps.

I.3.2. Equation d'état d'un système

Les variables d'état définissant l'état d'équilibre d'un système, p , V , T , n , ne sont pas indépendantes. Elles sont liées par une relation appelée équation d'état du système, plus ou moins complexe. L'équation d'état la plus simple est celle des gaz parfaits:

$$PV = n.R.T \text{ où } R \text{ est la constante des gaz parfaits, } R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

I.3.3. Fonction d'état d'un système

Les fonctions d'état sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leur valeur ne dépend donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi.

Exemple de fonctions d'états usuelles en thermodynamique :

- ⟨ L'énergie interne : U exprimée en J (Joule) ;
- ⟨ L'enthalpie : H exprimée en J ;
- ⟨ L'entropie : S exprimée en J.K^{-1} ;
- ⟨ L'enthalpie libre : G exprimée en J.

1.4. Notion d'équilibre d'un système

I.4.1. Equilibre thermique - Principe Zéro de la thermodynamique

Un système est dit en équilibre thermique s'il possède la même température en chacun de ses points. Pour deux systèmes mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique. Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé *température*. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Le principe "Zéro" de la thermodynamique s'énonce ainsi: « *deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre entre eux* ».

I.4.2. Equilibre mécanique:

Les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles (mêmes pressions).

I.4.3. Equilibre chimique:

Se traduit par une composition homogène des espèces chimiques au cours d'une réaction (mêmes concentrations). Une formation et élimination en même temps.

I.4.4. Equilibre thermodynamique:

Un système est dans un état d'équilibre thermodynamique, lorsque les variables qui le définissent sont les mêmes en tout point de celui-ci et restent fixes au cours du temps.

L'équilibre thermodynamique est donc à la fois un équilibre mécanique puisque la pression est constante, thermique puisque la température est constante et chimique puisque les concentrations des différents constituants sont constantes.

I.5. Types de transformations d'état d'un système

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Une transformation peut être réversible ou irréversible. Une transformation est réversible quand elle passe par une succession d'états d'équilibre extrêmes voisins. En inversant le sens de l'évolution, le système repasse par ces mêmes états. Dans le cas contraire, la transformation est irréversible. (Les transformations réelles sont irréversibles).

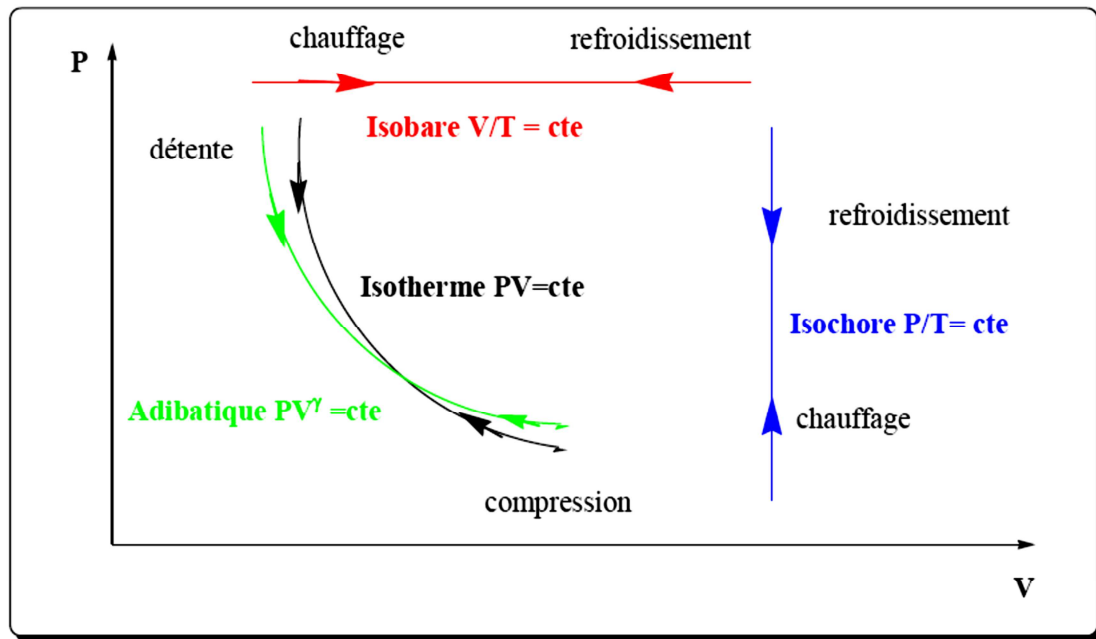
I.5.1. Transformations de gaz parfait

Transformation isotherme se fait à température constante $T=Cte$. Elle est représentée par une hyperbole en coordonnées de Clapeyron (P, V).

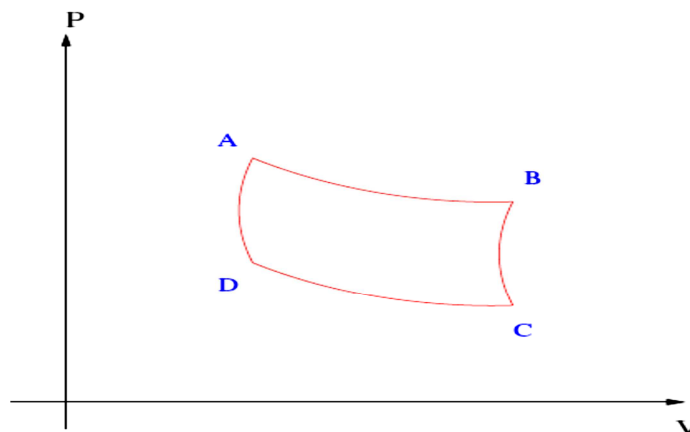
Transformation isobare se fait à pression constante $P=Cte$. Elle est représentée par une horizontale en coordonnées de Clapeyron.

Transformation isochore se fait à volume constant $V= Cte$. Elle est représentée une droite verticale en coordonnées de Clapeyron.

Transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Elle est représentée par une hyperbole en coordonnées de Clapeyron.



Transformations fermées ou cycliques: série de transformations qui ramène le système à son état initial

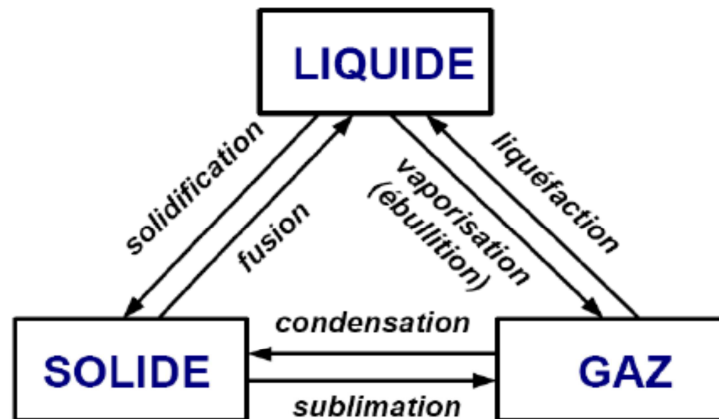


Les transformations réversibles et irréversibles

- < **Transformations réversibles ou (idéales):** ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibre. La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Elle doit être renversible c-à-dire elle repasse par les mêmes états d'équilibre.
- < **Transformations irréversibles (réelles):** ce sont des transformations rapides et brutales. Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.

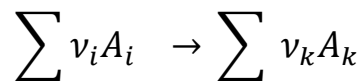
I.5.2. Transformations physiques ou de changement d'état

Un changement d'état est une transformation physique au cours de laquelle l'état physique d'un corps change. Au cours d'un changement d'état les différentes espèces chimiques sont conservées (en nature et en quantité) mais les entités chimiques subissent des modifications au niveau de leur organisation: leur liberté de se mouvoir est modifiée.



I.5.3. Transformations chimiques (réaction chimique)

La transformation d'une substance en une ou plusieurs substances différentes au moyen d'une réaction chimique. L'équation-bilan d'une réaction chimique s'écrit:

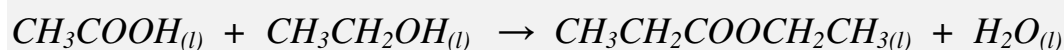
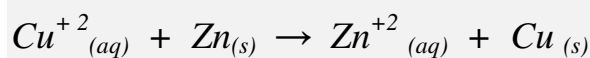
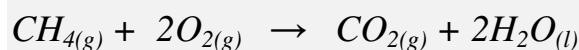


Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques. Les nombres v_i et v_k sont les coefficients stœchiométriques :

$$\sum v_k A_k - \sum v_i A_i = 0$$

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz (g), solution aqueuse (aq).

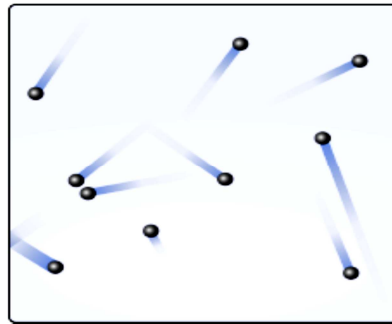
Exemples:



I.6. Les lois des gaz parfaits

I.6.1. Définition d'un gaz parfait

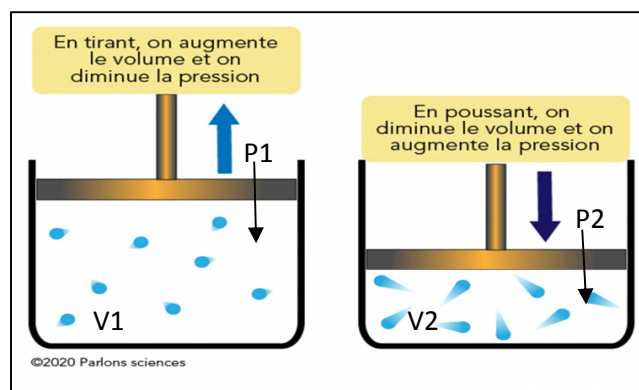
C'est le modèle idéalisé d'un gaz constitué de particules suffisamment éloignées les unes des autres pour considérer qu'il n'y a aucune interaction d'ordre électrostatique entre elles ; cela implique que la pression est faible. Dans ces conditions, l'équation d'état est indépendante de la nature chimique du gaz considéré comme parfait. De nombreux gaz réels dans les conditions normales de température et de pression vérifient, avec une excellente approximation, le modèle du gaz parfait; c'est le cas des gaz constituants de l'air : le diazote (N_2) et le dioxygène (O_2).



- on néglige les interactions moléculaires du gaz, à l'exception des collisions entre les molécules
- le volume propre est négligeable devant le volume du récipient.

I.6.2. Equation d'état d'un gaz parfait

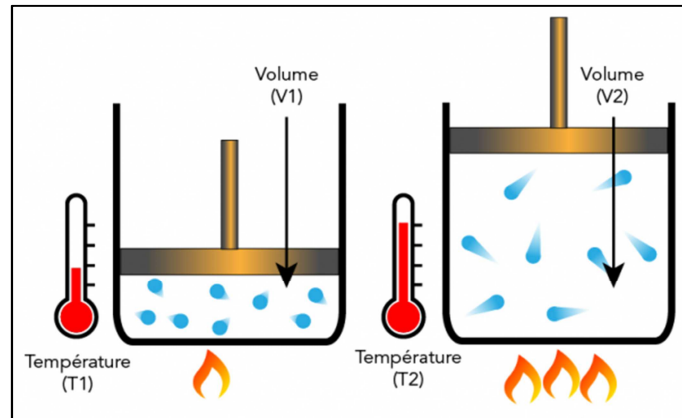
a- Loi de Boyle-Mariotte (loi de compression isotherme ($T = Cte$))



À température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression:

$$P \cdot V = \text{constante} ; P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

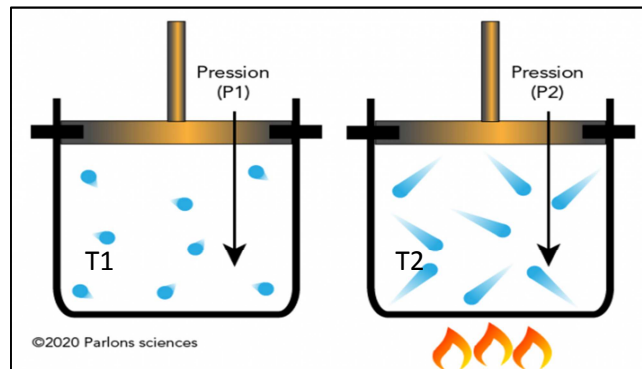
b- Loi de Gay-Lussac (loi de dilatation isobare ($P = Cte$))



à pression constante, le volume est proportionnel à la température absolue du gaz:

$$V/T = \text{constante}; V_1/T_1 = V_2/T_2$$

c- Loi de Charle (loi d'échauffement isochore ($V = Cte$))



À volume constant, la pression du gaz est proportionnelle à sa température absolue :

$$P/T = \text{constante} ; P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Conclusion

On peut alors décrire le comportement d'une mole de gaz parfait par l'équation: $PV/T = cste = R$

R: constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ($R = 1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ l.atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Pour n mole, on a l'équation d'état des gaz parfaits:

$$P.V = n.R.T$$

P: pression en pascal (Pa), (1 bar = 10^5 Pa; 1 atm = 1,013 bar; 1 atm = 760 mmHg)

V: volume en m^3 (1 m^3 = 1000 L; 1 L = 1 dm^3 ; 1 cm^3 = 1 mL)

n: quantité de matière gazeuse en mole (mol)

T: température en Kelvin K (T en K = 273,15+ t en °C)

Exemple:

Calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R, sachant qu'une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,414 litres dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Donner les résultats en (l.atm.K⁻¹.mol⁻¹), (J. K⁻¹ mol⁻¹) et (cal. K⁻¹ mol⁻¹)

Données: Conditions Normales de T et P (CNTP): T=0°C, P=1atm=1,01325.10⁵Pa ; 1cal=4,18J

Solution :

$$PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT}$$

1- P = 1atm, V = 22,414 L, T = 0°C = 273K:

$$\Rightarrow R = \frac{1.22,414}{1.273} = 0,082 \text{ L. atm. mol}^{-1}. K^{-1}$$

2- P = 1atm = 1,0123. 10⁵Pa, V = 22,414 L = 22,414. 10⁻³m³, T = 273K:

$$\Rightarrow R = \frac{1,0123. 10^5. 22,414. 10^{-3}}{1.273} = 8,31 \text{ J. mol}^{-1}. K^{-1}$$

3- 1cal=4,18 J $\Rightarrow R = \frac{8,31}{4,18} = 1,98 \approx 2 \text{ cal. mol}^{-1}. K^{-1}$

I.6.3. Mélange de gaz parfaits - Loi de Dalton

On appelle pression partielle (P_i) du constituant (i) d'un mélange de gaz, la pression qu'aurait ce constituant s'il occupait tout le volume V seul:

$$P_i.V = n_i.R.T$$

Pour un mélange a N constituants de gaz parfaits, on a:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

Avec:

P_T : la pression totale du mélange.

n_i : nombre de moles de chaque constituant ou gaz parfait.

n_T : nombre de moles total dans le mélange ($\sum n_i$).

$$P_T = \sum_{i=1}^N P_i \text{ et } P_i = P_T \cdot x_i$$

Avec x_i la fraction molaire ou titre molaire du constituant i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \text{ avec } \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

Exercices corrigés

Exercice 01:

L'expression mathématique du premier principe est: $dU = \delta W + \delta Q$, avec ($dU = n.C_v.dT$ et $\delta W = -PdV$). (la capacité calorifique molaire C_v ne dépende que de la température).

- a- Vérifier que δQ n'est pas une différentielle totale exacte.
- b- Montrer que l'intégrale de différentielle ($\delta Q/T$) est une fonction d'état.

Exercice 02:

Une bouteille d'hydrogène de 50L contient une quantité d'hydrogène à 20°C et sous 200atm. Calculer :

- 1 - le nombre de moles (n) et la masse (m) de ce gaz
- 2- la pression d'hydrogène à 200°C.

$$\text{Données : } R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}=0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Exercice 03:

Une bombe aérosol contient 50 mL de gaz (considéré parfait) à une pression de $1,0.10^7$ Pa et à une température de 20 °C.

1. Calculer la quantité de matière (en mol) de ce gaz.
2. En déduire son volume molaire dans ces conditions.
3. En appliquant la loi de Mariotte, calculer le volume de gaz que cette bombe est susceptible de dégager dans l'air à 20 °C et à la pression atmosphérique.

Exercice 04:

On introduit du méthane gazeux dans une enceinte de 1 L à la pression de 1 atm puis on complète le remplissage avec l'oxygène jusqu'à atteindre une pression totale de 20 atm à la température de 293 K.

- Calculer pour chaque gaz la pression partielle, la fraction molaire et le nombre de moles.

Exercice 05:

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H_2 ; 0,21g de N_2 et 0,51g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de $27^\circ C$. Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

Données: $M(H) = 1g\ mol^{-1}$ et $M(N) = 14g\ mol^{-1}$

Corrigés:

Exercice 01:

a. δQ n'est pas une différentielle totale exacte (DTE), cela se traduit mathématiquement par le fait que les dérivées secondes croisées de la fonction Q par rapport à T et V ne sont plus égales:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial T} \neq \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V}$$

On a: $dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W = nC_v dT + PdV$

Pour un gaz parfait: $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$\Rightarrow \delta Q = (nC_v)dT + \left(\frac{nRT}{V}\right)dV \Rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial T} = \frac{\partial(nC_v)}{\partial V} = 0 \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} = \frac{\partial\left(\frac{nRT}{V}\right)}{\partial T} = \frac{nR}{V} \end{array} \right\} \text{Donc, } \delta Q \text{ n'est pas une DTE} \Rightarrow Q \text{ n'est pas une fonction d'état}$$

b. On a: $\delta Q = (nC_v)dT + \left(\frac{nRT}{V}\right)dV \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{nC_v}{T}\right)dT + \left(\frac{nR}{V}\right)dV \Rightarrow$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial\left(\frac{nC_v}{T}\right)}{\partial V \partial T} = 0 \\ \frac{\partial\left(\frac{nR}{V}\right)}{\partial T \partial V} = 0 \end{array} \right\} \text{Donc, } \frac{\delta Q}{T} \text{ est une DTE} \Rightarrow \text{Son intégrale est une fonction d'état}$$

Exercice 02:

1- Nombre de moles (n) et la masse (m) d'hydrogène

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{200.50}{0,082 \cdot (20 + 273)} = 416,22 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M = 416,22 \cdot 2 = 832,44 \text{ g.}$$

2- Pression d'hydrogène

A volume constant : $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ (Loi de Charle) $\Rightarrow P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1}$

$$P_2 = \frac{200.473}{293} = 322,86 \text{ atm}$$

Exercice 03:

1- Quantité de matière du gaz

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 10^7 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot (20 + 273)} = 0,205 \text{ mol}$$

2- Volume molaire du gaz

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{0,205} = 0,243 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3- Volume du gaz dégagé

Loi de Mariotte (à T=cste): $P \cdot V = P' \cdot V' \Rightarrow V' = \frac{P \cdot V}{P'}$

$$V' = \frac{1 \cdot 10^7 \cdot 50}{1 \cdot 10^5} = 5000 \text{ mL} = 5 \text{ L}$$

Exercice 04:

1- Pression partielle

On a: $P_{CH_4} = 1 \text{ atm}, P_T = 20 \text{ atm}$

D'après la Loi de Dalton : $P_T = \sum_{i=1}^N P_i = P_{CH_4} + P_{O_2}$

$$\Rightarrow P_{O_2} = P_T - P_{CH_4} = 20 - 1 = 19 \text{ atm}$$

2- Fraction molaire

$$P_i = P_T \cdot x_i \Rightarrow x_i = \frac{P_i}{P_T}$$

$$x_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{P_T} = \frac{1}{20} = 0,05 ; \quad x_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_T} = \frac{19}{20} = 0,95$$

3- Nombre de moles

On a : $x_i = \frac{n_i}{n_T} \Rightarrow n_i = n_T \cdot x_i$

Avec : $P_T V = n_T RT \Rightarrow n_T = \frac{P_T V}{RT} = \frac{20 \cdot 1}{0,082 \cdot 293} = 0,832 \text{ mol}$

$$n_{CH_4} = n_T \cdot x_{CH_4} = 0,832 \cdot 0,05 = 0,041 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = n_T \cdot x_{O_2} = n_T - n_{CH_4} = 0,7904 \text{ mol}$$

Exercice 05:

1- Nombre de moles: $n_i = m_i / M_i$

$$- n(H_2) = 0,2/2 = 0,1 \text{ mole.}$$

$$- n(N_2) = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mole.}$$

$$- n(NH_3) = 0,51/17 = 0,03 \text{ mole.}$$

$$- \text{Fractions molaires : } x_i = \frac{n_i}{n_T}; n_T = n(H_2) + n(N_2) + n(NH_3);$$

$$n_T = 0,1375 \text{ mole; } \Sigma x_i = 1$$

$$- x(H_2) = n(H_2) / n_T \Rightarrow x(H_2) = 0,1 / 0,1375 = 0,727$$

$$- x(N_2) = 0,0075 / 0,1375 = 0,055$$

$$- x(NH_3) = 0,03 / 0,1375 = 0,218$$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i :

$$P_i = x_i \cdot P_T; \text{ Avec } P_T = \Sigma P_i = 1 \text{ atm.}$$

$$- P(H_2) = x(H_2) \cdot P_T \Rightarrow P(H_2) = 0,727 \text{ atm.}$$

$$- P(N_2) = x(N_2) \cdot P_T \Rightarrow P(N_2) = 0,055 \text{ atm.}$$

$$- P(NH_3) = x(NH_3) \cdot P_T \Rightarrow P(NH_3) = 0,218 \text{ atm.}$$

3. Volume du mélange

En supposant que le mélange est un gaz parfait on a: $P_T V = n_T \cdot RT$

$$\Rightarrow V = n_T \cdot RT / P_T \Rightarrow V = 3,38 \text{ litres.}$$

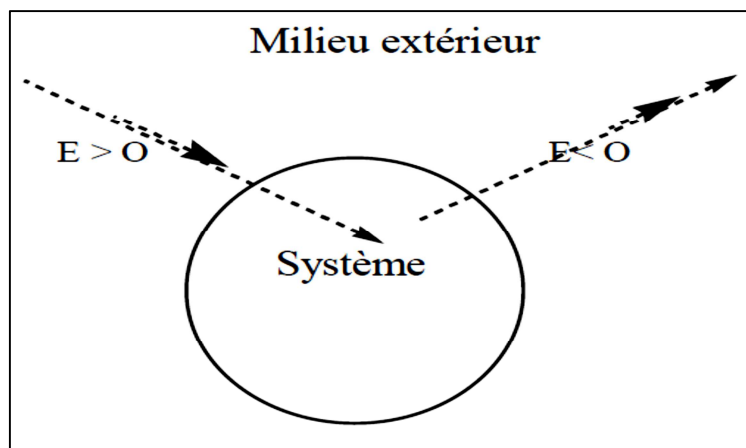
Chapitre II:
Premier Principe de la
Thermodynamique

II.1. Energie échangée entre le système et le milieu extérieur

Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement. Nous considérons uniquement l'énergie thermique notée Q et l'énergie mécanique notée W . Cette dernière sera due uniquement aux forces de pression extérieures.

Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi, donc ne sont pas des fonctions d'état: δW et δQ sont appelées différentielles inexactes:

- En thermodynamique:
 - ⟨ *L'énergie gagnée* par le système est représentée par le signe plus (+).
 - ⟨ *L'énergie perdue* par le système est caractérisée par le signe moins (-).



- L'unité de l'énergie sera donnée en Joules ou en calories (1 calorie = 4,18 Joules)

II.1.1. Notion de chaleur Q (énergie calorifique ou thermique)

La chaleur traduit la variation de l'énergie cinétique des molécules par échange d'énergie thermique entre le système et le milieu extérieur.

Effets physiques de la chaleur:

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique: fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique: solidification, liquéfaction, condensation.

II.1.1.1. Chaleur échangée lors d'un échauffement ou d'un refroidissement

Dans ce cas, la quantité de chaleur (δQ) échangée (ou transférée) est proportionnelle à l'écart de température observé dT et à la quantité de matière du corps. D'où:

$$\delta Q = n \cdot C \cdot dT \Rightarrow Q = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C \cdot dT$$

Avec:

C: Capacité calorifique molaire (ou chaleur spécifique) du corps, en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, avec $C=f(T)$;

T_i : Température initiale du corps, (K) ;

T_f : Température finale du corps, (K).

- Si on suppose que $C=cste$, la relation de la chaleur devient :

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

Remarque: On peut écrire $\delta Q=n \cdot c \cdot dT$, avec C la capacité calorifique massique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

II.1.1.2. Chaleur échangée lors d'un changement d'état physique

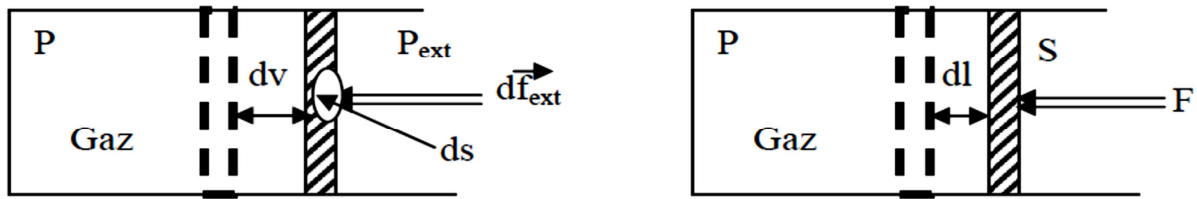
Dans ce cas, la température du système qui échange de la chaleur avec l'extérieur peut rester constante. Donc, la chaleur sert à le faire changer état physique du système. La chaleur mise en jeu est calculée comme suit:

$$Q = n \cdot L$$

Où L représente la chaleur latente de changement d'état en $J \cdot mol^{-1}$ et n le nombre de moles transformées.

II.1.2. Notion de travail W

Pour une transformation thermomécanique W correspondra au travail mécanique contre les forces de pression, W n'est pas une fonction d'état. Pour exprimer W , on utilise les paramètres P et V . Pour établir son expression on considère l'exemple classique d'un gaz dans un cylindre à piston mobile:



Le travail élémentaire développé par la force de pression extérieure, $dF_{ext}=P_{ext} \cdot ds$ sur le piston est:

$$\delta W = -dF_{ext} \cdot dx = -P_{ext} \cdot ds \cdot dx = -P_{ext} \cdot dV$$

Le signe (-) intervient pour se conformer à la convention de signe:

- < Si le volume diminue: C'est **une compression** $dV < 0$ le système gagne de l'énergie mécanique **$\delta W > 0$** ;
- < Si le volume augmente: C'est **une détente** $dV > 0$ le système perd de l'énergie mécanique **$\delta W < 0$** .

Dans le cas d'un système constamment en équilibre mécanique avec le milieu extérieur (transformation réversible), il y a égalité de la pression extérieure avec la pression du système ($P = P_{ext}$). On peut donc souvent écrire:

$$\delta W = -P \cdot dV$$

Pour calculer W , il est nécessaire de connaître cette fonction $P(V)$, c'est-à-dire de connaître le chemin suivi par la transformation, le travail échangé n'est pas une fonction d'état. Le travail développé par un système passant d'un état initial (i) à un état final (f) est alors donné par la formule suivante:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV$$

Remarque: Lors d'une transformation sans variation du volume du système le travail de cette transformation $W=0$.

II.2. Energie interne d'un système (U)

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'atomes, molécules etc Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires: vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz. A ces mouvements des molécules est

associée de l'énergie cinétique E_c . De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction auxquelles on associe une énergie potentielle E_p .

A l'échelle microscopique, L'énergie interne U du système est définie comme la somme des énergies cinétiques et potentielles de toutes les particules formant le système.

U est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Cette énergie n'est pas mesurable; seule la variation d'énergie interne ΔU peut être déterminée.

II.3. premier principe de la thermodynamique (Principe de conservation d'énergie)

« 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 ».

C. à d. que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite mais se transforme d'une forme à une autre ou transformée d'un système à un autre sous forme de travail (W), sous forme de chaleur (Q), ou sous forme de travail et chaleur à la fois.

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \rightarrow \quad \Delta U = W + Q$$

⟨ $\Delta U > 0$ → Si le système *gagne* de l'énergie ;

⟨ $\Delta U < 0$ → Si le système *cède* de l'énergie.

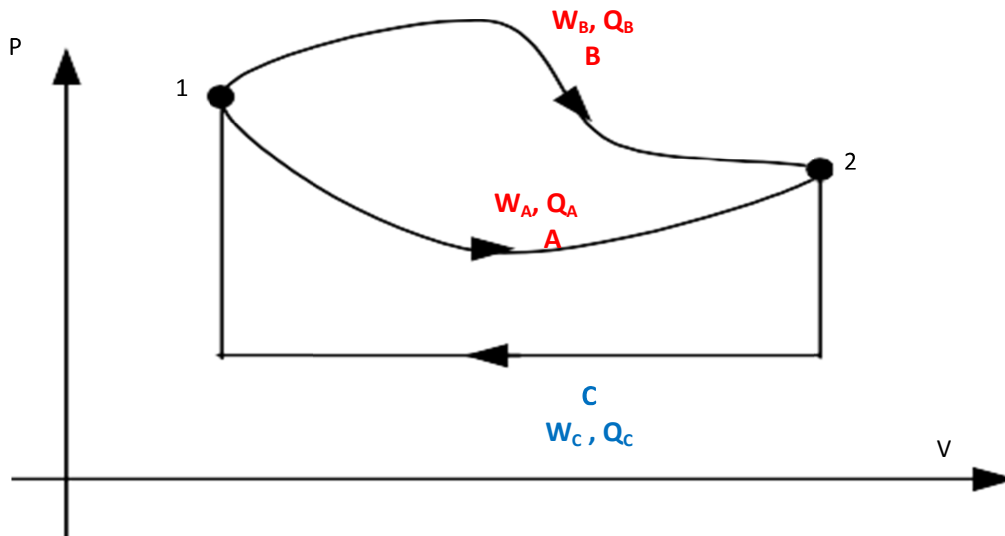
Remarques:

- Pour une transformation adiabatique ($Q=0$), on aura toujours $\Delta U=W$;
- Pour une transformation cyclique : $\Delta U_{cycle}=0$ ($U_f=U_i$);
- Pour une Transformation d'un système isolé: $W=0$ et $Q=0 \Rightarrow \Delta U=0$;
- Si le système possède 2 corps (ou 2 sous-systèmes) A et B alors:

$$\Delta U_{A+B} = \Delta U_A + \Delta U_B;$$

- Pour deux transformations successives 1-2 puis 2-3 alors $\Delta U_{13}=\Delta U_{12}+\Delta U_{23}$.

Soit le schéma suivant qui représente deux transformations A et B allant de l'état initial (1) vers l'état final (2), et une transformation C qui représente le retour vers l'état initial :



La variation de l'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U_{AC} = W_A + Q_A + W_C + Q_C = 0 \text{ (car AC est un cycle)}$$

$$\Delta U_{BC} = W_B + Q_B + W_C + Q_C = 0 \text{ (car BC est un cycle)}$$

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B = \Delta U_{1A2} = \Delta U_{1B2} = \Delta U_{12}$$

$$\Rightarrow (\Delta U_{12} \text{ ne dépend pas du chemin suivi})$$

Conclusion:

- Q et W dépendent du chemin parcouru ou du type de transformation, donc W et Q ne sont pas des fonctions d'état.
- La somme W+Q dépend de l'état initial et l'état final seulement et non du chemin, donc U est une fonction d'état.

II.4. L'enthalpie (H)

L'enthalpie est une fonction d'état utilisée pour décrire les transformations isobares (pression constante) de systèmes fermés:

$$dU = \delta Q_p - PdV \rightarrow \delta Q_p = dU + PdV$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_f - U_i + PV_f - PV_i = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i)$$

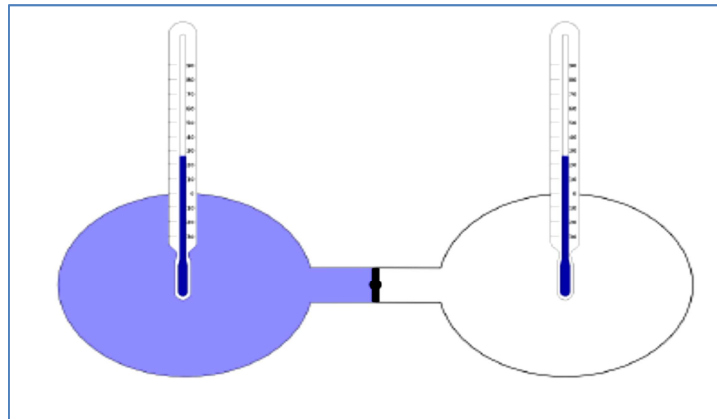
La quantité de chaleur échangée correspond donc à la variation d'une nouvelle grandeur ($U + PV$). On appelle cette grandeur l'enthalpie (en joule).

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = H_f - H_i$$

II.5. Application du premier principe aux gaz parfaits

II.5.1. Loi de Joule

Dans leur expérience, Joule et Gay-Lussac laissent un gaz comprimé se détendre dans un second récipient vide.



- Aucune variation de température n'est observée $\Rightarrow T_i = T_f$
- Les parois sont calorifugées: pas d'échange thermique avec l'extérieur $\Rightarrow Q = 0$
- Le travail effectué est nul, car aucune surface n'a été déplacée $\Rightarrow W = 0$

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

- Or dans cette expérience P et V varient. Donc U ne dépend ni de P ni de V .
- L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température:

$$U = f(T)$$

- Si U d'un gaz parfait ne dépend que de la température, donc l'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température:

$$H = U + (PV) = U + nRT$$

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

- Ce postulat est connu sous le nom de lois de Joule. On peut le résumer ainsi:

« Pour les gaz parfaits, la variation de l'énergie interne et la variation de l'enthalpie ne dépendent que de la température et non du volume ou de la pression qui peuvent varier ».

$$\begin{aligned}
 U &= n \cdot C_v \cdot T \Rightarrow dU = n \cdot C_v \cdot dT \Rightarrow \Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T \\
 H &= n \cdot C_p \cdot T \Rightarrow dH = n \cdot C_p \cdot dT \Rightarrow \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T
 \end{aligned}$$

Avec :

C_v : capacité calorifique du gaz à volume constant ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

C_p : capacité calorifique du gaz à pression constante ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

II.5.2. Définition de la capacité calorifique

Un transfert thermique vers un système s'accompagne en général d'une variation de température du corps, proportionnelle à la quantité de chaleur transférée au système. On appelle le coefficient de proportionnalité la « *capacité calorifique du système* ».

❖ à volume constant

$$dU = \delta Q_v - PdV = \delta Q_v (dV = 0) \Rightarrow dU = \delta Q_v = n \cdot C_v \cdot dT$$

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

C_v : capacité calorifique ou chaleur spécifique molaire à volume constant en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

❖ à pression constante

$$dH = \delta Q_p = n \cdot C_p \cdot dT$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

C_p : capacité calorifique ou chaleur spécifique molaire à pression constante en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque:

Dans le cas des gaz parfaits, les capacités calorifiques C_p et C_v sont indépendantes de la température.

II.5.3. Relation de Mayer entre Cp et Cv

Soit la relation de l'enthalpie: $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(P.V)$

D'après la loi de Joule: $dU = n.C_v.dT$ et $dH = n.C_p.dT$

$$\Rightarrow n.C_p.dT = n.C_v.dT + d(P.V) = n.C_v.dT + d(n.R.T)$$

$$\Rightarrow n.C_p.dT = n.C_v.dT + n.R.dT \Rightarrow C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

Quotient des chaleurs massiques

Le ratio des chaleurs massiques à pression et à volume constants est nommé γ .

Ains :

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

γ : coefficient thermodynamique dépend de la nature du gaz, γ est toujours supérieur à 1. Nous retenons:

- Air : $\gamma_{\text{air}} = 1,4$;
- Gaz monoatomique (He, Ne, Ar....) : $\gamma = 5/3 = 1,67$;
- Gaz diatomique (H₂, O₂, N₂.....): $\gamma = 7/5 = 1,4$.

Remarques:

A partir des deux relations entre C_p et C_v , on peut déterminer C_p et C_v en fonction de γ et R:

$$C_p - C_v = R \rightarrow (01)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_p = \gamma.C_v \rightarrow (02)$$

On remplace(02) dans (01), on trouve :

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

⟨ Gaz parfait monoatomique: $C_p = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et $C_v = 3 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

⟨ Gaz parfait diatomique: $C_p = 7 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

⟨ Gaz parfait polyatomique: $C_p = 9 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et $C_v=7 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

II.5.4. Transformations réversibles des gaz parfaits

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature. Dans les paragraphes qui suit, on a va étudier les quatre transformations réversibles (isotherme, isochore, isobare et adiabatique).

On détermine les relations des quatre formes d'énergie: W , Q , ΔU et ΔH et on représente le diagramme de Clapeyron ($P=f(V)$) pour n mole de gaz parfait transformées d'un état initial i défini par (P_i, V_i, T_i) vers un état final f défini par (P_f, V_f, T_f) :

II.5.4.1. Transformation isotherme (T=constante, P et V varient)

La transformation isotherme c'est une réaction qui s'effectue à Température constante ($T=Cste \Rightarrow PV=cste$).

a) La variation de l'énergie interne et la variation de l'enthalpie

D'après la loi de Joule pour les gaz parfaits: $dU = n. C_v. dT$ et $dH = n. C_p. dT$

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

b) Le travail et la chaleur

On a $\delta W = -PdV \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV$,

on applique la relation des gaz parfait : $P = nRT/V$:

$$\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} -(nRT/V) dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} dV/V = -nRT(\ln V_f - \ln V_i)$$

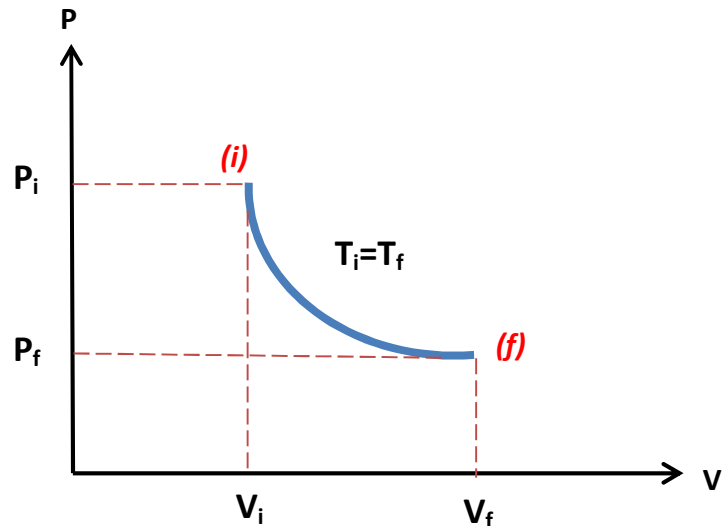
$$W = -nRT \ln(V_f/V_i) = -nRT \ln(P_i/P_f)$$

D'après le premier principe : $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W$

$$Q = +nRT \ln(V_f/V_i) = +nRT \ln(P_i/P_f)$$

c) Diagramme de Clapeyron

C'est l'équation de la courbe de transformation dans le plan P.V. appelé plan de Clapeyron.



II.5.4.2. Transformation isochore (V=constant, P et T varient)

La transformation isochore c'est une réaction qui s'effectue à volume constant. ($V=Cst \Rightarrow P/T=cste$).

a) Le travail

Comme $V=cst \Rightarrow \delta W = -PdV \Rightarrow \boxed{W=0}$

b) La variation de l'énergie interne et la variation de l'enthalpie

D'après la loi de Joule pour les gaz parfaits:

$$\boxed{\Delta U = n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i) \quad \& \quad \Delta H = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)}$$

Remarque:

Comme: $\Delta H = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$ et $\frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_p = \gamma \cdot C_v$

$\Rightarrow \Delta H = n \cdot (\gamma \cdot C_v) \cdot (T_f - T_i) = \gamma \cdot [n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)]$

\Rightarrow On trouve la relation entre ΔH et ΔU pour un gaz parfait:

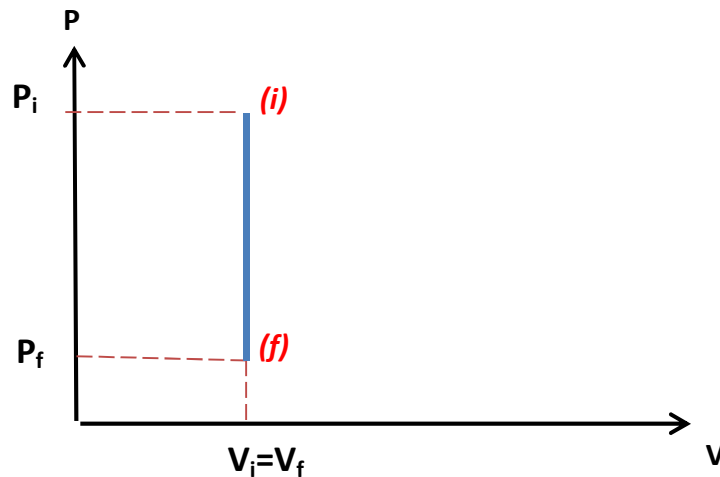
$$\boxed{\Delta H = \gamma \cdot \Delta U}$$

c) La chaleur

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow Q = \Delta U \quad (W=0)$$

$$Q_v = \Delta U = n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)$$

d) Diagramme de Clapeyron



II.5.4.3. Transformation isobare (P=constante, V et T varient)

La transformation isobare est une réaction qui s'effectue à pression constante. (P=Cste \Rightarrow V/T=cste).

a) Le travail

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P dV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P(V_f - V_i)$$

$$\Rightarrow W = -P(V_f - V_i) = -nR(T_f - T_i)$$

b) La chaleur

$$\delta Q = n \cdot C_p \cdot dT \Rightarrow Q = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C_p \cdot dT = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$$

$$Q_p = \Delta H = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$$

c) La variation de l'énergie interne et la variation de l'enthalpie

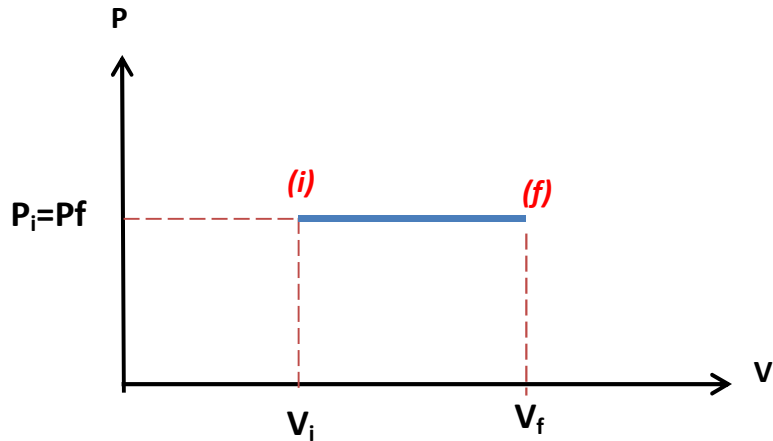
D'après la loi de Joule pour les gaz parfaits:

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i) \quad \& \quad \Delta H = n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$$

D'après le premier principe : $\Delta U = W + Q \Rightarrow$

$$\Delta U = -nR(T_f - T_i) + n.C_p.(T_f - T_i)$$

d) Diagramme de Clapeyron



II.5.4.4. Transformation adiabatique (P, V et T varient)

On nomme transformation adiabatique, une transformation s'effectuant sans échange de chaleur avec le milieu extérieur:

$$Q=0$$

a) Lois de Laplace

Les trois variables d'état varient simultanément, il est donc nécessaire d'établir une nouvelle relation entre les variables, on peut utiliser la loi de Laplace reliant les variables d'état P, V et T:

Le premier principe s'écrit : $dU = nC_v dT = \delta W = -PdV = -\left(\frac{nRT}{V}\right) dV$

Soit: $\frac{C_v dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \dots\dots(1)$

On a aussi : $C_v = \frac{R}{\gamma-1} \Rightarrow \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma-1} \dots\dots(2)$

En remplaçant l'eq (2) dans l'eq (1), on trouve: $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$

L'intégration de l'équation précédente donne: $\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = 0$

$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + (\gamma - 1)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \Rightarrow \ln\left[\left(\frac{T_f}{T_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{(\gamma-1)}\right] = 0 \Rightarrow T_f V_f^{(\gamma-1)} = T_i V_i^{(\gamma-1)}$

$$T.V^{\gamma-1} = Cste$$

A partir de la loi des gaz parfaits: $PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$

$$\text{Soit : } \left(\frac{PV}{nR}\right).V^{\gamma-1} = Cste \Rightarrow P.V^{\gamma} = Cste'$$

$$P.V^{\gamma} = Cste'$$

$$V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow T.\left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma-1} = Cste \Rightarrow T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = Cste''$$

$$T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = Cste''$$

Conclusion: pour une transformation adiabatique (Lois de Laplace)

$$(P, V) : P.V^{\gamma} = Cste'$$

$$(T, V) : T.V^{\gamma-1} = Cste$$

$$(T, P) : T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = Cste''$$

b) La variation de l'énergie interne et la variation de l'enthalpie

D'après la loi de Joule pour les gaz parfaits:

$$\Delta U = n.C_v.(T_f - T_i) \quad \& \quad \Delta H = n.C_p.(T_f - T_i)$$

c) Le travail

Comme le système est thermiquement isolé: $Q=0$

$$\Rightarrow W = \Delta U = n.C_v.(T_f - T_i)$$

Deuxième relation:

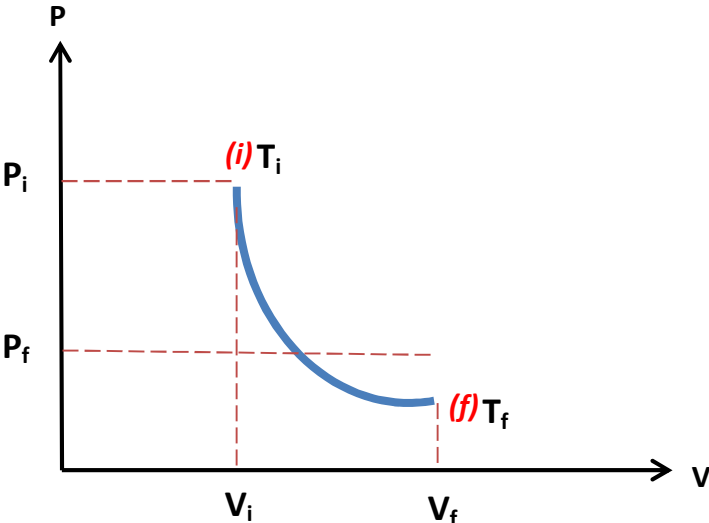
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV, \text{ on applique la loi de Laplace: } P.V^{\gamma} = Cste \Rightarrow P = Cste/V^{\gamma}$$

$$\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} -(Cste/V^{\gamma}) dV = -Cste.\int_{V_i}^{V_f} dV/V^{\gamma} = Cste.\frac{(V_f^{1-\gamma}-V_i^{1-\gamma})}{\gamma-1}$$

$$\text{Avec : } Cste = P_i.V_i^{\gamma} = P_f.V_f^{\gamma} \Rightarrow W = \frac{(P_f.V_f^{\gamma}.V_f^{1-\gamma}-P_i.V_i^{\gamma}.V_i^{1-\gamma})}{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow W = \Delta U = \frac{(P_f.V_f - P_i.V_i)}{\gamma-1}$$

d) Diagramme de Clapeyron



Exercices corrigés

Exercice 01:

Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants:

- a- un système absorbe $Q = 2 \text{ kJ}$ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail $W = 500 \text{ J}$.
- b- un gaz maintenu à volume constant cède $Q = 5 \text{ kJ}$.
- c- la compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail $W = 80 \text{ J}$.

Exercice 2:

Un compresseur formé par un récipient, fermé par un piston mobile, contient 2g de l'hélium (gaz parfait, monoatomique) dans les conditions (P_1, V_1) . On opère une compression adiabatique, de façon réversible, qui amène le gaz dans les conditions (P_2, V_2) . Sachant que $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 10 \text{ litres}$ et $P_2 = 3 \text{ atm}$. Déterminer:

- 1- Le volume final V_2 ?
- 2- Le travail reçu par le gaz?
- 3- La variation d'énergie interne du gaz?
- 4- En déduire la variation de température du gaz, sans calculer la température initiale T_1 .
- 5- En déduire la variation d'enthalpie du gaz.

On donne: $\gamma = 5/3$; $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 03:

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pascal}$, $V_0 = 14 \text{ litre}$. On fait subir successivement à ce gaz une série de transformations réversibles:

- Une détente isobare, qui double son volume initial.
 - Une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial.
 - Un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial.
- a) Déterminer les températures, volumes et pressions des différents états.
- b) Représenter la série des transformations sur un diagramme de $P = f(V)$.

c) Calculer le travail, la quantité de chaleur, la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie dans chaque transformation et dans le cycle.

On donne: $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\gamma = 1,44$

Exercice 04:

On considère un gaz parfait dans état initial A caractérisé par: $P_A=105 \text{ Pa}$, $V_A=50 \text{ L}$, $T_A=300 \text{ K}$. Ce gaz subit successivement les quatre transformations réversibles suivantes :

- compression isotherme jusqu'à l'état B,
- chauffage isochore jusqu'à l'état C caractérisé par $T_C=350\text{K}$,
- chauffage isobare jusqu'à l'état D caractérisé par $T_D=400\text{K}$,
- détente adiabatique ramenant le gaz vers l'état A.

1. Déterminer les coordonnées des différents états (A, B, C et D), et représenter les quatre transformations réversibles en diagramme de Clapeyron.
2. Calculer pour chaque transformation ainsi que pour le cycle: W , Q , ΔU et ΔH .
3. Justifier que le premier principe de la thermodynamique est vérifié.

Données: $C_p=29,12 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R=0,082 \text{ atm.l.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corrigés

Exercice 01:

En appliquant le premier principe de la thermodynamique: $\Delta U = W + Q$

a. $Q = +2 \text{ kJ}$ (chaleur absorber) ; $W = -500 \text{ J}$ (travail céder)

$$\Rightarrow \Delta U = -500 + 2 \cdot 10^3 = 1500 \text{ J};$$

b. $W = 0$ (Volume constant); $Q = -5 \text{ kJ}$ (chaleur céder)

$$\Rightarrow \Delta U = -5 \text{ kJ} = -5000 \text{ J};$$

c. $Q = 0$ (adiabatique); $W = +80 \text{ J}$ (compression)

$$\Rightarrow \Delta U = 80 \text{ J}.$$

Exercice 02:

1- Volume final

Compression adiabatique réversible \Rightarrow Loi de Laplace : $P \cdot V^\gamma = Cste$

$$\Rightarrow P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma \Rightarrow V_2^\gamma = \frac{P_1 \cdot V_1^\gamma}{P_2} \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} = 10 \cdot \left(\frac{1}{3} \right)^{3/5} = 5,14 \text{ L}$$

2- Le travail échangé : (Transformation adiabatique réversible)

$$W = \frac{(P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1)}{\gamma - 1} = \frac{(3,5,14 - 1,10) \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{\frac{5}{3} - 1} = 813,81 \text{ J}$$

3- Variation de l'énergie interne :

D'après le 1^{er} principe : $\Delta U = W + Q$ ($Q = 0$: adiabatique)

$$\Rightarrow \Delta U = W = 813,81 \text{ J}$$

4- Variation de température :

D'après la loi de Joule pour l'énergie interne:

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{n \cdot C_v}$$

$$\text{Avec : } n = \frac{m}{M} = \frac{2}{4} = 0,5 \text{ mol}; C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,32}{\frac{5}{3} - 1} = 12,60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{813,81}{0,5 \cdot 12,6} = 129,17 \text{ K}$$

5- Variation d'enthalpie :

D'après la loi de Joule pour l'enthalpie:

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T = \gamma \cdot \Delta U = \frac{5}{3} \cdot 813,81 = 1356,35 \text{ J}$$

Exercice 03:

a) Les variables des différents états:

1- Etat initial (0): $P_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 14 \text{ L} \Rightarrow PV = nRT \Rightarrow T_0 = \frac{P_0 V_0}{n \cdot R} \Rightarrow$

$$T_0 = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 14 \cdot 10^{-3}}{1,8,314} = 336,56 \text{ K}$$

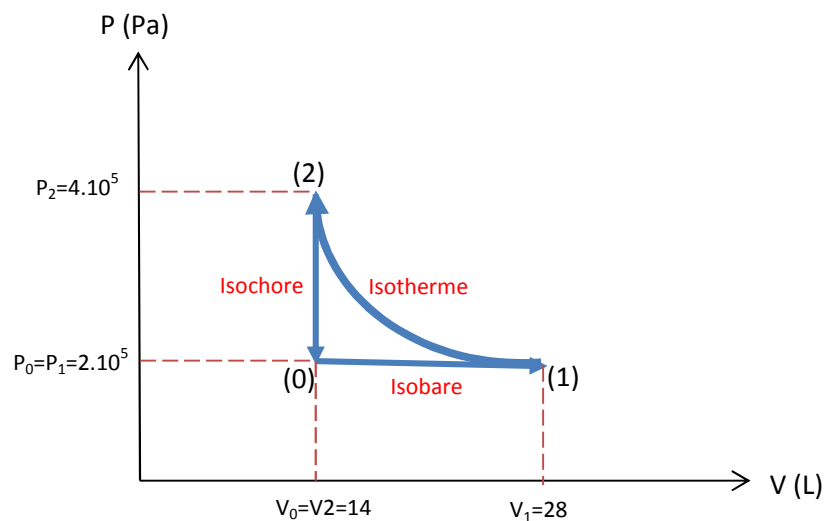
2- Deuxième état (1): **état₀** $\xrightarrow{\text{isobare (P=cste)}}$ **état₁** $\Rightarrow P_1 = P_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$V_1 = 2V_0 = 28 \text{ L} \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{n \cdot R} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}{1,8,314} = 673,07 \text{ K}$$

3- Troisième état (2): **état₁** $\xrightarrow{\text{isotherme (T=cste)}}$ **état₂** $\Rightarrow T_2 = T_1 = 673,07 \text{ K}$

$$V_2 = V_0 = 14 \text{ L} \Rightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1,8,314 \cdot 673,07}{14 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

b) Diagramme de Clapeyron: $P = f(V)$



c) Les différentes énergies:

1- Le travail (W):

$$W_{01}(\text{isobare}) = -P_0 \cdot (V_1 - V_0) = -2 \cdot 10^5 (28 - 14) \cdot 10^{-3} = -2800 \text{ J}$$

$$W_{12}(\text{isotherme}) = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -1.8,314.673,07 \cdot \ln\left(\frac{14}{28}\right) \\ = 3863,96 \text{ J}$$

$$W_{20}(\text{isochore}) = 0 \text{ J}$$

$$W_{\text{cycle}} = W_{01} + W_{12} + W_{20} = 1063,96 \text{ J}$$

2- La chaleur (Q):

$$Q_{01}(\text{isobare}) = n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = n \cdot \left(\frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}\right) \cdot (T_1 - T_0)$$

$$Q_{01}(\text{isobare}) = 1 \cdot \left(\frac{1,44 \cdot 8,314}{1,44 - 1}\right) \cdot (673,07 - 336,56) = 9162,58 \text{ J}$$

$$Q_{12}(\text{isotherme}) = -W_{12}(\text{isotherme}) = -3863,96 \text{ J}$$

$$Q_{20}(\text{isochore}) = n \cdot C_v \cdot (T_0 - T_2) = n \cdot \left(\frac{R}{\gamma - 1}\right) \cdot (T_0 - T_2)$$

$$Q_{20}(\text{isochore}) = 1 \cdot \left(\frac{8,314}{1,44 - 1}\right) \cdot (336,56 - 673,07) = -6362,9 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{01} + Q_{12} + Q_{20} = -1064,28 \text{ J}$$

3- Variation d'énergie interne (ΔU):

$$\Delta U_{01}(\text{isobare}) = n \cdot C_v \cdot (T_1 - T_0) = n \cdot \left(\frac{R}{\gamma - 1}\right) \cdot (T_1 - T_0)$$

$$\Delta U_{01}(\text{isobare}) = 1 \cdot \left(\frac{8,314}{1,44 - 1}\right) \cdot (673,07 - 336,56) = 6362,9 \text{ J}$$

$$\Delta U_{12}(\text{isotherme}) = 0 \text{ J}$$

$$\Delta U_{20}(\text{isochore}) = Q_{20}(\text{isochore}) = n \cdot C_v \cdot (T_0 - T_2) = -6362,9 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{01} + \Delta U_{12} + \Delta U_{20} = 0 \text{ J}$$

4- Variation d'enthalpie (ΔH):

$$\Delta H_{01}(\text{isobare}) = Q_{01}(\text{isobare}) = n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = 9162,58 \text{ J}$$

$$\Delta H_{12}(\text{isotherme}) = 0 \text{ J}$$

$$\Delta H_{20}(\text{isochore}) = n \cdot C_p \cdot (T_0 - T_2) = n \cdot \left(\frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} \right) \cdot (T_0 - T_2)$$

$$\Delta H_{01}(\text{isochore}) = 1 \cdot \left(\frac{1,44 \cdot 8,314}{1,44 - 1} \right) \cdot (336,56 - 673,07) = -9162,58 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta H_{01} + \Delta H_{12} + \Delta H_{20} = 0 \text{ J}$$

Exercice 04:

1- Les variables des différents états:

a. **Etat initial (A):** $P_A = 10^5 \text{ Pa}$, $V_A = 50 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$

b. **Etat (D):** $\text{état}_D \xrightarrow{\text{adiabatique}} \text{état}_A$, $T_D = 400 \text{ K}$, $V_D ?$, $P_D ?$

En appliquant les lois de Laplace (transformation adiabatique):

$$T_D \cdot V_D^{\gamma-1} = T_A \cdot V_A^{\gamma-1} \Rightarrow V_D^{\gamma-1} = \frac{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}{T_D} \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_A}{T_D} \right)^{1/\gamma-1}$$

Calcul de γ : D'après la relation de Mayer $C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$

$$\Rightarrow C_v = 29 - 8,32 = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{29}{20,8} = 1,4$$

$$\Rightarrow V_D = 50 \left(\frac{300}{400} \right)^{1/1,4-1} = 24,35 \text{ L}$$

$$P_D \cdot V_D = nRT_D \Rightarrow P_D = \frac{nRT_D}{V_D}; n ?$$

Calcul de n : $P_A \cdot V_A = nRT_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R \cdot T_A} = \frac{10^5 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 300} = 2 \text{ mol}$

$$\Rightarrow P_D = \frac{2,8,32 \cdot 400}{24,35 \cdot 10^{-3}} = 2,73 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

c. **Etat (C):** $\text{état}_C \xrightarrow{\text{isobare (p=cste)}} \text{état}_D \Rightarrow P_C = P_D = 2,73 \cdot 10^5 \text{ Pa}; T_C = 350 \text{ K}$

$$\Rightarrow V_C = \frac{nRT_C}{P_C} = \frac{2,8,32 \cdot 350}{2,73 \cdot 10^5} = 21,31 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 21,31 \text{ L}$$

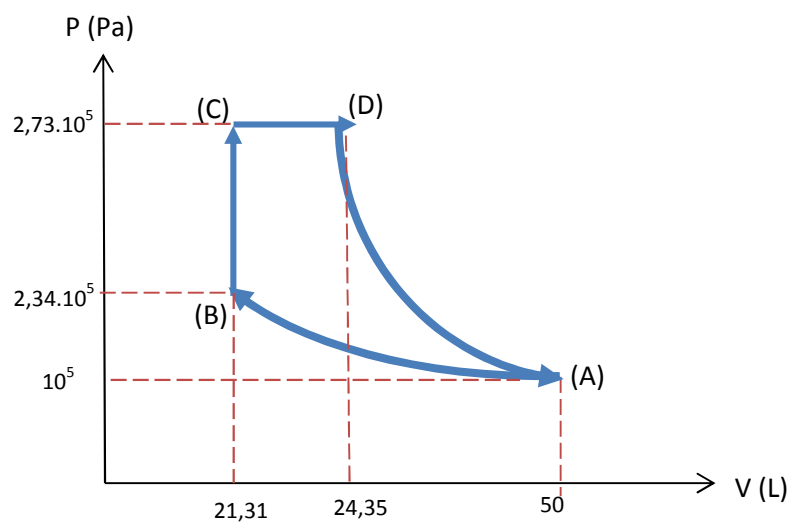
d. **Etat (B):** $\text{état}_A \xrightarrow{\text{isotherme (T=cste)}} \text{état}_B \Rightarrow T_B = T_A = 300 \text{ K}$

$$\text{état}_B \xrightarrow{\text{isochore (V=cst)}} \text{état}_C \Rightarrow V_B = V_C = 21,31 \text{ L}$$

$$\Rightarrow P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{2,8,32.300}{21,31.10^{-3}} = 2,34.10^5 Pa$$

état	T(K)	P(Pa)	V(L)
A	300	10^5	50
B	300	$2,34.10^5$	21,31
C	350	$2,73.10^5$	21,31
D	400	$2,73.10^5$	24,35

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



2- Les différentes énergies:

	W (J)	Q (J)	ΔU (J)	ΔH (J)
$A \xrightarrow{\text{isotherme}} B$	$-n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ + 4257,41	$+n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ -4257,41	0	0
$B \xrightarrow{\text{isochore}} C$	0	$n \cdot C_v \cdot (T_C - T_B)$ +2080	$n \cdot C_v \cdot (T_C - T_B)$ +2080	$n \cdot C_p \cdot (T_C - T_B)$ +2912
$C \xrightarrow{\text{isobare}} D$	$-P_C \cdot (V_D - V_C)$ -832	$n \cdot C_p \cdot (T_D - T_C)$ +2912	$n \cdot C_v \cdot (T_D - T_C)$ +2080	$n \cdot C_p \cdot (T_D - T_C)$ +2912
$D \xrightarrow{\text{adiabatique}} A$	$n \cdot C_v \cdot (T_A - T_D)$ -4160	0	$n \cdot C_v \cdot (T_A - T_D)$ -4160	$n \cdot C_p \cdot (T_A - T_D)$ -5824
Cycle	+734,69	-734,69	0	0

3- Vérification du premier principe:

D'après les résultats de calcul, on trouve que:

$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow$ le premier principe de la thermodynamique est vérifié.

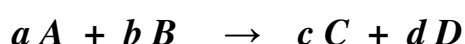
Chapitre III :
Application du Premier
Principe à la Thermochimie

III.1. Réaction chimique

La réaction chimique est l'évolution de la matière entre un état initial (réactifs) et un état final (produits). Ces états sont caractérisés par les variables température (T), pression(P) et volume(V). Les états initial et final sont supposés à la même température. Les produits sont ramenés à la même température des réactifs.

Transformation = Réaction chimique

On définit une réaction chimique par son équation-bilan sous la forme:



Avec :

A et B: les réactifs ;

C et D: les produits ;

a , b, c et d: les coefficients stœchiométriques;

État initial: a moles de A, b moles de B.

État final : c moles de C, d moles de D.

III.2. Chaleur de Réaction

Dans le cas d'une réaction chimique, à la variation d'énergie interne ou d'enthalpie, correspond une variation de l'état d'avancement de la réaction chimique: Q_v ou Q_p respectivement. Rapporté à une mole d'avancement, on les nomme «chaleur de réaction» à volume constant ou pression constante respectivement.

- Si la chaleur de la réaction Q est positif ($Q > 0$), la réaction est **endothermique** (le système **gagne de l'énergie** au cours de la réaction) ;
- Si Q est négatif ($Q < 0$), la réaction est **exothermique** (le système **perd de l'énergie** au cours de la réaction).

Intérêt: Calcul des installations industrielles,...etc.

- ⟨ Réaction exothermique: il faut éventuellement refroidir le milieu réactionnel pour éviter une explosion ou une détérioration de l'appareillage.

- ⟨ Réaction endothermique: il faut chauffer le réacteur pour conserver une réaction à une vitesse suffisante.

III.2.1. A volume constant: $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_v$

La chaleur reçue par le système (réaction chimique) est égale à sa variation d'énergie interne.

$$Q_v = \Delta U_R$$

Exemple: réaction en phase gazeuse: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

III.2.2. A pression constante: $\Delta H = Q_p$

C'est le cas le plus fréquent en chimie. Lorsqu'un système évolue à pression constante, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

$$Q_p = \Delta H_R$$

Exemple: combustion dans l'air $C + O_2 \rightarrow CO_2$

III.3. Relation entre ΔH_R et ΔU_R ou (Q_p et Q_v)

Soit un système évoluant entre un état initial (i) et un état final (f), on a:

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \text{ ou bien } Q_p = Q_v + \Delta(PV)$$

III.3.1. Cas d'une réaction entre des liquides ou solides sous pression constante

Dans ce cas le volume initial est approximativement le volume final: $V_i = V_f \Rightarrow \Delta V = 0$.

Comme $P = \text{cste}$ et $V = \text{cste} \Rightarrow \Delta(PV) = 0$ ce qui donne:

$$\Delta H_R = \Delta U_R \text{ ou bien } Q_p = Q_v$$

III.3.2. Cas d'une réaction entre des gaz sous pression et température constantes

Dans ce cas : $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + P(V_f - V_i) = \Delta U + (P \cdot V_f - P \cdot V_i)$

Comme les gaz sont supposés parfaits: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, c'est à dire:

$$P.V_i = n_i.R.T \quad (\text{pour les Réactifs})$$

$$P.V_f = n_f.R.T \quad (\text{pour les produits})$$

$$\text{On aura: } \Delta H_R = \Delta U_R + (n_f.R.T - n_i.R.T) = \Delta U_R + R.T(n_f - n_i)$$

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta n.R.T \quad \text{ou bien } Q_p = Q_v + \Delta n.R.T$$

$$\text{Avec: } \Delta n = \sum v_{i_{\text{produits}}} - \sum v_{i_{\text{réactifs}}}$$

III.3.3. Cas d'une réaction entre des gaz, des liquides et des solides (cas général)

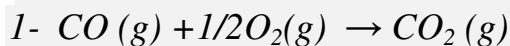
$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta n_{\text{gaz}}.R.T$$

$$\text{Avec: } \Delta n_{\text{gaz}} = \sum v_{i_{\text{gaz}}(\text{pr})} - \sum v_{i_{\text{gaz}}(\text{reac})}$$

Exemple:

- 1- Ecrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone ($\Delta H_R = -565,68 \text{ kJ/mol}$ à 298K).
- 2- Calculer ΔU_R .

Solution:



$$2- \Delta U_R = \Delta H_R - \Delta n_{\text{gaz}}.R.T \quad \text{avec } \Delta n_{\text{gaz}} = 1 - 1 - 1/2 = -1/2 \Rightarrow$$

$$\Delta U = -565,68.10^3 - (-1/2) \times 8,314 \times 298 = -563,48 \text{ kJ/mol.}$$

III.4. Etat standard

Afin de comparer les effets thermiques de différentes réactions, il convient de définir les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées.

Un corps est à l'état standard (état de référence conventionnel), s'il est à l'état pur, pris dans son état physique le plus stable sous la pression de référence P° de **1 bar**, généralement **1 atm**.

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 ΔH°_R .

L'enthalpie standard d'une réaction s'écrit: ΔH°_T si $T=298K$, on écrit ΔH°_{298} .

III.4.1. Enthalpie standard de formation (ΔH°_f)

Quand il s'agit d'une réaction de formation d'un composé à partir de corps simples pris dans l'état standard; on parle d'enthalpie standard de formation de ce composé notée: ΔH°_f .

On définit aussi l'enthalpie molaire standard de formation comme étant la chaleur dégagée ou absorbée, lors de la formation d'une mole du composé, sous 1 bar à partir des éléments (corps simples) dans leur état standard. Son unité dans le S.I est le : $KJ.mol^{-1}$.

Par convention, l'enthalpie molaire standard de formation de tous les corps pur simple dans l'état standard est nulle quel que soit T.

$$\Delta H^\circ_f(\text{corps simples})=0$$

Exemples:

- Exemples de corps simples:

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	Br ₂	I ₂	H ₂	S ₈	P ₄	C _{graphite}	Na	N ₂	O ₂
Etat physique sous P°	l	s	g	s	s	s	s	g	g

- L'oxygène se trouve à T=298K à l'état diatomique gazeux: $\Delta H^\circ_f(O_2 \text{ gaz})=0$;
- Réaction de formation de H₂O(l): $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, $\Delta H^\circ_f(H_2O)_l = -68,32 \text{ Kcal/mol}$;
- Réaction de formation de CO₂ gaz: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^\circ_f(CO_2)_g = -94 \text{ Kcal/mol}$;

- Réaction de formation de CO gaz: $C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_f^\circ(CO)_g = 26,42 \text{ Kcal/mol}$.

Remarque :

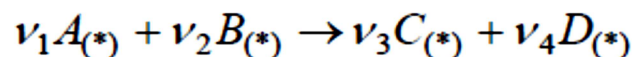
⟨ Si $\Delta H_f^\circ(\text{composé}) < 0 \Rightarrow$ le corps est **plus stable** que ses éléments.

⟨ Si $\Delta H_f^\circ(\text{composé}) > 0 \Rightarrow$ le corps est **moins stable** que ses éléments.

III.4.2. Enthalpie standard de réaction (ΔH_R°) - Loi de HESS (1802-1850)

III.4.2.1. A partir des enthalpies standard de formation

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:

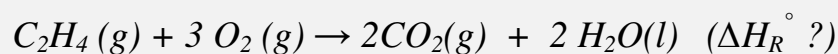
$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{réactifs})$$

En appliquant la loi de Hess sur la réaction précédente, on pourra écrire:

$$\Delta H_R^\circ = \nu_3 \cdot \Delta H_f^\circ(C) + \nu_4 \cdot \Delta H_f^\circ(D) - \nu_1 \cdot \Delta H_f^\circ(A) - \nu_2 \cdot \Delta H_f^\circ(B)$$

Exemple:

Calcule de la variation d'enthalpie de la réaction suivante à 298K:



Avec à 298K: $\Delta H_f^\circ(C_2H_4, g) = 12,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -94,05 \text{ kcal.mole}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O, l) = -68,32 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

Solution:

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(CO_2, g) + 2\Delta H_f^\circ(H_2O, l) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4, g) - 3\Delta H_f^\circ(O_2, g)$$

$$\Delta H_f^\circ(O_2, g) = 0$$

$$\Delta H_R^\circ = 2(-94,05) + 2(-68,32) - (12,5) = -337,24 \text{ Kcal}$$

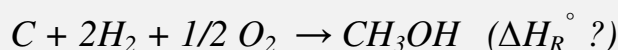
III.4.2.2. A partir des enthalpies standard d'autres réactions

Quand une réaction chimique peut s'écrire comme une combinaison linéaire de plusieurs réactions, l'enthalpie standard de cette réaction s'exprime par une combinaison linéaire, avec les coefficients pertinents, des enthalpies standard des différentes réactions chimiques (ν_i étant positif ou négatif):

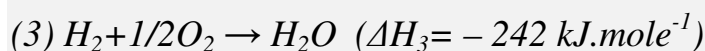
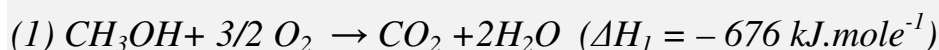
$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{R_i}^\circ (\text{réaction } i)$$

Exemple:

Calcule de la variation d'enthalpie de la réaction suivante:

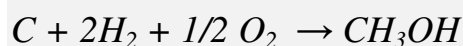
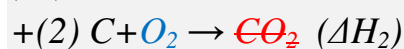


À partir des équations thermochimiques suivantes:



Solution :

On Remarque que si on inverse la réaction (1), si on garde la réaction (2) telle qu'elle est et si on multiplie la réaction (3) par deux, on pourra trouver par addition la réaction principale:



$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + 2\Delta H_3 = 676 - 394 + 2(-242) = -202 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

III.4.3. Enthalpie standard de combustion (ΔH_{comb}°)

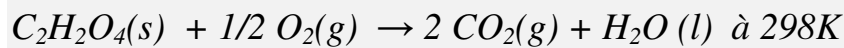
L'enthalpie standard de combustion d'un composé ou d'un corps simple est la variation d'enthalpie accompagnant la réaction complète d'oxydation d'une mole d'un corps pur par O_2 .

Exemple:

Calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide ($C_2H_2O_4$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standard de formation. Sachant que:

$$\Delta H_f^\circ, 298(C_2H_2O_4, s) = -1822,2 \text{ kJ.mole}^{-1}; \Delta H_f^\circ, 298(CO_2, g) = -393 \text{ kJ.mole}^{-1}; \\ \Delta H_f^\circ, 298(H_2O, l) = -285,2 \text{ kJ.mole}^{-1}.$$

Solution:



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide, On applique la loi de Hess:

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(CO_2, g) + \Delta H_f^\circ(H_2O, l) - \Delta H_f^\circ(C_2H_2O_4, s) - 1/2 \Delta H_f^\circ(O_2, g)$$

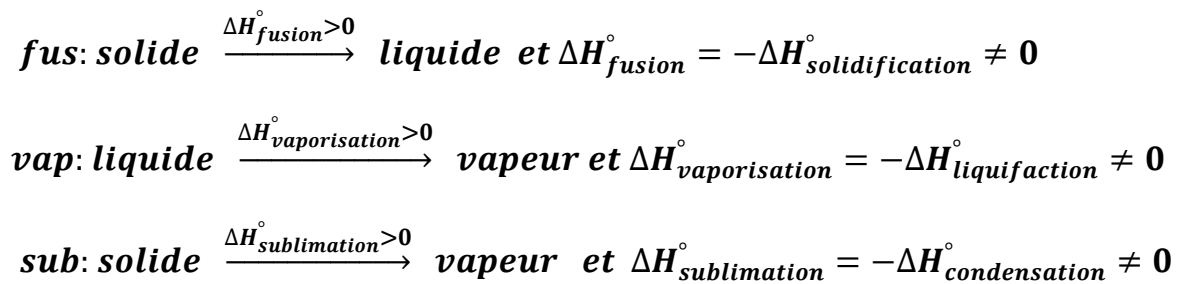
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle :

$$\Delta H_f^\circ(O_2, g) = 0$$

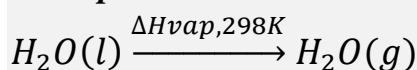
$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{comb} = 2(-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ kJ}$$

III.4.4. Enthalpie de changement de phase (ΔH° ou L)

C'est l'énergie nécessaire pour transformer 1 mole d'un corps d'un état physique à un autre:



Exemple:



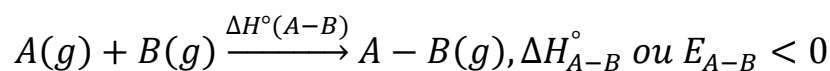
$$\Delta H^\circ_{vap}(H_2O)_l = \Delta H^\circ_f(H_2O)_g - \Delta H^\circ_f(H_2O)_l = -57,8 - (-68,32) = 10 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{liq}(H_2O)_g = -\Delta H^\circ_{vap}(H_2O)_l = -10 \text{ kcal/mol}$$

III.4.5. Energie (ou enthalpie) de liaison (E ou ΔH°)

L'énergie de liaison est définie comme étant la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1 atmosphère. C'est une énergie libérée, elle est donc toujours négative, elle s'exprime en J/mol.

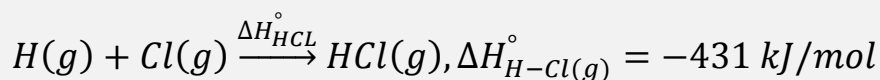
La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit :



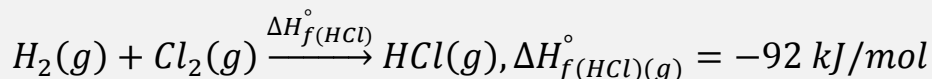
Avec A et B sont des atomes.

Exemple:

Soit la réaction suivante:



ΔH_{H-Cl}° est différente de l'enthalpie standard de formation de HCl: $\Delta H_f^\circ(HCl)g$ qui est définie par rapport aux corps simples:



Remarques:

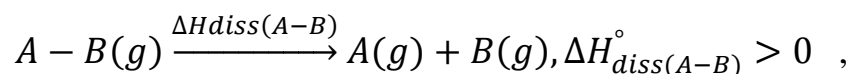
- Plus la variation d'enthalpie mise en jeu est grande, plus la liaison est forte;
- ΔH_{A-B}° dépend de la liaison A-B, mais aussi de l'environnement.

Exemple:

- La liaison O-H: $\Delta H_{O-H}^\circ = -498 \text{ kJ/mol}$ dans H_2O (H-O-H) et -377 kJ/mol 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.

III.4.6. Enthalpie de dissociation de liaison (ou enthalpie d'atomisation)

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



Naturellement, l'enthalpie molaire de dissociation est opposée à l'énergie de liaison car il faut fournir de l'énergie pour casser la liaison.

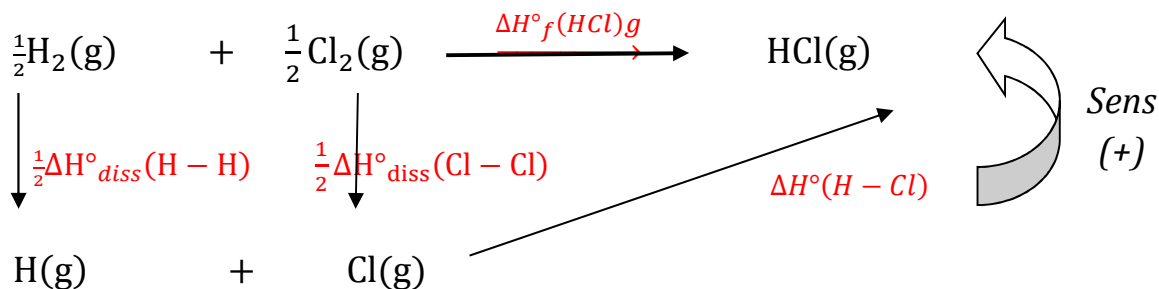
$$\Delta H^\circ_{diss} (A-B) = - E (A-B) \text{ ou } \Delta H^\circ (A-B)$$

III.5. Cycle de BORN-HABER

a- Cycle d'une molécule biatomique

Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'acide chlorhydrique gazeux, à 298K, à partir des enthalpies de liaison suivantes en kJmol^{-1} :

$$\Delta H^\circ_{H-Cl} = - 428 \text{ KJ/mol} , \Delta H^\circ_{H-H} = -432 \text{ KJ/mol} \text{ et } \Delta H^\circ_{Cl-Cl} = - 420 \text{ KJ/mol}.$$



$$\sum \Delta H^\circ_{cycle} = 0$$

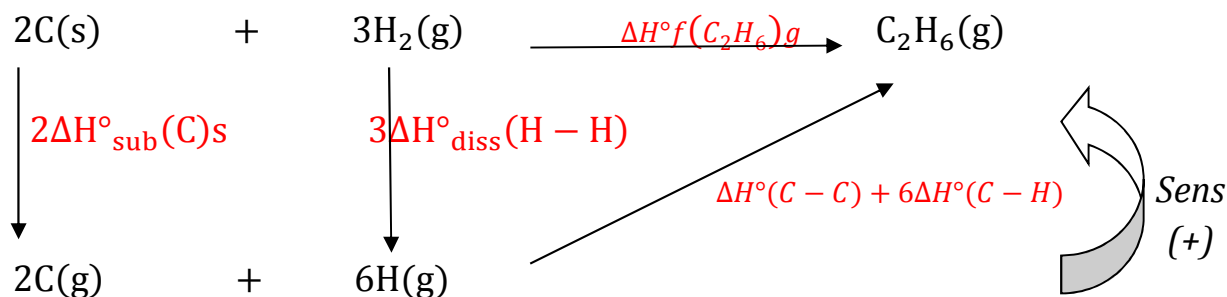
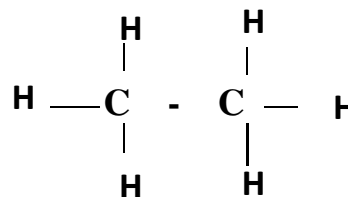
$$\frac{1}{2}\Delta H^\circ_{diss}(H-H) + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{diss}(Cl-Cl) + \Delta H^\circ(H-Cl) - \Delta H^\circ_f(HCl)g = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{2}\Delta H^\circ(H-H) - \frac{1}{2}\Delta H^\circ(Cl-Cl) + \Delta H^\circ(H-Cl) - \Delta H^\circ_f(HCl)g = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f(HCl)g = \Delta H^\circ(H-Cl) - \frac{1}{2}\Delta H^\circ(H-H) - \frac{1}{2}\Delta H^\circ(Cl-Cl)$$

$$\Delta H^\circ_f(HCl)g = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b- Cycle d'une molécule polyatomique:



$$\sum \Delta H^{\circ}_{cycle} = 0$$

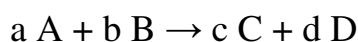
$$2\Delta H^{\circ}_{sub}(C)s + 3\Delta H^{\circ}_{diss}(H-H) + \Delta H^{\circ}(C-C) + 6\Delta H^{\circ}(C-H) - \Delta H^{\circ}_f(C_2H_6)g = 0$$

$$\Rightarrow 2\Delta H_{sub}(C)s + 3\Delta H_{diss}(H-H) + \Delta H(C-C) + 6\Delta H(C-H) - \Delta H_f(C_2H_6)g = 0$$

III.6. Influence de la température sur les chaleurs de réaction – Loi de Kirchhoff (1824-1887)

La loi de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie d'une réaction à une température T , $\Delta H^{\circ}_R(T)$ connaissant l'enthalpie de la réaction à 298 K ou une autre température T_0 , $\Delta H^{\circ}_R(T_0)$.

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



On cherche à calculer $\Delta H^{\circ}_R(T)$ de la même réaction à la température T ($T \neq T_0$). Les autres paramètres (pression, états physiques des produits et réactifs) restant constants dans l'intervalle de température (T_0, T), alors on peut écrire:

$$\Delta H^{\circ}_R(T) = \Delta H^{\circ}_R(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT$$

$$\text{Avec : } \Delta C_p = \sum \nu_i \cdot C_{p_i} (\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot C_{p_i} (\text{réactifs})$$

En désignant par $C_{p_i}^{\circ}$ les capacités calorifiques molaires standard à pression constante des réactifs et des produits.

- La loi de Kirchhoff permet aussi de calculer la variation de l'énergie interne de la réaction à une température T , $\Delta U^{\circ}_R(T)$ de la même manière, connaissant $\Delta U^{\circ}_R(T_0)$ ainsi que les capacités calorifiques molaires standard à volume constant $C_{v_i}^{\circ}$:

$$\Delta U^{\circ}_R(T) = \Delta U^{\circ}_R(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_v \cdot dT$$

$$\text{Avec : } \Delta C_v = \sum \nu_i \cdot C_{v_i} (\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot C_{v_i} (\text{réactifs})$$

Remarques:

- < Les C_p et C_v sont généralement en fonction de la température, données par les formules empiriques de la forme: $C_p = a + bT + cT^2$ en J.mol⁻¹K⁻¹, les constantes a , b et c sont tabulées;

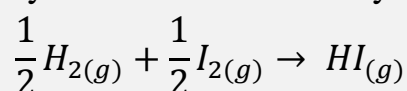
- ⟨ Si on suppose C_p et C_v des constantes (ne varient pas en fonction de la température), les expressions KIRCHHOFF deviennent:

$$\begin{aligned}\Delta H_R^\circ(T) &= \Delta H_R^\circ(T_0) + \Delta C_p \cdot (T - T_0) \\ \Delta U_R^\circ(T) &= \Delta U_R^\circ(T_0) + \Delta C_v \cdot (T - T_0)\end{aligned}$$

- ⟨ Dans le cas où il y a un changement de phase de l'un des réactifs ou produits 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 à $T=1000K$:



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

Constituant	H ₂	I ₂	HI
$\Delta H_f^\circ (kJ.mol^{-1}.K^{-1})$	0	62,1	25,9
$C_p^\circ (J.mol^{-1}.K^{-1})$	28,8	36,8	29,1

Solution:

On applique la loi de Kirchhoff à $C_{p_i}^\circ$ constantes:

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \Delta C_p \cdot (T - T_0)$$

Avec:

$$\Delta H_R^\circ(298K) = \Delta H_f^\circ(HI, g) - 1/2\Delta H_f^\circ(H_2, g) - 1/2\Delta H_f^\circ(I_2, g) = -5,15 kJ.mol^{-1}$$

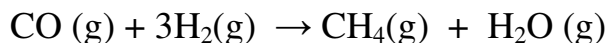
$$\Delta C_p = \Delta C_p^\circ(HI, g) - 1/2C_p^\circ(H_2, g) - 1/2C_p^\circ(I_2, g) = -3,7 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ(1000K) = -5,15 - 3,7 \cdot 10^{-3}(1000 - 298) = -7,74 kJ.mol^{-1}.$$

Exercices corrigés

Exercice 01:

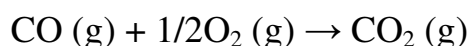
1- Calculer l'enthalpie standard ΔH°_R , 298 K de la réaction suivante:



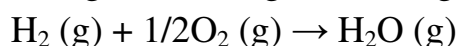
2- En déduire la valeur de l'énergie interne ΔU°_R , 298K de la même réaction.

3- Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

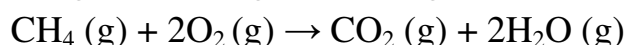
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H^\circ_{\text{comb},298 \text{ K}}$ de CO, de H₂ et de CH₄ :



$$\Delta H^\circ_{\text{comb},298\text{K}} (1) = -283 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}, 298\text{K}} (2) = -241, 8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}, 298\text{K}} (3) = -803, 2 \text{ kJ}$$

Exercice 02:

La combustion dans une bombe calorimétrique (volume constant) d'une pastille de 3,762g d'acide benzoïque (C₆H₅COOH) de masse molaire 122,12g·mol⁻¹ dégage 99,44kJ à 298,15 K.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion.

2. Calculer la valeur de l'énergie interne molaire de combustion $\Delta U^\circ_{\text{comb}}$ de l'acide benzoïque à 298,15 K.

3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de combustion $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ de l'acide benzoïque à 298,15 K.

4. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire standard de formation ΔH°_f de l'acide benzoïque.

Données: ΔH°_f à 298,15K en: $\text{H}_2\text{O}(l) = -285,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 03:

1. La réaction reformage de l'heptane gazeux fournit du toluène C₆H₅-CH₃(g) et du dihydrogène. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. A 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est de $+237,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à température plus élevée. Donner l'expression de l'enthalpie standard ΔH_r° en fonction de la température:

- (a) en utilisant les capacités calorifiques standard approximatives à 298 K ;
 (b) en utilisant les capacités calorifiques standard en fonction de la température valables entre 298 K et 1000 K.

3. Calculer sa valeur à 750 K dans les deux cas.

Données: capacités calorifiques molaires standard sous pression constante C_p en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

	298K	298K à 1000K
$C_7H_{16}(g)$	166,0	$98,75+0,290T$
$H_2(g)$	28,8	$28,30+0,002T$
$C_6H_5-CH_3(g)$	103,7	$46,40+0,229T$

Exercice 03:

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à $-212,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

. Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K.

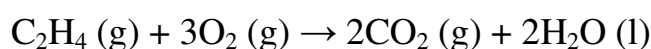
On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants:

	CH_4, g	O_2, g	CO_2, g	H_2O, g	H_2O, l
$C_p (\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	13,2	7,6	11,2	9,2	18,0

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ, 373K (H_2O, l) = 9,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 05:

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone:

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $C_2H_4(g)$.
2. Calculer l'énergie de liaison C = C dans $C_2H_4(g)$

Données: $\Delta H^\circ_{sub}(C,s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(CO_2,g) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_f^\circ(H_2O,l) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

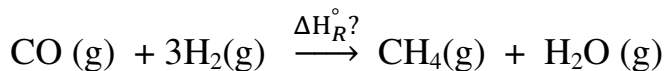
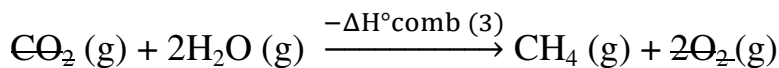
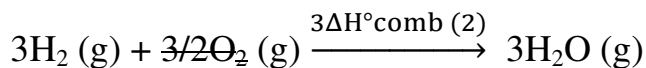
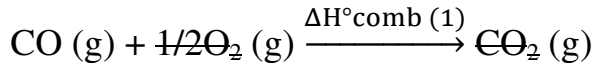
Liaison	H-H	C-H	C-C
$E, \Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 434,7	- 413,8	- 263,3

Corrigés

Exercice 01

1- Enthalpie standard $\Delta H^\circ_{R,298 K}$

A partir des réactions de combustion, si on garde la réaction (1) telle qu'elle est, si on multiplie la réaction (2) par trois, et si on inverse la réaction (3), on pourra trouver par addition la réaction principale:



$$\Rightarrow \Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{\text{comb}}(1) + 3\Delta H^\circ_{\text{comb}}(2) - \Delta H^\circ_{\text{comb}}(3)$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_R = -283 + 3(-241,8) - (-803,2) = -206,23 \text{ kJ}$$

2- Energie interne $\Delta U^\circ_{R,298 K}$

D'après la relation: $\Delta U^\circ_R = \Delta H^\circ_R - \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T$

$$\text{Avec : } \Delta n_{\text{gaz}} = 1 + 1 - 1 - 3 = -2$$

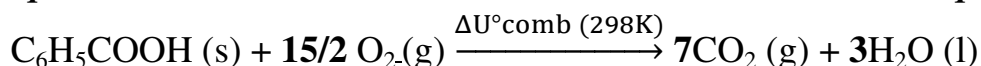
$$\Rightarrow \Delta U^\circ_R = -206,23 - (-2) \cdot 8,32 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -201,8 \text{ kJ}$$

3- Type de réaction :

Comme la chaleur de la réaction est négative ($\Delta H^\circ_R < 0$ et $\Delta U^\circ_R < 0$) \Rightarrow la réaction est exothermique.

Exercice 02 :

1- L'équation-bilan de la réaction de combustion de l'acide benzoïque



2- l'énergie interne molaire de combustion ΔU_{comb}° de l'acide benzoïque

$$\Delta U_{comb}^\circ = \frac{\Delta U_R^\circ}{n}, \text{ Avec } n = \frac{m}{M} = \frac{3,762}{122,12} = 0,031 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{comb}^\circ = \frac{99,44}{0,031} = -3207,74 \text{ kJ/mol}$$

3- l'enthalpie molaire de combustion ΔH_{comb}° de l'acide benzoïque

D'après la relation: $\Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + \Delta n_{gaz} \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -3207,74 + \left(7 - \frac{15}{2}\right) \cdot 8,32 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -3208,24 \text{ kJ/mol}$$

4- l'enthalpie molaire standard de formation ΔH_f° de l'acide benzoïque.

En appliquant la loi de Hess :

$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{produits}) - \sum v_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{réactifs})$$

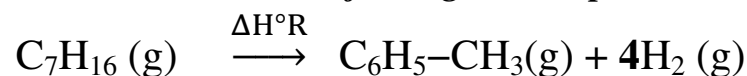
$$\Rightarrow \Delta H_{comb}^\circ = 7\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, g)$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, g) = 7\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_{comb}^\circ$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, g) &= 7(-393,51) + 3(-285,84) - (-3208,24) \\ &= -403,85 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Exercice 03 :

1- L'équation-bilan de la réaction de reformage de l'heptane :



2- Relation de ΔH_R° en fonction de T:

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT$$

a- A Cp constante:

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \Delta C_p \cdot (T - T_0)$$

Avec:

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= C_p(C_6H_5 - CH_3, g) + 4 \cdot C_p(H_2, g) - C_p(C_7H_{16}, g) \\ &= 103,7 + (4 \cdot 28,8) - 166 = 52,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ(T) = +237,8 + 52,9 \cdot 10^{-3}(T - 298) = 222 + 52,9 \cdot 10^{-3}T.$$

b- A Cp en fonction de T:

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= (46,40 + 0,229T) + 4(28,30 + 0,002T) - (98,75 + 0,290T) \\ &= 60,85 - 0,053T \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ(T) = +237,8 + \int_{T_0}^T (60,85 - 0,053T) \cdot 10^{-3} \cdot dT$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta H_R^\circ(T) &= +237,8 + 10^{-3} \left[60,85T - 0,053 \frac{T^2}{2} \right]_{298}^T \\ &= +237,8 + 60,85 \cdot 10^{-3}(T - 298) - \frac{0,053 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) = \\ &= +222 + 60,85 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2\end{aligned}$$

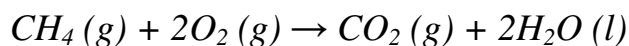
3. Calculer de ΔH_R° à 750 K :

$$\text{a- } \Delta H_R^\circ(T) = 222 + 52,9 \cdot 10^{-3}(750) = +261,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{b - } \Delta H_R^\circ(T) &= +222 + 60,85 \cdot 10^{-3} \cdot (750) - 26,5 \cdot 10^{-6} \cdot (750)^2 \\ &= +252,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Exercice 04:

- Enthalpie de combustion du méthane à 1273 K:



$$\Delta H_{comb}^\circ(298K) = -212,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On remarque un changement de phase de l'un des produits dans l'intervalle (298K, 1273K), vaporisation de H₂O à 373 K, donc on applique la loi de Kirchhoff modifiée avec changement de phase:

$$\begin{aligned} \Delta H_{comb}^{\circ}(1273 K) &= \Delta H_R^{\circ}(298 K) + \int_{298}^{373} \Delta Cp. dT + n_{H_2O} \cdot \Delta H_{vap}^{\circ}(H_2O, 373K) \\ &+ \int_{373}^{1273} \Delta Cp'. dT \end{aligned}$$

Comme les Cp_i sont constantes:

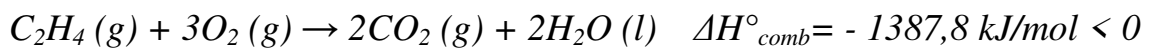
$$\begin{aligned} \Delta H_{comb}^{\circ}(1273 K) &= \Delta H_{comb}^{\circ}(298 K) + \Delta Cp. (373 - 298) \\ &+ n_{H_2O} \cdot \Delta H_{vap}^{\circ}(H_2O, 373K) + \Delta Cp'. (1273 - 373) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Cp &= Cp(CO_2, g) + 2Cp(H_2O, l) - Cp(CH_4, g) - 2Cp(O_2, g) \\ &= 11,2 + (2.18,0) - 13,2 - (2.7,6) = 18,8 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Cp' &= Cp(CO_2, g) + 2Cp(H_2O, g) - Cp(CH_4, g) - 2Cp(O_2, g) \\ &= 11,2 + (2.9,2) - 13,2 - (2.7,6) = 1,2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{comb}^{\circ}(1273 K) &= -212,8 + 18,8 \cdot 10^{-3} (373 - 298) + 2.9,7 \\ &+ 1,2 \cdot 10^{-3} (1273 - 373) = -190,9 \text{ kcal. mol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 05:



1. l'enthalpie molaire standard de formation de $C_2H_4(g)$:

En appliquant la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta H_R^{\circ} &= \sum v_i \cdot \Delta H_{f_i}^{\circ} (\text{produits}) - \sum v_i \cdot \Delta H_{f_i}^{\circ} (\text{réactifs}) \\ \Rightarrow \Delta H_{comb}^{\circ} &= 2\Delta H_f^{\circ}(CO_2, g) + 2\Delta H_f^{\circ}(H_2O, l) - \Delta H_f^{\circ}(C_2H_4, g) \\ \Rightarrow \Delta H_f^{\circ}(C_2H_4, g) &= 2\Delta H_f^{\circ}(CO_2, g) + 2\Delta H_f^{\circ}(H_2O, l) - \Delta H_{comb}^{\circ} \\ \Rightarrow \Delta H_f^{\circ}(C_2H_4, g) &= 2(-393) + 2(-284,2) - (-1387,8) \\ &= 33,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Chapitre IV:
Deuxième Principe de la
Thermodynamique

IV.1. Nécessité d'un second principe

Le premier principe permet de faire le bilan d'énergie des systèmes; mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes. Considérons la transformation suivante:

- Un corps chaud est mis en contact avec un corps froid. De la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'obtention d'une même température dans les deux cas:

Corps chaud + Corps froid → 2 Corps à même température

- Le premier principe n'interdit pas la transformation inverse et pourtant on ne l'observe jamais. La transformation inverse est toutefois possible si on apporte de l'énergie:

2 Corps à même température → Corps chaud + Corps froid

Le 1er principe fournit le bilan énergétique d'une transformation sans fournir d'information sur le genre de processus qui a lieu. Il ne permet pas non plus de prédire quel sera l'état du système dans des conditions données. Il doit donc être complété; c'est l'objet du second principe. Ce dernier est dit principe d'évolution puisqu'il précise si telle ou telle transformation est possible ou non.

IV.2. Énoncés du deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe déclare que les systèmes ont tendance à évoluer à partir de configurations très ordonnées et statistiquement improbables vers des configurations désordonnées plus probables. Les systèmes tendent donc vers des états de désordre moléculaire maximum.

IV.3. Fonction entropie S

- Le deuxième principe de la thermodynamique consiste à introduire une fonction que l'on appelle entropie notée S extensive et non conservative qui est une mesure de désordre qui ne peut qu'augmenter sans intervention extérieure.
- Pour un système isolé, S conserve sa valeur seulement dans les évolutions réversibles et croît toujours dans les évolutions irréversibles.

IV.3.1. Définition microscopique de l'entropie

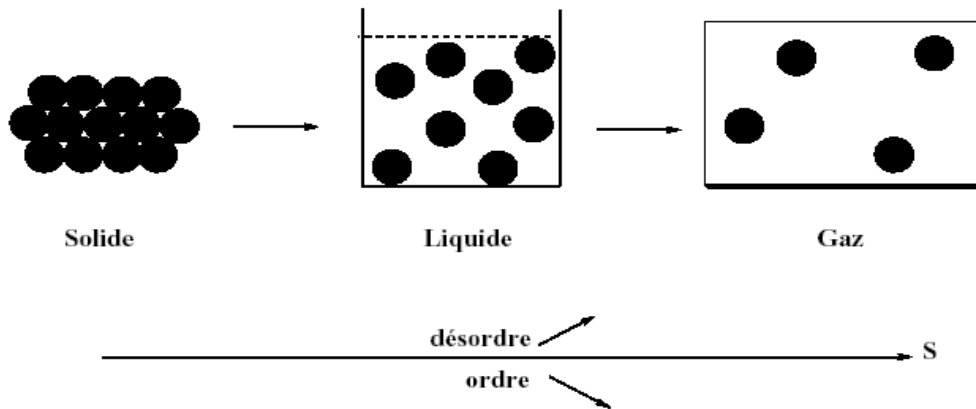
On définit microscopiquement l'entropie par:

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{Relation de Boltzmann})$$

S : L'entropie s'exprime en $J.K^{-1}$;

K: La constante de Boltzman ($k=1.38.10^{-23} J.K^{-1}$)

Ω : la probabilité thermodynamique d'un état macroscopique (l'expression du désordre moléculaire)



IV.4. Expression du deuxième principe

Considérons un système fermé qui évolue de l'état **A** à l'état **B**; supposons que sa température est uniforme en tout point de celui-ci, mais éventuellement variable au cours du temps. Si le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur δQ , échangés pendant le temps dT durant lequel la température est T, la variation d'entropie ΔS s'écrit:

$$\Delta S = \Delta Si + \Delta Sech$$

Avec :

ΔS : variation d'entropie du système, une fonction d'état ne dépend pas des conditions d'évolution du système ni de type de transformation (réversible ou irréversible).

$\Delta Sech$ (< 0 ou > 0): l'entropie d'échange est la variation d'entropie due aux échanges de chaleur avec l'extérieur. $\Delta Sech$ n'est pas une fonction d'état dépend des conditions d'évolution du système.

$$\Delta Sech = \int \frac{\delta Q}{T}$$

ΔSi (≥ 0): l'entropie interne ou de source créée dans le système. Les gains d'entropie dus à l'irréversibilité éventuelle des phénomènes (perte d'énergie, frottement....):

IV.4.1. Cas d'un système isolé

Pour un système isolé il n'y a pas d'échange de chaleur, $\Delta S_{ech}=0$, donc:

$$\Delta S = \Delta S_i \geq 0$$

- Si $\Delta S_i > 0 \Rightarrow$ transformation **irréversible réelle**;
- Si $\Delta S_i = 0 \Rightarrow$ transformation **réversible idéale**.

Exemple: l'univers est un système isolé dont l'entropie augmente dans les transformations réelles (le désordre augmente)

IV.4.2. Cas d'un système non isolé

Pour un système non isolé, l'entropie peut être négative c'est à dire l'entropie du système diminue lorsque l'entropie du milieu extérieur augmente:

$$\Delta S_{tot}(univers) = \Delta S_{syst} + \Delta S_{m. ext} \geq 0,$$

$$donc si \Delta S_{syst} < 0 \rightarrow \Delta S_{ext} > 0$$

IV.5. Expression différentielle de l'entropie

Supposons une transformation réversible ($dS_i = 0$). Le deuxième principe donne:

$$dS = dS_{ech} = \frac{\delta Q}{T}$$

D'après le premier principe: $dU = \delta Q + \delta W$, donc $\delta Q = dU - \delta W$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{\delta W}{T}$$

Avec :

$dS = \frac{\delta Q}{T}$: La variation d'entropie pour une transformation réversible (entropie interne du système est nulle). Ce qui donne:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = dU + d(PV) \Rightarrow dH = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$$

Cela confirme le fait que l'entropie S est bien une fonction d'état extensive car U ; T ; P et V le sont. Comme l'énergie interne, l'entropie ne dépend que de l'état du système et non de la manière dont on a atteint cet état.

IV.6. Entropie des gaz parfaits

IV.6.1. Expressions différentielles de l'entropie pour les gaz parfaits

En utilisant le premier et le deuxième principe et en supposant que la transformation est réversible infinitésimale de n moles de gaz parfait, on trouve les expressions différentielles de l'entropie:

IV.6.1.1. Expressions différentielles de l'entropie en fonction de T et V

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV = nCvdT, \text{ Avec } P=nRT/V$$

On en déduit:

$$dS = nCv \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (a)$$

IV.6.1.2. Expressions différentielles de l'entropie en fonction de T et P

$$dH = TdS + VdP = nCpdT, \text{ Avec } V=nRT/P$$

On en déduit:

$$dS = nCp \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (b)$$

IV.6.1.3. Expressions différentielles de l'entropie en fonction de P et V

En faisant (a)=(b), on aura:

$$nCv \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nCp \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{RdV}{V} = \frac{(Cp-Cv)dT}{T} - \frac{RdP}{P}, \text{ donc } \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

En remplaçant l'expression de (dT/T) dans l'eq (a) ou (b), on trouvera:

$$dS = nCv \frac{dP}{P} + nCp \frac{dV}{V} \quad \text{©}$$

IV.6.2. Expressions de ΔS pour les gaz parfaits

A partir de l'équation (a) et pour une transformation finie de i à f:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} nC_v \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

Ce qui donne :

$$(T, V) : \quad \Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (d)$$

A partir de l'équation (b):

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} nC_p \frac{dT}{T} - \int_{P_i}^{P_f} nR \frac{dP}{P}$$

Ce qui donne:

$$(T, P) : \quad \Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (e)$$

A partir de l'équation (c):

$$\Delta S = \int_{P_i}^{P_f} nC_v \frac{dP}{P} + \int_{V_i}^{V_f} nC_p \frac{dV}{V}$$

Ce qui donne:

$$(P, V) : \quad \Delta S = nC_v \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_p \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (f)$$

IV.6.3. Transformations des gaz parfait

En utilisant le premier et le deuxième principe et en supposant la transformation réversible de n moles de gaz parfait d'un état initial (i) vers un état final (f), on trouve les expressions de l'entropie pour les différentes transformations:

IV.6.3.1. Transformation isotherme (T=cste)

$$\text{On a : } dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$$

Avec : $Q = -W = +nRT \ln(V_f/V_i) = +nRT \ln(P_i/P_f)$ (pour une transformation isotherme)

$$\Rightarrow \Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

IV.6.3.2. Transformation isobare (p=cste)

On a : $dS = \frac{\delta Q}{T}$, Avec: $\delta Q = n \cdot C_p \cdot dT$ (pour une transformation isobare)

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\text{A } C_p = \text{cste} \Rightarrow \Delta S = n \cdot C_p \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = n \cdot C_p \cdot \text{Ln} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

IV.6.3.3. Transformation isochore (V=cst)

On a : $dS = \frac{\delta Q}{T}$, Avec: $\delta Q = n \cdot C_v \cdot dT$ (pour une transformation isobare)

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C_v \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\text{A } C_v = \text{cste} \Rightarrow \Delta S = n \cdot C_v \cdot \text{Ln} \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = n \cdot C_v \cdot \text{Ln} \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

IV.6.3.4. Transformation adiabatique

On a : $dS = \frac{\delta Q}{T}$, Avec: $\delta Q = 0$ (pour une transformation adiabatique)

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

On résume sur le tableau suivant les expressions de ΔS pour les différentes transformations des gaz parfaits:

Remarque: En utilisant les expressions générales des gaz parfaits (eq : d, e et f), on trouvera les mêmes relations de ΔS pour les différentes transformations des gaz parfaits.

IV.7. Variation d'entropie d'un corps pur

L'entropie d'un corps pur n'est jamais mesurée, mais calculée:

IV.7.1. Au cours d'un échauffement ou d'un refroidissement isobare

Supposons n moles d'une substance A de capacité calorifique molaire C_p sont chauffées ou refroidies lors d'une transformation réversible à pression constante de T_i à T_f :

On a : $dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T}$, soit par intégration:

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

Calculable après mesure de $C_p = C_p(T)$.

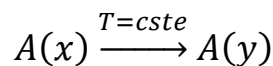
- Si $C_p = \text{cste}$, l'équation devient:

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

- Si $T_f > T_i$ (échauffement) \Rightarrow le désordre augmente $\Rightarrow \Delta S > 0$;
- Si $T_f < T_i$ (refroidissement) \Rightarrow le désordre diminue $\Rightarrow \Delta S < 0$.

IV.7.2. Au cours d'un changement de phase isobare

Tout changement de phase isobare étant également isotherme (car la température de changement d'état du corps pur reste constante. Considérons l'équation bilan de la réaction de changement d'état physique (de l'état x à l'état y):



Il vient:

$$\Delta S = \int \frac{dH}{T} = \frac{1}{T} \int dH = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

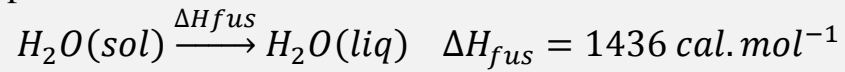
Avec

ΔH : enthalpie molaire de changement de phase (en J/mol ou cal/mol) ;

T: température de changement de phase (K).

$$\begin{aligned} \Delta S_{fus} &= \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} > 0, & \text{Avec: } \Delta S_{fus} &= -\Delta S_{sol} \\ \Delta S_{vap} &= \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} > 0, & \text{Avec: } \Delta S_{vap} &= -\Delta S_{liq} \\ \Delta S_{sub} &= \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}} > 0, & \text{Avec: } \Delta S_{sub} &= -\Delta S_{cond} \end{aligned}$$

Exemple : Lors de la fusion d'une mole de glace à 273,15 K, sous une pression d'une atmosphère:



$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{1436}{273,15} = 5,257 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

La variation d'entropie est positive et correspond à un état initial plus ordonné que l'état final.

Exercices corrigés

Exercice 01 :

- 1- Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme.
- 2- Même question que celle de 1, mais la détente n'est plus isotherme. La température passant de 300K à 290 K.

On donne : $C_v = 5 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 2 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 02:

On considère un gaz parfait dans état initial A caractérisé par: $P_A = 105 \text{ Pa}$, $V_A = 50 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$. Ce gaz subit successivement les quatre transformations réversibles suivantes :

- compression isotherme jusqu'à l'état B,
- chauffage isochore jusqu'à l'état C caractérisé par $T_C = 350 \text{ K}$,
- chauffage isobare jusqu'à l'état D caractérisé par $T_D = 400 \text{ K}$,
- détente adiabatique ramenant le gaz vers l'état A.

1. Déterminer les températures, volumes et pressions des différents états.
2. Calculer la variation d'entropie pour chaque transformation ainsi que pour le cycle.

Données: $C_p = 29,12 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ atm.l.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 03:

Un morceau de plomb de masse 2590 g et initialement à 38°C est mis en contact avec une source infinie de chaleur (thermostat) de température 400°.

Calculer :

1. La chaleur reçue par le plomb.
2. La variation d'entropie du plomb.
3. La chaleur cédée par la source.
4. La variation d'entropie de la source.
5. La variation d'entropie totale.

Données:

Masse molaire du plomb $M_{pb} = 207.2 \text{ g/mol}$

Température de fusion du plomb : 327°C

Capacité calorifique du plomb (solide) : $6,52 \text{ cal. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Capacité calorifique du plomb (liquide) : $7,50 \text{ cal. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Chaleur de fusion du plomb : $1440 \text{ Cal. mol}^{-1}$

Corrigés

Exercice 01:

1- Pour une transformation isotherme : $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$$\Rightarrow \Delta S = 2.2 \cdot \ln\left(\frac{50}{30}\right) = 2,04 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- En utilisant la relation d'entropie en fonction de T et V :

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 2.5 \cdot \ln\left(\frac{290}{300}\right) + 2.2 \cdot \ln\left(\frac{50}{30}\right) \\ &= 1,7 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 02:

1- *Les variables des différents états:*

a. **Etat initial (A):** $P_A = 10^5 \text{ Pa}$, $V_A = 50 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$

b. **Etat (D):** *état_D* $\xrightarrow{\text{adiabatique}}$ *état_A*, $T_D = 400 \text{ K}$, $V_D ?$, $P_D ?$

En appliquant les lois de Laplace (transformation adiabatique):

$$T_D \cdot V_D^{\gamma-1} = T_A \cdot V_A^{\gamma-1} \Rightarrow V_D^{\gamma-1} = \frac{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}{T_D} \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{1/\gamma-1}$$

Calcul de γ : D'après la relation de Mayer $C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$

$$\Rightarrow C_v = 29 - 8,32 = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{29}{20,8} = 1,4$$

$$\Rightarrow V_D = 50 \left(\frac{300}{400}\right)^{1/1,4-1} = 24,35 \text{ L}$$

$$P_D \cdot V_D = nRT_D \Rightarrow P_D = \frac{nRT_D}{V_D}; n ?$$

$$\text{Calcul de } n: P_A \cdot V_A = nRT_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R \cdot T_A} = \frac{10^5 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 300} = 2 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow P_D = \frac{2 \cdot 8,32 \cdot 400}{24,35 \cdot 10^{-3}} = 2,73 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

c. **Etat (C):** *état_C* $\xrightarrow{\text{isobare (p=cste)}}$ *état_D* $\Rightarrow P_C = P_D = 2,73 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T_C = 350 \text{ K}$

$$\Rightarrow V_C = \frac{nRT_C}{P_C} = \frac{2 \cdot 8,32 \cdot 350}{2,73 \cdot 10^5} = 21,31 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 21,31 \text{ L}$$

d. **Etat (B):** $\text{état}_A \xrightarrow{\text{isotherme } (T=cste)} \text{état}_B \Rightarrow T_B = T_A = 300 \text{ K}$

$\text{état}_B \xrightarrow{\text{isochore } (V=cst)} \text{état}_C \Rightarrow V_B = V_C = 21,31 \text{ L}$

$$\Rightarrow P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{2,8,32 \cdot 300}{21,31 \cdot 10^{-3}} = 2,34 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2- **Variation d'entropie ΔS :**

$$\Delta S_{AB}(\text{isotherme}) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) = 2,8,32 \cdot \ln\left(\frac{21,31}{50}\right)$$

$$= -14,19 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{BC}(\text{isochore}) = n \cdot Cp \cdot \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) = n \cdot Cp \cdot \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = 2,29 \cdot \ln\left(\frac{350}{300}\right) = 8,94 \text{ J/K}$$

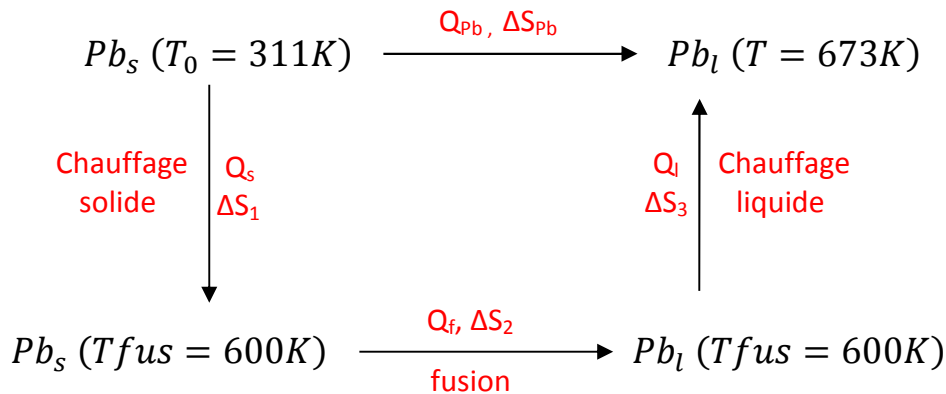
$$\Delta S_{CD}(\text{isobare}) = n \cdot Cv \cdot \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right) = n \cdot Cv \cdot \ln\left(\frac{P_D}{P_C}\right) = 2,20,8 \cdot \ln\left(\frac{400}{350}\right) = 5,55 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{DA}(\text{adiabatique}) = 0 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} \approx 0 \text{ J}$$

Exercice 03:

1- **Chaleur reçue par le plomb :**



$$Q_{Pb} = Q_s + Q_f + Q_l = n \cdot Cp(pb, s)(T_{fus} - T_0) + n\Delta H_{fus}(Pb) + n \cdot Cp(pb, l)(T - T_{fus})$$

$$Q_{Pb} = n \cdot [Cp(pb, s)(T_{fus} - T_0) + \Delta H_{fus}(Pb) + Cp(pb, l)(T - T_{fus})]$$

$$Q_{Pb} = \frac{2590}{207,2} \cdot [6,52 \cdot (600 - 311) + 1440 + 7,50 \cdot (673 - 600)]$$

$$= 42,237 \text{ kcal}$$

2- Variation d'entropie du Plomb:

$$\begin{aligned}\Delta S_{Pb} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= n \cdot \left[Cp(pb, s) \ln \left(\frac{T_{fus}}{T_0} \right) + \frac{\Delta H_{fus}(Pb)}{T_{fus}} + Cp(pb, l) \ln \left(\frac{T}{T_{fus}} \right) \right] \\ \Delta S_{Pb} &= \frac{2590}{207,2} \cdot \left[6,52 \cdot \ln \left(\frac{600}{311} \right) + \frac{1440}{600} + 7,50 \cdot \ln \left(\frac{673}{600} \right) \right] =\end{aligned}$$

$$\Delta S_{Pb} = 94,31 \text{ cal/K}$$

3- Chaleur cédée par la source :

$$Q_{source} = -Q_{Pb} = -42,237 \text{ cal}$$

4- Variation d'entropie de la source :

$$\Delta S_{source} = \frac{Q_{source}}{T_{source}} = \frac{-42,237 \cdot 10^3}{673} = -62,759 \text{ cal/K}$$

5- Variation d'entropie totale :

$$\Delta S_T = \Delta S_{Pb} + \Delta S_{source} = 94,31 - 62,759 = 31,551 \text{ cal/K}$$

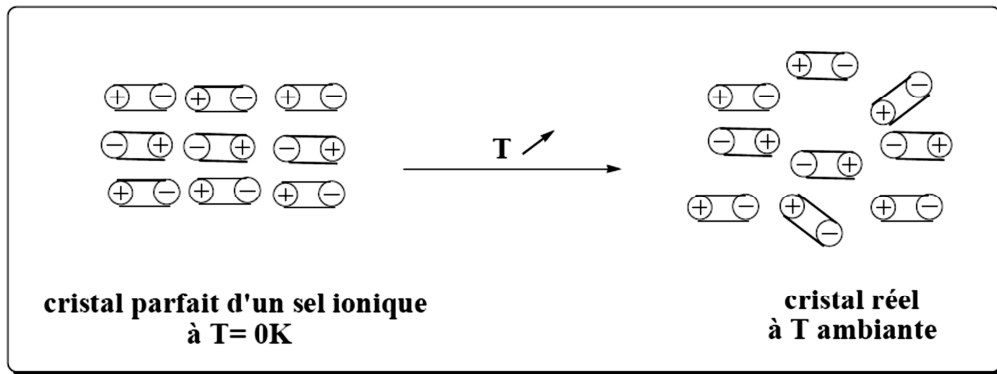
Chapitre V:
Troisième Principe
de la Thermodynamique
et Entropie Absolue

V.1. Enoncé du troisième principe (Nernst et Planck)

- L'entropie d'un corps pur solide cristallin est nulle au zéro absolu (0K):

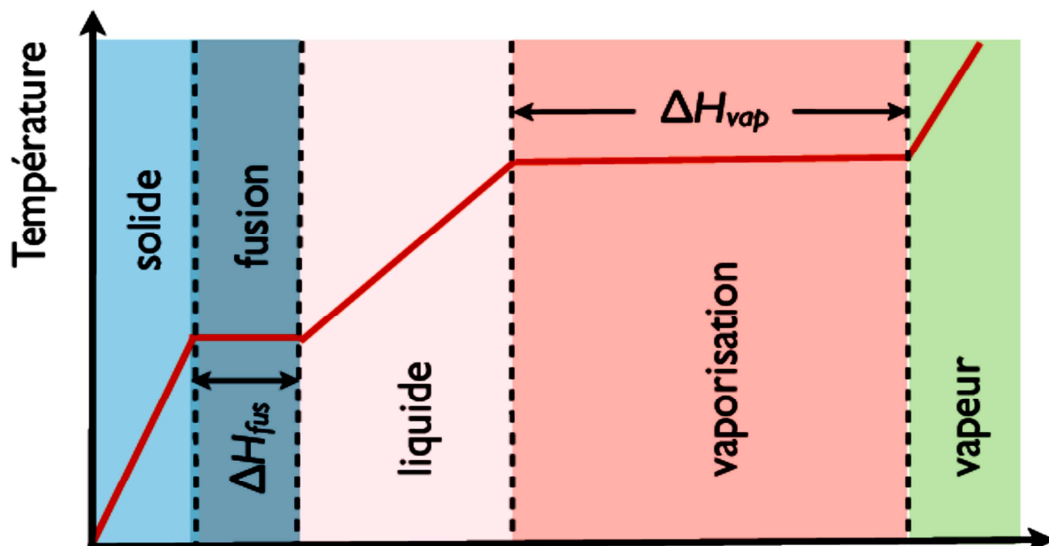
$$S(0K) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

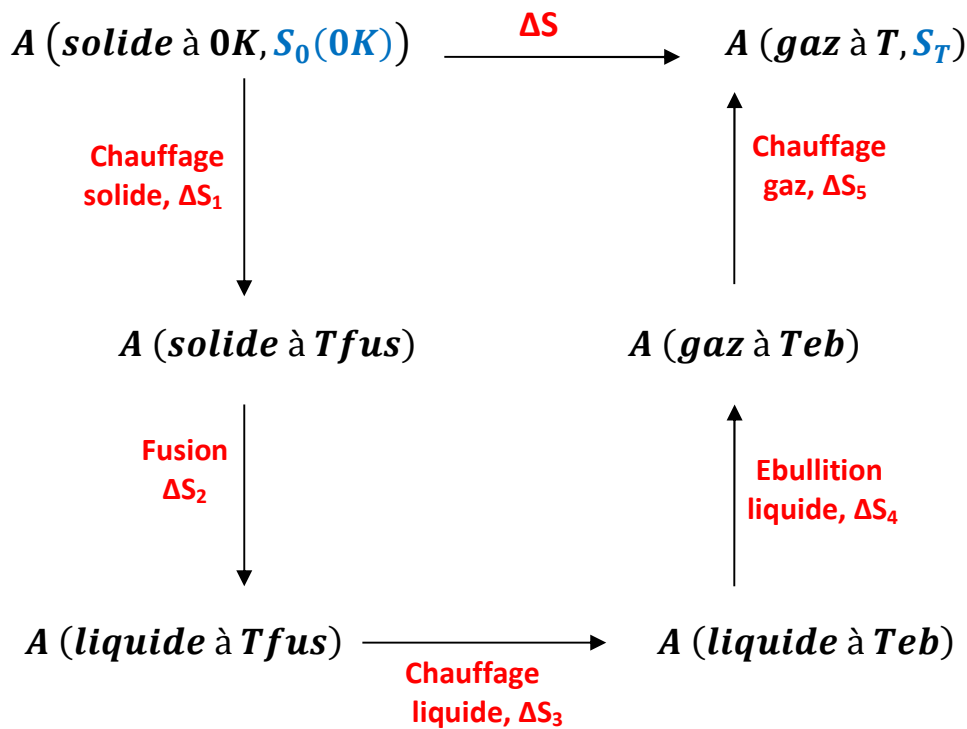
- A 0K la structure cristalline est très ordonnée est parfaite (pas de désordre moléculaire, $\Omega = 1$) $\Rightarrow S = K \cdot \ln \Omega = 0$



V.2. Entropie absolue molaire d'un corps pur à une température T, (S_T)

Pour une mole d'un corps pur A à trois phases (sol, liq, gaz) chauffé de 0K jusqu'à une température T à l'état gazeux. Les étapes sont schématisées comme suit:





$$\Delta S = S_T - S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

$$S_T - S_0 = \int_{0K}^{T_{fus}} C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} C_p(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T C_p(g) \frac{dT}{T}$$

Comme $S_0(0K)=0$ pour les corps purs cristallines, donc:

$$S_T = \int_{0K}^{T_{fus}} C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} C_p(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T C_p(g) \frac{dT}{T}$$

Avec :

S_T : l'entropie absolue molaire pour un corps pur à une température T (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

Connaissant les capacités calorifiques molaires du corps pur dans les différentes phases et connaissant les enthalpies de changement de phase, on peut calculer l'entropie absolue d'un corps pur à une température T .

Exemple

Calculer l'entropie de 36 g d'eau à 150 °C ($T = 423 \text{ K}$) à partir des données suivantes:

$$S_{298}(\text{eau}, l) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

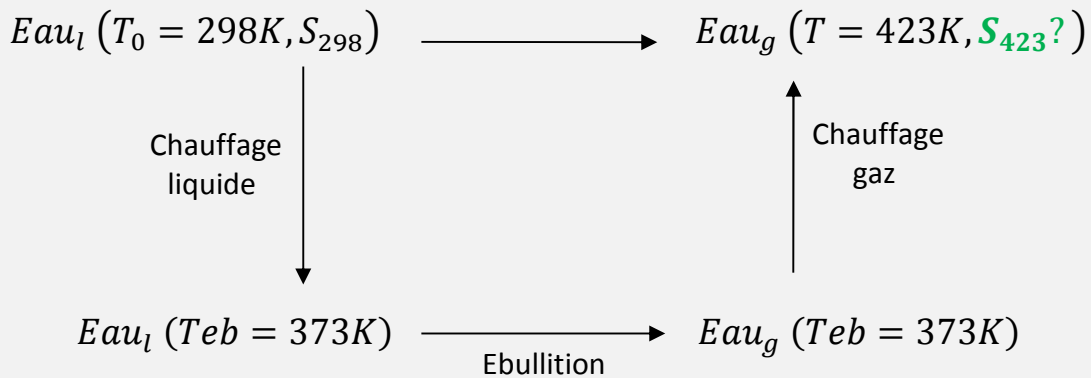
$$C_p(\text{eau}, l) = 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(eau, g) = 34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{eb}(eau) = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{eb} = 373 \text{ K}$$

Solution :

La transformation comporte deux chauffages isobares de phase pur et une transformation d'état du corps pur (ébullition):



$$S_{423}(eau, g) - S_{298}(eau, l) = \int_{T_0}^{T_{eb}} C_p(eau, l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{eb}(eau, l)}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T C_p(eau, g) \frac{dT}{T}$$

$$S_{423}(eau, g) = S_{298}(eau, l) + C_p(eau, l) \cdot \ln\left(\frac{T_{eb}}{T_0}\right) + \frac{\Delta H_{eb}(eau)}{T_{eb}} + C_p(eau, g) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{eb}}\right)$$

$$S_{423}(eau, g) = 70 + 75 \cdot \ln\left(\frac{373}{298}\right) + \frac{40,6 \cdot 1000}{373} + 24 \cdot \ln\left(\frac{423}{373}\right) = 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit pour 36g: $S_{423}(eau, g) = 200 \cdot (36/18) = 400 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

V.3. Entropie absolue molaire standard d'un corps pur (S_T°)

On donne dans le tableau suivant les entropies absolues molaires standards (sous pression $P^\circ=1 \text{ atm}$) de quelques corps purs à 298K, en $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Solide		liquide		gaz	
Ag	10,2	Br ₂	36,6	He	30,13
Al	6,77	H ₂ O	16,73	Ne	34,13
Na	12,2	Hg	18,17	H ₂	31,27
C _{graphite}	1,37			N ₂	45,7
C _{diamon}	0,6			H ₂ O	45,1
AgCl	23			CO ₂	51,1
				SO ₂	49,4

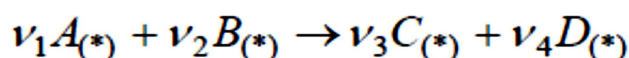
- ▣ On remarque en général que l'entropie des corps solides est moins élevée que celle des liquides et des gaz car leur structure est plus ordonnée ;

On remarque aussi que l'entropie des gaz polyatomiques est plus grande que celle des monoatomiques car ils ont un degré de liberté supplémentaire due aux vibrations des liaisons.

V.4. Variation d'entropie d'une réaction chimique (ΔS°_R)

On peut calculer la variation d'entropie d'une réaction chimique à partir des entropies absolues molaires standards des différents constituants.

Soit la réaction suivante:



La loi donne:

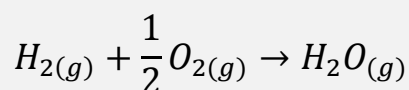
$$\Delta S^\circ_R = \sum \vartheta_i . S^\circ_i (\text{produits}) - \sum \vartheta_i . S^\circ_i (\text{réactifs})$$

En appliquant la loi sur la réaction précédente, on pourra écrire:

$$\Delta S^\circ_R = \vartheta_3 . S^\circ(C) + \vartheta_4 . S^\circ(D) - \vartheta_1 . S^\circ(A) - \vartheta_2 . S^\circ(B)$$

Remarque: On peut prédire le signe de ΔS°_R sans calcul, en comparant les quantités de matière des produits avec celles des réactifs s'ils sont dans la même phase, ou en comparant les différentes phases des réactifs avec celles des produits.

Exemple 1:



La réaction correspond à une diminution de l'entropie ($\Delta S^\circ_R < 0$), puisque à gauche, on a 1,5 moles de gaz et à droite une seule mole de gaz. Donc la diminution du nombre de mole de gaz implique la diminution des molécules ce qui conduit à la diminution du désordre ainsi que l'entropie.

Vérification:

$$\Delta S^\circ_R(298 K) = S^\circ_{298}(H_2 O)_g - S^\circ_{298}(H_2)_g - \frac{1}{2} . S^\circ_{298}(O_2)_g$$

$$\Delta S^\circ_R(298 K) = 45,1 - 31,2 - \frac{49}{2} = -10,6 \text{ cal/K.mol} < 0$$

Exemple 2:

La variation d'entropie de la réaction est positive ($\Delta S_R^\circ > 0$), puisqu'on a commencé avec un réactif solide et l'un des produits est un gaz. Donc le désordre augmente ainsi que l'entropie.

Vérification:

$$\Delta S_R^\circ(298\text{ K}) = S^\circ_{298}(\text{CaO})_s + S^\circ_{298}(\text{CO}_2)_g - S^\circ_{298}(\text{CaCO}_3)_s$$

$$\Delta S_R^\circ(298\text{ K}) = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ cal/K.mol}$$

V.5. Variation de l'entropie d'une réaction en fonction de la température (Loi de Kirchhoff)

Comme pour l'enthalpie, la loi de Kirchhoff permet de calculer l'entropie d'une réaction à une température T , $\Delta S_R^\circ(T)$ connaissant l'entropie de la réaction à 298 K ou une autre température T_0 , $\Delta S_R^\circ(T_0)$:

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}$$

Remarques :

Si les capacités calorifiques C_p des réactifs et des produits sont constantes, l'équation de Kirchhoff devient:

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(T_0) + \Delta C_p \cdot \ln(T/T_0)$$

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

Exercices corrigés

Exercice n°01 :

1. Quelle est l'entropie absolue molaire standard de l'eau à 25°C, sachant que :

$$S^{\circ 273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 10,26 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}, 273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1440 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = (11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3} T) \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

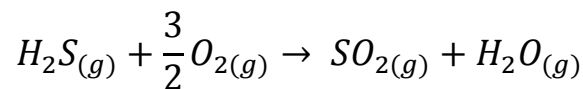
2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C, sachant que :

$$S^{\circ 298}(\text{H}_2, \text{g}) = 31,21 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S^{\circ 298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Exercice 02:

On considère la réaction en phase homogène sous une pression de 1 atm.



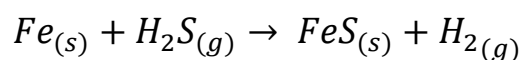
- 1- Prédire le signe de la variation d'entropie de la réaction précédente.
- 2- Calculer sa valeur à température 298K.
- 3- On augmente la température à 1000 K . Calculer la variation d'entropie de la réaction à 1000K.

Données :

	$C_p (\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^{\circ} (\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{S} (\text{g})$	6,96	49,16
$\text{O}_2(\text{g})$	6,15	49,01
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	7,22	45,00
$\text{SO}_2(\text{g})$	6,80	59,30

Exercice 03:

Soit la réaction suivante dans les conditions standards à 298K:



- 1- Calculer la variation d'entropie de la réaction précédente à 298K.
- 2- Calculer la variation d'entropie d'une mole de Fe puis une mole de FeS dans l'intervalle de température [298 K - 2000 K]
- 3- Calculer la variation d'entropie de la réaction (1) à 2000K.

Données :

	$H_2 (g)$	$H_2S (g)$	$Fe (s)$	$FeS (s)$
$S^\circ (cal.K^{-1}.mol^{-1})$	21,24	49,2	6,49	16,1
$\Delta H_f^\circ (cal/mol)$	0	-4820	0	-22720
$\Delta H_{fusion} (cal/mol)$	-	-	3640	7730
$C_p (cal.K^{-1}.mol^{-1})$	5,46	8,2	6	12

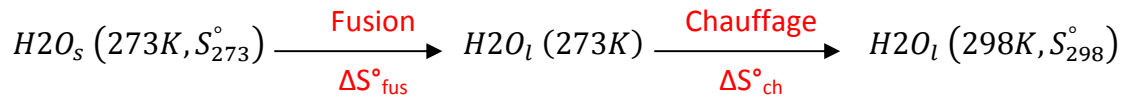
$$T_{fusion} (Fe)=1809 K$$

$$T_{fusion}(FeS)=1468 K$$

$$C_p(Fe,liq)=10 (cal.K^{-1}.mol^{-1})$$

$$C_p(FeS,liq)=18 (cal.K^{-1}.mol^{-1})$$

Corrigés

Exercice 01:**1- Entropie absolue molaire standard de l'eau à 25°C**

$$S_{298}^\circ(H_2O, l) - S_{273}^\circ(H_2O, s) = \Delta S_{fus}^\circ + \Delta S_{ch}^\circ$$

$$\Rightarrow S_{298}^\circ(H_2O, l) = S_{273}^\circ(H_2O, s) + \Delta S_{fus}^\circ + \Delta S_{ch}^\circ$$

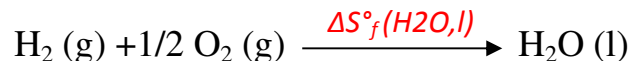
$$S_{298}^\circ(eau, l) = S_{273}^\circ(eau, s) + \frac{\Delta H_{fus}(eau)}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T Cp(eau, l) \frac{dT}{T}$$

$$S_{298}^\circ(eau, l) = 10,26 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned} S_{298}^\circ(eau, l) &= 10,26 + \frac{1440}{273} + 11,2 \cdot \ln\left(\frac{298}{273}\right) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273) \\ &= 16,71 \text{ cal} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2- Entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C :

L'équation de la réaction de formation de l'eau est:



En appliquant la loi de Hess pour l'entropie sur la réaction de formation de l'eau :

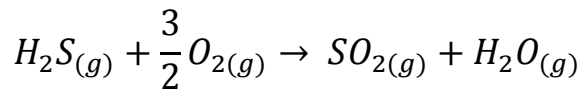
$$\Delta S_R^\circ = \sum \nu_i \cdot S_i^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot S_i^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Rightarrow \Delta S_f^\circ(H_2O)l = S_{298}^\circ(H_2O)l - S_{298}^\circ(H_2)g - \frac{1}{2} \cdot S_{298}^\circ(O_2)g$$

$$\Delta S_f^\circ(H_2O)l = 16,71 - 31,21 - \frac{49}{2} = -39 \text{ cal} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 02:

1- Signe de l'entropie de la réaction:



La réaction correspond à une diminution de l'entropie ($\Delta S_R^\circ < 0$), puisque à gauche, on a 2,5 moles de gaz et à droite 2 moles de gaz.

Donc : $\Delta n < 0 \Rightarrow$ diminution des molécules \Rightarrow diminution du désordre ainsi que l'entropie.

2- Entropie de la réaction à 298K:

En appliquant la loi de Hess pour l'entropie:

$$\Delta S_R^\circ(298 K) = S^\circ_{298}(SO_2)g + S^\circ_{298}(H_2O)g - S^\circ_{298}(H_2S)g - \frac{3}{2} \cdot S^\circ_{298}(O_2)g$$

$$\Delta S_R^\circ(298 K) = 59,30 + 45,00 - 49,16 - \frac{3}{2} \cdot 49,01 = -18,375 \text{ cal..K}^{-1}$$

3- Entropie de la réaction à 1000K:

En appliquant la loi de Kirchhoff pour l'entropie :

$$\Delta S_R^\circ(1000K) = \Delta S_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp \cdot dT}{T} = \Delta S_R^\circ(298K) + \Delta Cp \cdot \ln(T/T_0)$$

$$\text{Avec: } \Delta Cp = Cp(SO_2)g + Cp(H_2O)g - Cp(H_2S)g - \frac{3}{2}Cp(O_2)g$$

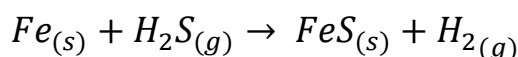
$$= 6,80 + 7,22 - 6,96 - \frac{3}{2} \cdot 6,15 = -2,165 \text{ cal..K}^{-1}$$

$$\Rightarrow$$

$$\Delta S_R^\circ(1000K) = -18,375 - 2,165 \cdot \ln\left(\frac{1000}{298}\right) = -20,99 \text{ cal..K}^{-1}$$

Exercice 03:

1- Entropie de la réaction à 298K:



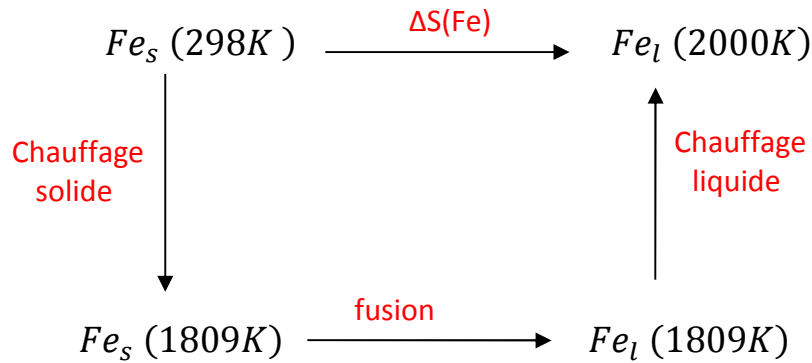
En appliquant la loi de Hess pour l'entropie:

$$\Delta S_R^\circ(298 K) = S^\circ_{298}(FeS)s + S^\circ_{298}(H_2)g - S^\circ_{298}(Fe)s - S^\circ_{298}(H_2S)g$$

$$\Delta S_R^\circ(298\text{ K}) = 16,1 + 21,24 - 6,49 - 49,2 = -18,35 \text{ cal.} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- Variation d'entropie d'une mole de Fe et de FeS dans l'intervalle [298 K - 2000 K]

$\Delta S(\text{Fe})?$

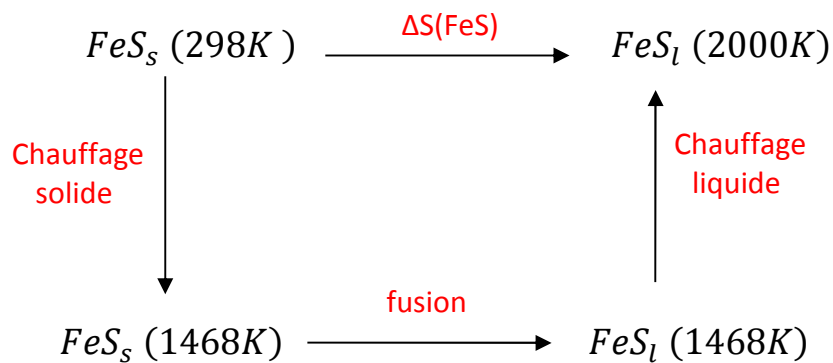


$$\Delta S(\text{Fe}) = \int_{T_0}^{T_{fus}} Cp(\text{Fe}, s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}(\text{Fe})}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T Cp(\text{Fe}, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S(\text{Fe}) = Cp(\text{Fe}, s) \cdot \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_0}\right) + \frac{\Delta H_{fus}(\text{Fe})}{T_{fus}} + Cp(\text{Fe}, l) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{fus}}\right)$$

$$\Delta S(\text{Fe}) = 6 \cdot \ln\left(\frac{1809}{298}\right) + \frac{3640}{1809} + 10 \cdot \ln\left(\frac{2000}{1809}\right) = 13,3865 \text{ cal.} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta S(\text{FeS})?$



$$\Delta S(\text{FeS}) = \int_{T_0}^{T_{fus}} Cp(\text{FeS}, s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}(\text{FeS})}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T Cp(\text{FeS}, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S(\text{FeS}) = Cp(\text{FeS}, s) \cdot \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_0}\right) + \frac{\Delta H_{fus}(\text{FeS})}{T_{fus}} + Cp(\text{FeS}, l) \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{fus}}\right)$$

$$\Delta S(FeS) = 12. \ln\left(\frac{1468}{298}\right) + \frac{7730}{1809} + 18. \ln\left(\frac{2000}{1468}\right) = 29,966 \text{ cal. } K^{-1}$$

3- Entropie de la réaction à 2000K:

En appliquant la loi de Kirchhoff modifiée avec changement de phase (fusion de Fe et FeS), on aura:

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(T_0) + C_p(H_2, g). \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - C_p(H_2S, g). \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \Delta S(FeS) - \Delta S(Fe)$$

$$\Delta S_R^\circ(2000) = -18,35 + (5,46 - 8,2). \ln\left(\frac{2000}{298}\right) + 29,966 - 13,3865$$

$$\Delta S_R^\circ(2000K) = -6,98 \text{ cal. } K^{-1}$$

Chapitre VI:
Energie et Enthalpie Libres
– Critères d'Evolution
d'un Système

VI.1. Energie libre-Energie libre de Helmholtz (F)

VI.1.1. Définition de l'énergie libre

On a vu que lorsqu'un processus se déroule à pression constante (plutôt qu'à volume constant), il est plus intéressant de considérer l'enthalpie que l'énergie interne. Si l'on s'intéresse à un processus à température constante, il est pour la même raison intéressant de considérer l'énergie libre F.

C'est une fonction d'état extensive dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé, à température constante. On définit la fonction énergie libre par:

$$F = U - T.S$$

VI.1.2. Expression différentielle de l'énergie libre

On a : $F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT$

Avec: $dU = TdS - PdV \Rightarrow$

$$dF = -PdV - SdT$$

Remarque:

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

VI.2. Energie de Gibbs - Enthalpie libre (G)

VI.2.1. Définition de l'enthalpie libre

- L'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs est une énergie potentielle qui mesure le travail utile produit d'un système thermodynamique à température et pression constantes

- L'enthalpie libre est une fonction d'état utile pour étudier les équilibres chimiques à température et pression constante.

On définit l'enthalpie, en Joule, par:

$$G = H - T.S$$

VI.2.2. Expression différentielle de l'enthalpie libre

On a: $G = H - T.S \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$

Avec $dH = TdS + VdP$

En remplaçant dH dans l'expression de dG , il vient:

$$dG = (TdS + VdP) - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = VdP - SdT}$$

VI.2.3. Expression de l'enthalpie libre des gaz parfaits à température constante

On a: $dG = VdP - SdT = VdP$

Pour 1 mole de gaz supposé parfait on aura:

$$dG = R.T.dP/P$$

En exprimant les pressions en atmosphère et en intégrant de $P^\circ=1\text{atm}$ (pression standard de référence) à une pression P , il vient:

$$\int_{G^\circ}^G dG = \int_{P^\circ}^P R.T.dP/P \Rightarrow G - G^\circ = R.T(\ln P - \ln P^\circ)$$

Avec : $\ln P^\circ = \ln 1 = 0$ (la pression étant par convention exprimée en atmosphère). On aura:

$$G = G^\circ + R.T.\ln P$$

et pour un constituant (i), on écrira:

$$\boxed{G_i = G_i^\circ + R.T.\ln P_i}$$

VI.2.4. Enthalpie libre d'une réaction chimique (ΔG_R°) - Loi de Hess

Pour une réaction chimique à température constante; l'enthalpie libre de la réaction est:

$$\boxed{\Delta G_R^\circ = \sum \nu_i.\Delta G_{f,i}^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i.\Delta G_{f,i}^\circ(\text{réactifs})}$$

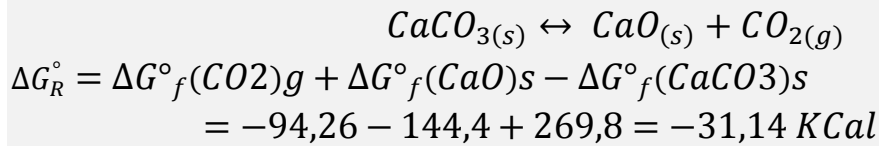
Avec:

$\Delta G_{f,i}^\circ$: Enthalpie libre standard de formation en kJ.mol^{-1} ;

$$\boxed{\Delta G_f^\circ(\text{corps simple})=0}$$

Exemple:

La réaction suivante se déroule à 298K et 1 atm:



VI.2.5. Enthalpie libre d'une réaction chimique $\Delta G_R^\circ(T)$ à une température T

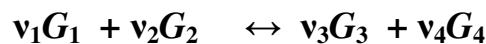
On a: $G = H - T.S \Rightarrow$:

$$\Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T.\Delta S_R^\circ(T)$$

Avec $\Delta H_R^\circ(T)$ et $\Delta S_R^\circ(T)$ calculés par les lois de Kirchhoff.

VI.2.6. Enthalpie libre d'une réaction chimique (ΔG_T) en fonction des pressions à température T

Considérons la réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes:



La loi de HESS appliquée à la réaction permet de calculer la variation d'enthalpie libre de réaction:

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} \\ \Rightarrow \Delta G_R &= \nu_3 G_3 + \nu_4 G_4 - \nu_1 G_1 - \nu_2 G_2 \\ \Rightarrow \Delta G_R &= \nu_3(G_3^\circ + RT \ln P_3) + \nu_4(G_4^\circ + RT \ln P_4) - \nu_1(G_1^\circ + RT \ln P_1) - \nu_2(G_2^\circ + RT \ln P_2) \\ \Rightarrow \Delta G_R &= \Delta G_R^\circ + \nu_3(RT \ln P_3) + \nu_4(RT \ln P_4) - \nu_1(RT \ln P_1) - \nu_2(RT \ln P_2) \\ \Rightarrow \Delta G_R &= \Delta G_R^\circ + RT(\nu_3 \ln P_3 + \nu_4 \ln P_4 - \nu_1 \ln P_1 - \nu_2 \ln P_2) \\ \Rightarrow \Delta G_R &= \Delta G_R^\circ + RT \left(\ln(P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}) - \ln(P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}) \right) \end{aligned}$$

On aura:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R.T. \ln \left(\frac{P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}} \right)$$

Ou

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R.T. \ln \prod_i P_i^{\nu_i}$$

ΔG_R° : Variation d'enthalpie libre standard de réaction calculée par la loi de Hess.

ν_i : Coefficient stœchiométrique, positif (+) pour les produits et négatif (-) pour les réactifs.

Remarque:

Dans le cas général ou une réaction fait intervenir des substances dans un état gazeux, liquide et solide, on prend en considération que les gaz dans la partie logarithmique:

Exemple:



$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \ln(P_{NH_3(g)} \cdot P_{HCl(g)})$$

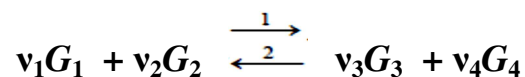
$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ(NH_3)g + \Delta G_f^\circ(HCl)g - \Delta G_f^\circ(NH_4Cl)s = -94,26 - 144,4 + 269,8$$

$$\Delta G_R^\circ = -31,14 \text{ KCal}$$

VI.3. Les équilibres chimiques

VI.3.1. Condition d'équilibre-Loi d'action de masse

Considérons la réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes:



On a:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_3^{\nu_3} \cdot P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}}\right)$$

- < $\Delta G_R < 0$: réaction spontanée dans le **sens 1** (sens direct: réactifs \rightarrow produits);
- < $\Delta G_R > 0$: réaction spontanée dans le **sens 2** (sens inverse: réactifs \leftarrow produits);
- < $\Delta G_R = 0$: réaction chimique **en équilibre** chimique (réaction est arrêtée).

A l'équilibre thermodynamique: T, P, composition ne varient pas au cours du temps. Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction soit nulle : $\Delta G_R = 0$, d'où :

$$\Delta G_R^\circ + RT \ln \prod_i (P_i^{v_i})_{\text{equilibre}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_R^\circ = -RT \ln \prod_i (P_i^{v_i})_{eq}$$

Posons : $K_p = \prod_i (P_i^{v_i})_{eq}$, la constante d'équilibre (sans dimension). Il vient:

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right)$$

C'est la **loi d'action de masse** dont l'approche expérimentale a été faite par « GULDBERG et WAAGE » à l'aide des considérations cinétiques.

Remarques:

- la constante d'équilibre thermodynamique K_p ne dépend que de la température (puisque ΔG_R° : ne dépend que de T) ;

- l'enthalpie libre standard de réaction ΔG_R° peut être calculée à partir des enthalpies libres de formation (loi de Hess) ou à partir de l'enthalpie ΔH_R° et l'entropie de réaction ΔS_R° :

$$\Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T \cdot \Delta S_R^\circ(T)$$

VI.3.2. Autres constantes thermodynamiques d'équilibre

VI.3.2.1. Constante d'équilibre en fonction des concentrations K_c

En phase gazeuse et selon la loi de MARIOTTE:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) RT = CRT$$

où C : représente le nombre de moles par unité de volume ou la concentration molaire (mol.l^{-1}).

$$K_p = \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} = \frac{(C_3 RT)^{v_3} \cdot (C_4 RT)^{v_4}}{(C_1 RT)^{v_1} \cdot (C_2 RT)^{v_2}}$$

$$\Rightarrow$$

$$K_p = \frac{C_3^{v_3} \cdot C_4^{v_4}}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2}} \cdot (RT)^{(v_3+v_4-v_1-v_2)}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta v} = \frac{C_3^{v_3} \cdot C_4^{v_4}}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2}}}$$

K_c : Constante d'équilibre en fonction des concentrations.

Remarque:

Si $\Delta v = 0 \Rightarrow (RT)^{\Delta v} = 1 \Rightarrow K_p = K_c$: La transformation se fait à volume constant.

VI.3.2.2. Constante d'équilibre en fonction des fractions molaires K_x

Soit x la fraction molaire:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{P_T}$$

Avec :

n_T : nombre de mole totale du mélange réactionnel;

P_T : pression totale du mélange réactionnel.

L'équation de K_x peut s'écrire sous la forme:

$$K_x = \frac{x_3^{v_3} \cdot x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} \cdot x_2^{v_2}} = \frac{\left(\frac{P_3}{P_T}\right)^{v_3} \cdot \left(\frac{P_4}{P_T}\right)^{v_4}}{\left(\frac{P_1}{P_T}\right)^{v_1} \cdot \left(\frac{P_2}{P_T}\right)^{v_2}} = \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} P_T^{-(\Delta v)}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_x = K_p \cdot P_T^{-(\Delta v)}}$$

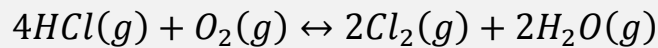
Remarques:

- ⟨ Si à nouveau, la variation de molécularité de la réaction est nulle, $\Delta v = 0 \Rightarrow K_x = K_p$ puisque $P_T^{-\Delta v} = 1$.
- ⟨ Il faut noter que K_p et K_c ne dépendent que de la température T , par contre $K_x = f(T, P)$.

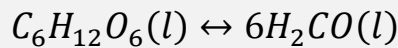
VI.3.3. Lois d'équilibre pour différentes phases

- ⟨ Les lois d'équilibre chimique sont considérés pour des phases homogènes gazeuses mais peuvent être aussi appliqué pour des phases homogènes liquides en utilisant K_c ainsi que les concentrations molaires ;
- ⟨ Pour les phases hétérogènes on peut appliquer la loi d'action de masse sur les constituants gazeux seulement dans un mélange réactionnel (solide-gaz ou liquide-gaz) et sur les constituants liquides seulement dans un mélange (solide-liquide)

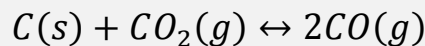
Exemples



$$K_p = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$$



$$K_c = \frac{[H_2CO]^6}{[C_6H_{12}O_6]}$$



$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}, \quad K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$



$$K_c = [H_2O]$$

VI.3.4. Influence de la température sur la constante d'équilibre-Loi de Vant'Hoff

Considérons un équilibre réalisé à une température T et sous une pression P constante.

D'après l'expression différentielle de l'enthalpie libre:

$$dG = VdP - SdT, \text{ à pression constante: } dG = -SdT$$

$$\Rightarrow d\Delta G_R^\circ = -\Delta S_R^\circ dT \Rightarrow \frac{d\Delta G_R^\circ}{dT} = -\Delta S_R^\circ \dots\dots\dots(1)$$

D'après la loi d'action de masse (à l'équilibre):

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{-\Delta G_R^\circ}{RT} \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_R^\circ}{RT} \right) \\ \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} &= - \left(\frac{-1}{RT^2} \cdot \Delta G_R^\circ \right) - \left(\frac{1}{RT} \cdot \frac{d(\Delta G_R^\circ)}{dT} \right) \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

En remplaçant l'eq (1) dans l'eq (2), on trouve:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \left(\frac{1}{RT^2} \cdot \Delta G_R^\circ \right) + \left(\frac{1}{RT} \cdot \Delta S_R^\circ \right) = \frac{1}{RT^2} (\Delta G_R^\circ + T\Delta S_R^\circ)$$

Avec: $\Delta H_R^\circ = \Delta G_R^\circ + T\Delta S_R^\circ$, donc:

$$\boxed{\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}} \quad \text{Loi de Vant'Hoff}$$

Remarques :

- La formule de Vant'Hoff nous permet de trouver une relation entre deux constantes d'équilibres Kp_1 et Kp_2 à deux température différentes T_1 et T_2 .
- Pour intégrer cette équation, il faut connaître la variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température: $\Delta H_R^\circ = f(T)$:

$$\Delta H^\circ_{R,T2} = \Delta H^\circ_{R,T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta Cp dT$$

⟨ **Si $\Delta Cp=0$ ($\Delta H_R^\circ=Cste$)** lorsque l'intervalle de température est assez petit:

$$\int_{Kp1}^{Kp2} d(\ln Kp) = \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln\left(\frac{Kp2}{Kp1}\right) = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left[\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right]}$$

⟨ **Si $\Delta Cp \neq 0$ ($\Delta H_R^\circ \neq Cste$)** lorsque l'intervalle de température est assez grand:

1- On calcule $\Delta H^\circ_{R,T2}$:

$$\Delta H^\circ_{R,T2} = \Delta H^\circ_{R,T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta Cp dT$$

2- On calcule $\Delta S^\circ_{R,T2}$:

$$\Delta S^\circ_{R,T2} = \Delta S^\circ_{R,T1} + \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta Cp \cdot dT}{T}$$

3- On calcule $\Delta G^\circ_{R,T2}$ par:

$$\Delta G^\circ_{R,T2} = \Delta H^\circ_{R,T2} - T2 \cdot \Delta S^\circ_{R,T2}$$

4- On calcule Kp_2 par la loi d'action de masse:

$$Kp_2 = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{R,T2}}{R \cdot T_2}\right)$$

VI.4. Lois de déplacement de l'équilibre - Principe de Le Chatelier

« Toute modification d'un facteur d'équilibre (T, P et Composition) entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification »

- On appelle ces variables qui perturbent l'équilibre les facteurs de déplacement (température, pression totale, pression partielle, concentration.....)

VI.4.1. Influence de la température à P=cste

Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

a) Réaction endothermique ($\Delta H_R^\circ > 0$): K_p est une fonction croissante de la température T: donc si T augmente $T \uparrow \Rightarrow K_p$ augmente \Rightarrow évolution dans le **sens 1** (sens endothermique).

b) Réaction exothermique ($\Delta H_R^\circ < 0$): K_p est une fonction croissante de la température; donc: si T augmente $T \uparrow \Rightarrow K_p$ décroît \Rightarrow évolution dans le **sens 2** (sens endothermique).

VI.4.2. Influence de la pression à T=cste

Une augmentation de la pression (P ou P_T) déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses:

$$P \text{ augmente} \Rightarrow \text{Evolution dans le sens où } \Delta n_{\text{gaz}} < 0$$

$$K_x = K_p \cdot P_T^{-(\Delta v)} = K_p \cdot P_T^{-(\Delta n)_{\text{gaz}}}$$

La température est constante, donc $K_p=f(T)$ est constante. Par contre: $K_x=f(T, P)$:

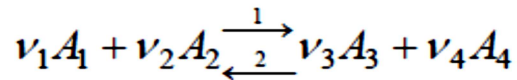
- a) $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$: la pression n'a **pas d'influence sur l'équilibre**.
- b) $\Delta n_{\text{gaz}} < 0$: si $P \uparrow$ augmente $\Rightarrow K_x \uparrow$ augmente \Rightarrow évolution dans le **sens 1**.
- c) $\Delta n_{\text{gaz}} > 0$: si $P \uparrow$ augmente $\Rightarrow K_x \downarrow$ diminue \Rightarrow évolution dans le **sens 2**.

Remarques:

- ⟨ Nous pouvons étendre ce résultat aux équilibre hétérogène (solide, liquide, gaz): seuls les gaz varient avec la pression et on a le même résultat que précédemment.
- ⟨ Pour les équilibres ne faisant intervenir que les phases condensées (solide, liquide), la pression n'intervient pas.

VI.4.3. Influence de la composition (pression ou concentration)

L'ajout d'un constituant actif à température et volume constants déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant:



- a) *Si on ajoute un réactif* (par exemple ajout de A_1) $\Rightarrow n_{A1}$ augmente donc: n_{A2} doit diminuer (ou bien n_{A3} et n_{A4} doivent augmenter) \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le **sens 1** (sens de la consommation de A_1).
- b) *Si on ajoute un produit* (par exemple ajout de A_3) $\Rightarrow n_{A3}$ augmente donc: n_{A1} et n_{A2} doivent augmenter) \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le **sens 2** (sens de la consommation de A_3).

Remarques:

- ⟨ Pour un système hétérogène présentant au moins une phase solide, l'ajout (ou le retrait) ne provoque aucune évolution.
- ⟨ Dans le cas des solutions aqueuses, nous appliquerons les mêmes conclusions relatives à T et V constantes.

VI.4.4. Influence de l'ajout d'un constituant ou gaz inerte

« Un constituant inerte ne participe pas à la réaction chimique et ne réagit pas avec l'un des produits ou réactifs ».

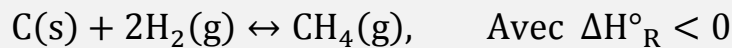
- L'introduction d'un constituant inerte à P constante déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeux et à V constant n'a aucun effet sur l'équilibre:

1- à $V=cst$ et $T=cste$ \Rightarrow l'introduction ne produit **aucun effet** sur l'équilibre;

2- à $P=cste$ et $T=cste$ \Rightarrow on a les trois cas suivants :

- a) *Si $\Delta n_g > 0$* , si on introduit un constituant inerte, n augmente \Rightarrow évolution dans le **sens 1** (sens de l'augmentation du nombre de moles gazeux);
- b) *Si $\Delta n_g < 0$* , si on introduit un constituant inerte, n augmente \Rightarrow évolution dans le **sens 2** (sens de l'augmentation du nombre de moles gazeux);
- c) *Si $\Delta n_g = 0$* , l'introduction ne produit **aucun effet** sur l'équilibre.

Exemple: Comment se déplace l'équilibre de la réaction suivante:



- 1- Si on augmente T.
- 2- Si on augmente P.
- 3- Si on ajoute le méthane à volume constant.
- 4- Si on ajoute le carbone.
- 5- Si on ajoute un gaz inerte à volume constant.
- 6- Si on ajoute un gaz inerte à pression constante.

Solution :

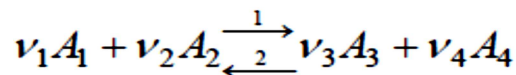
- 1- $T \uparrow$ avec $\Delta H^\circ_{\text{R}} < 0 \Rightarrow$ sens endothermique \Rightarrow sens 2 ;
- 2- $P \uparrow$ avec $\Delta n_{\text{gaz}} = 1 - 2 = -1 < 0 \Rightarrow$ sens de diminution de $\Delta n_{\text{gaz}} \Rightarrow$ sens 1 ;
- 3- $\text{CH}_4 \uparrow$ (ajout d'un produit) \Rightarrow sens de sa diminution \Rightarrow sens 2 ;
- 4- $\text{C(s)} \uparrow$ (un solide) \Rightarrow pas d'influence ;
- 5- gaz inerte \uparrow à $V = \text{cst} \Rightarrow$ pas d'influence ;
- 6- gaz inerte \uparrow à $P = \text{cste}$ avec $\Delta n_{\text{gaz}} < 0$ sens d'augmentation de $\Delta n_{\text{gaz}} \Rightarrow$ sens 2.

VI.5. Aspect complémentaire de l'étude des équilibres

VI.5.1. Degré d'avancement d'une réaction chimique (ζ)

Lorsque les variations de composition d'un système sont dues aux réactions chimiques, ces variations ne sont pas indépendantes. En effet, l'apparition d'un composé est liée à la disparition d'un autre. On introduit alors une nouvelle variable chimique notée (ζ) pour caractériser l'avancement d'une réaction.

Soit la réaction suivante:



$$d\zeta = \frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4}, \text{ en général: } d\zeta = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Avec, ν_i : coefficient stœchiométrique, avec ($\nu_i > 0$) pour les produits et ($\nu_i < 0$) pour les réactifs. L'intégration entre l'état initial $t=0$ ($n_i = n_{i0}$ avec $\zeta = 0$) et l'état final (n_i et ζ) conduit à:

$$\zeta = \frac{\Delta n}{\nu_i} = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}, \text{ donc:}$$

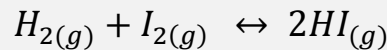
$$n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \zeta$$

On peut résumer le bilan réactionnel de matière dans le tableau suivant:

<i>Equation</i>	$a_1 A_1$	+	$a_2 A_2$	\leftrightarrow	$a_3 A_3$	+	$a_4 A_4$
<i>Instant t_0</i>	n_1°		n_2°		n_3°		n_4°
<i>Instant t</i>	$n_1^\circ - x$		$n_2^\circ - \frac{a_2 x}{a_1}$		$n_3^\circ + \frac{a_3 x}{a_1}$		$n_4^\circ + \frac{a_4 x}{a_1}$
<i>Instant t_{eq} $x = a_1 \cdot \zeta$</i>	$n_1^\circ - a_1 \cdot \zeta$		$n_2^\circ - a_2 \cdot \zeta$		$n_3^\circ + a_3 \cdot \zeta$		$n_4^\circ + a_4 \cdot \zeta$

Exemple:

On fait réagir 8 moles de I_2 et 3 moles de H_2 à pression constante suivant la réaction:



<i>Equation</i>	$I_2(g)$	+	$H_2(g)$	\leftrightarrow	$2HI(g)$	<i>Somme</i>
n_{i0} à $t=0$	3		8		0	11 mol
n_i à t_{eq}	$3 - \zeta$		$8 - \zeta$		2ζ	11 mol
$P_i = P_T \cdot x_i$	$\frac{(3 - \zeta)P_T}{11}$		$\frac{(8 - \zeta)P_T}{11}$		$\frac{(2 \zeta)P_T}{11}$	P_T

$$K_p = \frac{P(HI)^2}{P(I_2) \cdot P(H_2)} = \frac{2\zeta}{(3 - \zeta) \cdot (8 - \zeta)}$$

Connaissant K_p , on peut déterminer l'avancement de la réaction par la résolution d'une équation linéaire de 2^{ème} ordre.

VI.5.2. Coefficient de dissociation ou degré de dissociation (α)

Le taux (ou coefficient) de dissociation α d'un composé A, seul dans la réaction, est:

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié de A}}{\text{nombre de moles initial}}$$

$$\alpha = \frac{\Delta n_i}{\nu_i \cdot n_0} = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i \cdot n_0}, \text{ donc:}$$

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot n_0 \cdot \alpha$$

Remarque:

Le degré de dissociation $0 \leq \alpha \leq 1$:

- < Si $\alpha=1$: la réaction est complète;
- < Si α est proche de 1; le rendement de la réaction est bon;
- < Si α est proche de 0; le rendement de la réaction est mauvais.

Exemple:

On fait introduire n_0 mole de PCl_5 suivant la réaction:



Equation	$PCl_{5(g)}$	\leftrightarrow	$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$	Somme	
$t=0$	n_0		0	0	$n_0 \text{ mol}$
teq	$n_0.(1-\alpha)$		$n_0.\alpha$	$n_0.\alpha$	$n_0.(1+\alpha)$
$P_i=P_T.x_i$	$\frac{(1-\alpha)P_T}{(1+\alpha)}$		$\frac{\alpha.P_T}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha.P_T}{(1+\alpha)}$	P_T

$$K_p = \frac{P(PCl_3).P(Cl_2)}{P(PCl_5)} = \frac{\alpha^2.P_T}{(1+\alpha).(1-\alpha)}$$

Connaissant P_T et K_p , on peut calculer α .

VI.5.3. Rendement d'une réaction chimique (η)

On appelle rendement d'une réaction en équilibre le rapport, exprimé en %, entre la masse obtenue réellement à l'équilibre et la masse théorique (si la réaction est totale):

$$\eta = \frac{\text{quantité obtenue à l'équilibre}}{\text{quantité obtenue si la réaction est totale}} \cdot 100$$

Exemple :

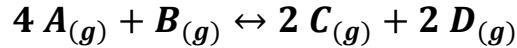
Ainsi si on obtient pour une réaction, 7,8g d'un produit au lieu de 8,8g théoriques, le rendement est:

$$\eta = \frac{7,8}{8,8} \cdot 100 = 88,6 \%$$

Exercices corrigés

Exercice 01:

On considère la réaction en phase gazeuse homogène:



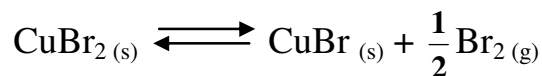
1. Calculer l'enthalpie standard ΔH°_R et l'entropie standard ΔS°_R de la réaction à 298K.
2. Déduire l'enthalpie libre standard ΔG°_R de la réaction à 298K.
3. En appliquant la loi d'action de masse, calculer la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} à 298K.
4. On chauffe le mélange à 650K. Déterminer la constante d'équilibre K_{p2} à 650K, en admettant que ΔH°_R est constante dans l'intervalle de température [298K, 650K].

On donne les grandeurs molaires de référence pour les 4 gaz supposés parfaits à la température 298K:

Constituant	A (g)	B (g)	C (g)	D (g)
ΔH°_f (kJ/mol)	- 92,3	-	- 241,8	-
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	186,9	205,2	188,8	223,1

Exercice 02:

On se propose d'étudier l'équilibre suivant :



Le dibrome Br_2 est un gaz assimilé à un gaz parfait. Les deux solides ne sont pas miscibles. L'enthalpie standard de réaction est 47,35 KJ. On mesure la pression en dibrome à l'équilibre et on obtient: $P_1 = 6,71 \cdot 10^{-3}$ atm à $T_1 = 450$ K.

1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} à T_1 .
2. Quelle est l'influence, à pression constante, de la température sur l'équilibre étudié ?
3. Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on augmente la pression totale.

4. Calculer la valeur de K_{p2} à $T_2 = 550 \text{ K}$ (en considérant ΔH°_R constante dans l'intervalle $[T_1 ; T_2]$).

Exercice 03:

On introduit une mole de PCl_5 dans un récipient de 59 litres préalablement vide d'air et qu'on chauffe à 200°C . Il s'établit l'équilibre suivant:



1. Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale P du mélange gazeux.

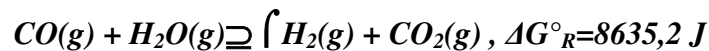
2. Sachant qu'à l'équilibre, la moitié de $\text{PCl}_5(\text{g})$ initialement introduit s'est dissociée, calculer:

a) La pression totale du mélange.

b) La constante K_p à 200°C .

Exercice 04:

Lorsqu'on envoie dans un four à la température de 900°C , un courant gazeux, supposé parfait, constitué par un mélange de CO , CO_2 et H_2 sous la pression d'une atmosphère, il s'établit l'équilibre suivant:

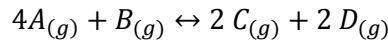


1. Calculer la constante d'équilibre K_p à 900°C .

2. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900°C de 20 moles de CO , 15 moles de CO_2 et 25 moles H_2 .

Corrigés

Exercice 01:



1- Enthalpie standard ΔH°_R et l'entropie standard ΔS°_R à 298K

On applique la loi de Hess pour l'enthalpie:

$$\Delta H^\circ_R = \sum \nu_i \cdot \Delta H^\circ_{f_i} (\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot \Delta H^\circ_{f_i} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_R(298K) = 2\Delta H^\circ_f(C_g) + 2\Delta H^\circ_f(D_g) - 4\Delta H^\circ_f(A_g) - \Delta H^\circ_f(B_g)$$

$$\Delta H^\circ_R(298K) = 2(-241,8) - 4(-92,3) = -114,4 \text{ kJ}$$

On appliquant la loi de Hess pour l'entropie:

$$\Delta S^\circ_R = \sum \nu_i \cdot S^\circ_i (\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot S^\circ_i (\text{réactifs})$$

$$\Delta S^\circ_R(298K) = 2 \cdot S^\circ_{298}(C_g) + 2 \cdot S^\circ_{298}(D_g) - 4 \cdot S^\circ_{298}(A_g) - S^\circ_{298}(B_g)$$

$$\Delta S^\circ_R(298K) = 2 \cdot (188,8) + 2 \cdot (223,1) - 4 \cdot (186,9) - 205,2 = -129 \text{ J/K}$$

2- Enthalpie libre standard ΔG°_R de la réaction à 298K

On applique la relation : $\Delta G^\circ_R(T) = \Delta H^\circ_R(T) - T \cdot \Delta S^\circ_R(T)$

$$\Delta G^\circ_R(298K) = -114,4 - 298 \cdot (-129) \cdot 10^{-3} = -75,958 \text{ kJ}$$

3- Constante d'équilibre K_{p1} à 298K

En appliquant la loi d'action de masse:

$$K_{p1} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_R(298K)}{RT}\right)$$

$$K_{p1} = \exp\left(-\frac{-75,958}{8,32 \cdot 10^{-3} \cdot 298}\right) = 2,018 \cdot 10^{13}$$

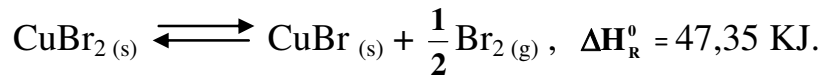
4- Constante d'équilibre K_{p2} à 650K

Comme ΔH°_R est constante dans l'intervalle de température [298K , 650K], on peut appliquer la loi de *Loi de Vant'Hoff* :

$$\ln\left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}}\right) = \frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \Rightarrow K_{p2} = K_{p1} \exp\left[\frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right]$$

$$K_{p2} = 2,018 \cdot 10^{13} \exp \left[\frac{-129}{8,32 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{650} \right] \right] = 11,7$$

Exercice 02:



1- Constante d'équilibre K_{p1} à $T_1 = 450 \text{ K}$:

$$K_{p1} = P_{\text{Br}_2}^{\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (\text{Les composés solides n'interviennent pas})$$

Avec à l'équilibre: $P_{\text{Br}_2} = P_1 = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$

$$\Rightarrow K_{p1} = (6,71 \cdot 10^{-3})^{(0,5)} = 0,0819$$

2- Influence de la température sur l'équilibre :

- ⟨ Si on augmente la température $T \uparrow$ avec $\Delta H_R^\circ > 0 \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens endothermique \Rightarrow sens 1;
- ⟨ Si on diminue la température $T \downarrow$ avec \Rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens exothermique \Rightarrow sens 2.

3- Influence de la température sur l'équilibre :

- ⟨ Si on augmente la pression totale $P \uparrow$ avec $\Delta n_{\text{gaz}} = 0,5 > 0 \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens de diminution de $\Delta n_{\text{gaz}} \Rightarrow$ sens 2;
- ⟨ Si on diminue la pression totale $P \downarrow$ avec \Rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens d'augmentation \Rightarrow sens 1.

4- Constante d'équilibre K_{p2} à 550 K

Comme ΔH_R° est constante dans l'intervalle de température [298K , 650K], on peut appliquer la loi de *Loi de Vant'Hoff* :

$$\ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \Rightarrow K_{p2} = K_{p1} \exp \left[\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \right]$$

$$K_{p2} = 0,0819 \exp \left[\frac{47,35}{8,32 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{450} - \frac{1}{550} \right] \right] = 816,42$$

Exercice 03 :

1- Expression de la constante d'équilibre K_p

On établit le tableau d'équilibre en fonction du degré de dissociation α :

Equation	$PCL_5(g) \leftarrow$	$\rightarrow PCL_3(g) + Cl_2(g)$	Somme	
$t=0$	$n_0=1mol$	0	0	$n_0 mol$
teq	$n_0.(1-\alpha)$	$n_0.\alpha$	$n_0.\alpha$	$n_0.(1+\alpha)$
$P_i=P_T.x_i$	$\frac{(1-\alpha)P_T}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha.P_T}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha.P_T}{(1+\alpha)}$	P_T

$$K_p = \frac{P(PCL_3).P(Cl_2)}{P(PCL_5)} = \frac{\alpha^2.P_T}{(1+\alpha).(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2.P_T}{1-\alpha^2}$$

2- a. Pression totale du mélange: ($\alpha=0,5$)

A l'équilibre : $n_T = n_0.(1 + \alpha) = 1.(1 + 0,5) = 1,5 mol$

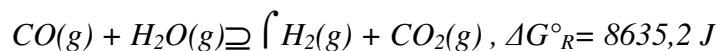
On applique la loi des gaz parfaits: $P_T V = n_T RT \Rightarrow$

$$P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{1,5.0,082.473}{59} = 0,986 atm$$

2- b. Constante des gaz parfait:

$$K_p = \frac{\alpha^2.P_T}{1-\alpha^2} = \frac{0,5^2.0,986}{1-0,5^2} = 0,329$$

Exercice 04:



1- Constante d'équilibre K_p à 900K

En appliquant la loi d'action de masse:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_R}{RT}\right)$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{8635,2}{8,32.(900 + 273)}\right) = 0,412$$

2- Composition à l'équilibre

On établit le tableau d'équilibre en fonction de l'avancement ζ :

<i>Equation</i>	<i>CO(g) + H₂O(g) ←</i>		<i>H₂(g) + CO₂(g)</i>		<i>Somme</i>
<i>n_{i0} à t=0</i>	<i>20</i>	<i>0</i>	<i>25</i>	<i>15</i>	<i>60 mol</i>
<i>n_i à teq</i>	<i>20 - ζ</i>	<i>- ζ</i>	<i>25+ ζ</i>	<i>15+ ζ</i>	<i>60 mol</i>
<i>P_i=P_T.x_i</i>	$\frac{(20 - \zeta)P_T}{60}$	$\frac{(-\zeta)P_T}{60}$	$\frac{(25 + \zeta)P_T}{60}$	$\frac{(15 + \zeta)P_T}{60}$	<i>P_T</i>

$$K_p = \frac{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{H}_2)}{P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(15 + \zeta) \cdot (25 + \zeta)}{(20 - \zeta) \cdot (-\zeta)} = 0,412$$

$$\Rightarrow 0,6 \zeta^2 + 32 \zeta + 375 = 0 \Rightarrow \zeta = -8,7 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{CO}) = 28,7 \text{ mol} ; n(\text{H}_2\text{O}) = 8,7 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 6,3 \text{ mol} ; n(\text{H}_2) = 16,3 \text{ mol}$$

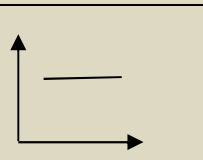

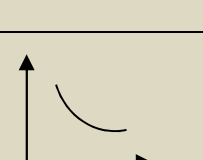
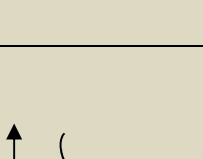
Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

- Arnaud, P. (2008). Exercices Résolus de Chimie Physique. *Edition Dunod, Paris*
- Baruteau, C. (2002). Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique. *Ecole Normale Supérieure de Cachan.*
- Benabdellah, A. (2020/2021). Chimie II (Thermodynamique) Cours et Exercices Corrigés. *Département des Sciences et de la Technologie, Université de Tiaret.*
- Bonnefoy, O. (2016). Thermodynamique. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*
- Bouchameni, C. (2021/2022). La Thermodynamique Chimique. *Institut des Sciences Vétérinaires, Université Mentouri 1.*
- Boureau, G. (3 Avril 2005). Thermodynamique Chimique. *Thermochimie.*
- Cleynen, O. (Décembre 2021). Thermodynamique de L'ingénieur. *Edition thermodynamique.fr.*
- Descamps, D. (3 juillet 2017). Aide-Mémoire De Thermodynamique, rappels de cours et exercices. *Arts et Métiers ParisTech – ENSAM centre de Lille.*
- Ksouri, R. (2019). Cours Thermodynamique des Equilibres. *Département de Génie des Procédés, Université de Guelma.*
- Meunier, F. (2004). Aide-mémoire Thermodynamique de l'ingénieur. *Énergétique-Environnement, Edition Dunod, Paris.*
- Ouargli-Saker, R. (2015/2016). Cours de Thermodynamique. *Département de Génie des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.*
- Perrot, O. (2010/2011). Cours de Thermodynamique. *Département Génie Thermique et Energie, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque.*
- Tissier, M. Cours de Thermodynamique. *PeiP 2, Polytech' Paris.*
- Vernier, N., Even-Beaudoin, C. (2020). Thermodynamique Thermo. *Edition Fluoresciences, Edition Dunod, Paris.*
- Zeghada, S. (2020/2021). Thermodynamique Cours et Exercices Corrigés. *Ecole Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran.*

Annexes

A1. Transformations réversibles de gaz parfaits

	Diagramme de Clapeyron $P=f(V)$	Travail $W (J)$	Chaleur $Q (J)$	Variation de l'énergie interne $\Delta U (J)$	Variation de l'enthalpie $\Delta H (J)$	Variation de l'entropie $\Delta S (J/K)$
Isobare $P=cste,$ $V/T=cste$		$-P \cdot (V_f - V_i)$	$n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
Isochore $V=cste,$ $P/T=cste$		0	$n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$
Isotherme $T=cste,$ $P \cdot V=cste$		$-n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $-P \cdot V \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	$+ n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $+ P \cdot V \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	0	0	$n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $-n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$
Adiabatique $P \cdot V^\gamma=cste,$ $T \cdot V^{\gamma-1}=cste,$ $T^\gamma \cdot P^{1-\gamma}=cste$		$\frac{P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i}{\gamma - 1}$ $n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)$	0	$n \cdot C_v \cdot (T_f - T_i)$	$n \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$	0

$$C_p/C_v=\gamma, c_p-c_v=R, C_v=R/(\gamma-1), C_p= \gamma \cdot R/(\gamma-1), R=8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}=0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}=2 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, 1 \text{ atm}=10^5 \text{ Pa}, 1 \text{ litre}=10^{-3} \text{ m}^3.$$

A.2. Données Thermodynamiques à 298 K

	ΔH_{fi}° kJ.mol ⁻¹	S_i° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	Cp_i° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	ΔH_{fus}° kJ.mol ⁻¹	T_{fus} K	ΔH_{vap}° kJ.mol ⁻¹	T_{vap} K
Al(s)	0	28,3	24,3	10,9	933	284	2 740
Al ₂ O ₃ (s)	-1 675,7	50,9	79,0	108,8	2 288		
BaCO ₃ (s)	-1 216,3	112,1	85,4				
BaO(s)	- 553,5	70,5	47,8				
C(s)	0	5,7	8,5				
CH ₃ OH(l)	- 238,7	126,8	81,6	3,2	175	35,3	337,5
CH ₃ OH(g)	- 200,7	239,7	43,9				
CH ₄ (g)	- 74,8	186,2	35,3	0,9	89	8,2	111,5
C ₂ H ₄ (g)	52,3	219,5	43,6	3,4	103,5	13,5	169
C ₂ H ₂ (g)	226,7	200,8	43,9	3,8	191	17,6	
C ₆ H ₆ (l)	49,0	173,3	135,5	9,9	278,5	34	353
C ₆ H ₆ (g)	82,9	269,3	81,7				
CO(g)	- 110,5	197,6	29,1	0,8	74	6	81,5
CO ₂ (g)	- 393,5	213,6	37,1	8,3	216,5		194,5
CaCO ₃ (s)	-1 206,9	92,9	81,9				
CaO(s)	- 635,1	39,7	42,8	50,2	2 853		3 123
Cl ₂ (g)	0	223,0	33,9	6,4	172	20,4	238,5
Cu(s)	0	33,2	24,4	13	1 356	304,6	2 840
CuO(s)	- 157,3	42,6	42,3				
Fe(s)	0	27,3	25,1	15,1	1 808	351	3 023
FeO(s)	- 266,1	57,5	48,1	31,4	1 693		
Fe ₂ O ₃ (s)	- 824,0	87,4	103,8				
Fe ₃ O ₄ (s)	-1 118,4	146,4	143,4	138,1			
H ₂ (g)	0	130,6	28,8	0,1	14	0,9	20
H ₂ O(l)	- 285,2	69,9	75,2	6	273	44,1	373
H ₂ O(g)	- 241,8	188,7	33,6				
H ₂ O(s)			37,6 (**)	5,98			
HBr(g)	- 36,4	198,6	29,1	2,4	184,5	17,6	206
HCl(g)	- 92,3	186,8	29,1	2	158	16,2	188
HI(g)	26,5	206,5	29,2	2,9	222	19,8	237,5
I ₂ (s)	0	116,1	54,4	15,6	386,5	41,9	457
N ₂ (g)	0	191,5	29,1	0,7	63	5,6	77
N ₂ O(g)	82,0	219,7	38,5	6,5	182	16,6	361
NH ₃ (g)	- 46,1	192,3	35,1	5,7	195	23,4	239,5
Na(s)	0	51,2	26,2	3	371	99	1 156
NaCl(s)	- 411,2	72,1	50,5	28,5	1 074	170,7	1 686
NO(g)	90,2	210,7	29,8	2,3	109,5	13,8	121
NO ₂ (g)	33,2	240,0	37,2				
O ₂ (g)	0	205,0	29,4	0,4	54,5	6,8	90
O ₃ (g)	142,7	238,8	39,2		80	10,8	161
P(s) (blanc)	0	41,1	23,8	0,6	317	12,4	553
PCl ₃ (g)	- 287	311,7	71,9				
PCl ₅ (g)	- 374,9	364,5	112,8				
Pb(s)	0	64,8	26,4	5,1	600	180,0	2 013
PbO(s)	- 217,3	68,7	45,8	11,7	1 161	213,4	
S(s)	0	31,8	22,6				
SO ₂ (g)	- 296,8	248,1	39,9				
SO ₃ (g)	- 395,7	256,6	50,7				
ZnCl ₂ (s)	- 416,0	111,5	71,3	23,0	556	129,3	1 005

A.3. Enthalpie de liaisons: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

A.3.1. Liaisons simples

H-H : 435.97	H-S : 338.90	O-O : 138.07
H-F : 563.17	C-C : 347.27	S-S : 213.38
H-Cl : 431.79	C-Cl : 326.35	F-F : 153.13
H-Br : 366.10	C-Br : 276.14	Cl-Cl : 242.67
H-I : 298.74	C-O : 351.46	Br-Br : 192.88
H-C : 414.22	C-N : 292.88	I-I : 151.04
H-N : 389.11	N-N : 158.99	I-Cl : 210.46
H-O : 464.22	N-Cl : 200.83	I-Br : 177.82

A.3.2. Liaisons multiples

C=C : 615.05	C≡N : 878.64
C≡C : 811.70	N=N : 418.4
C=O : 711.28	N≡N : 945.58
O=O : 497.00	

A.4. Fonctions et dérivées utiles en thermodynamique

$f(x)$	$f'(x)$	
a	0	a constante
ax	a	a constante
a.x ⁿ	n.a.x ⁿ⁻¹	a,n constantes
a.ln(x)	$\frac{a}{x}$	a constante
$\frac{a}{x}$	$-\frac{a}{x^2}$	a constante
a.exp ^{bx}	a.b.exp ^{bx}	a,b constantes

Cas général		Exemple	
Fonction	Dérivée	Fonction	Dérivée
$f + g$	$f' + g'$	$\ln(x) + e^x$	$\frac{1}{x} + e^x$
$a.f$	$a.f'$	$4.\ln(x)$	$4.\frac{1}{x}$
$f(g)$	$g'.f'(g)$	$\ln(x^2)$	$2x.\frac{1}{x^2}$
$f.g$	$f'.g + f.g'$	$3x.\frac{5}{x}$	$3.\frac{5}{x} + 3x.\frac{-5}{x^2}$
$\frac{1}{f}$	$-\frac{f'}{f^2}$	$\frac{1}{\ln(x)}$	$-\frac{1}{(\ln(x))^2}$
$\frac{f}{g}$	$\frac{f'.g - f.g'}{g^2}$	$\frac{4.e^{3.x}}{x}$	$\frac{4.(3x-1).e^{3x}}{x^2}$