

I - INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique chimique est une science récente (début de 19^{ème} siècle) qui a pour le but l'étude des formes d'énergie et leur transformation, notamment la transformation de chaleur en travail et vice versa, elle a été développée par des physiciens et ingénieurs dans le but d'augmenter l'efficacité des machines à vapeur.

Elle est aussi importante en chimie car elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques (**Exp** : réaction de combustion dans les moteurs, les réactions d'oxydo-réduction dans les piles).

I-1. NOTION DE SYSTEME

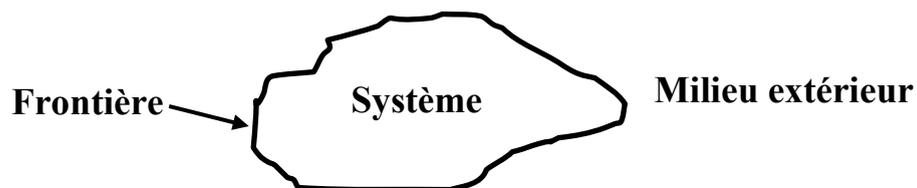
a) Définition

Système :

C'est un corps ou un ensemble de corps de masse déterminée et délimitée dans l'espace.

Milieu extérieur :

On considère le système dont on étudie les transformations et qu'on délimite par une frontière. Tout ce qui se trouve à l'extérieur de cette frontière est appelé milieu extérieur.



Système thermiquement isolé :

Le système n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

Système ouvert

Le système échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Système fermé

Le système échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.

Etat d'un système

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

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

Etat d'équilibre :

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

I-2. LOI DES GAZ PARFAIT

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression.

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. On peut, par exemple, les considérer comme très éloignées les unes des autres, c'est à dire qu'un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.

L'équation des gaz parfait

$$P \times V = n \times R \times T$$

P : la pression à l'intérieur du système (**Pa**).

V : Le volume du système (**m³**).

n : Nombre de moles de gaz (**mol**).

R : la constante des gaz parfaits (**8,314 J/mol.K**).

T : La température du système (**K : 1 K = °C + 273**).

Remarque :

Les conditions normales de Température et de pression (**CNTP**)

P = 1 atm = 1,013. 10⁵ Pa à 0°C donc on peut calculer le volume molaire V= 22,4 l / mol.

1bar = 1 atm = 1,013. 10⁵ Pa = 760 mmHg

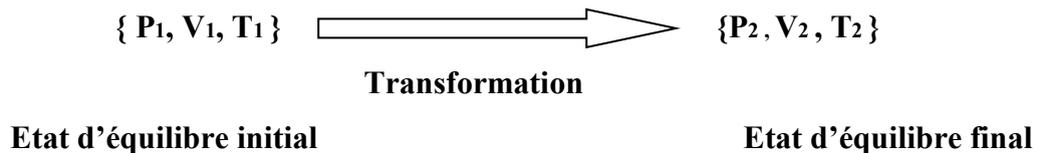
I-3. TRANSFORMATION POSSIBLE ENTRE LE SYSTEME ET LE MILIEU EXTERIEUR

Les différents types de transfert c'est le transfert d'énergie sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail notée **W**. Q et W s'exprime en joule (j).

I- 3-1. Transformation possible

Une transformation est une opération qui modifie l'état d'un système, le faisant évoluer d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

Exemple : Pour un fluide homogène, une transformation modifiera au moins une des trois variables : P, V ou T



Si les états intermédiaires successifs sont aussi des états d'équilibre, la transformation est quasi statique. Si en plus on peut inverser la transformation à chaque instant, la transformation est réversible sinon la transformation est irréversible (lorsque les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre).

➤ **Transformation isotherme :**

La température du système reste constante ($T=\text{cte}$).

➤ **Transformation isochore :**

Le volume du système reste constant durant l'évolution ($V=\text{cte}$).

➤ **Transformation isobare :**

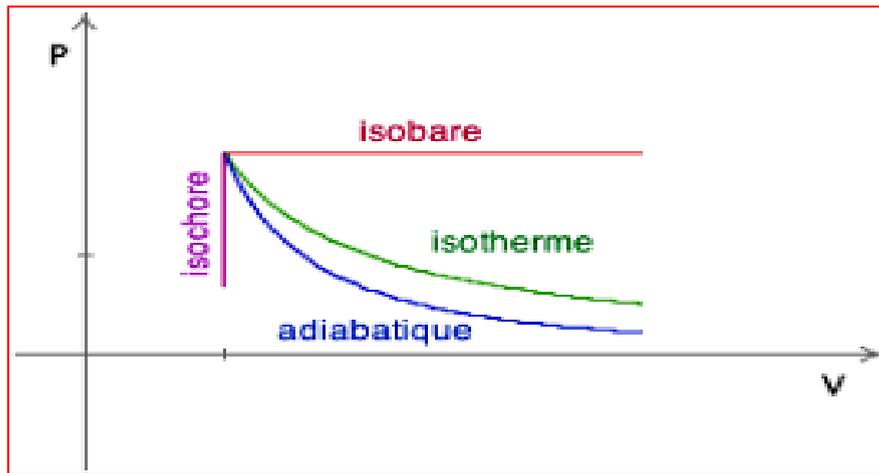
La pression du système ne change pas au cours de la transformation ($P=\text{cte}$).

➤ **Transformation adiabatique :**

Le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur ($Q=0$).

- **Représentation graphique d'une transformation**

Pour représenter une transformation, on utilise souvent le diagramme (P, V) appelé diagramme de Clapeyron



Représentation graphique des différents types de transformation

✓ **Transformations réversibles**

Ce sont des transformations infiniment lentes des divers paramètres qui permettent le retour du système à son état initial par le même chemin aller. Le système passe par une série d'états qui le ramènent à l'état d'équilibre.

✓ **Transformations irréversibles**

Ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre. Les conditions d'équilibres ne sont pas réalisées en sens inverse au cours d'une transformation ; il est impossible de revenir à l'état initial. Toutes les transformations réelles sont irréversibles.

III- 3- 2 Expression des quantités de chaleur

❖ S'il y a un changement de température pour une transformation d'une quantité de chaleur reçue par ce système qui se soit un échauffement ou refroidissement :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n \cdot c \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = c \cdot \Delta T$$

m : La masse en kg.

n : Nombre de moles en mol

ΔT : Différence de température ($\Delta T = T_i - T_f$) .

C : la capacité calorifique soit en **j/ kg. k** ou **j/ mol. k** ou **j/ k**

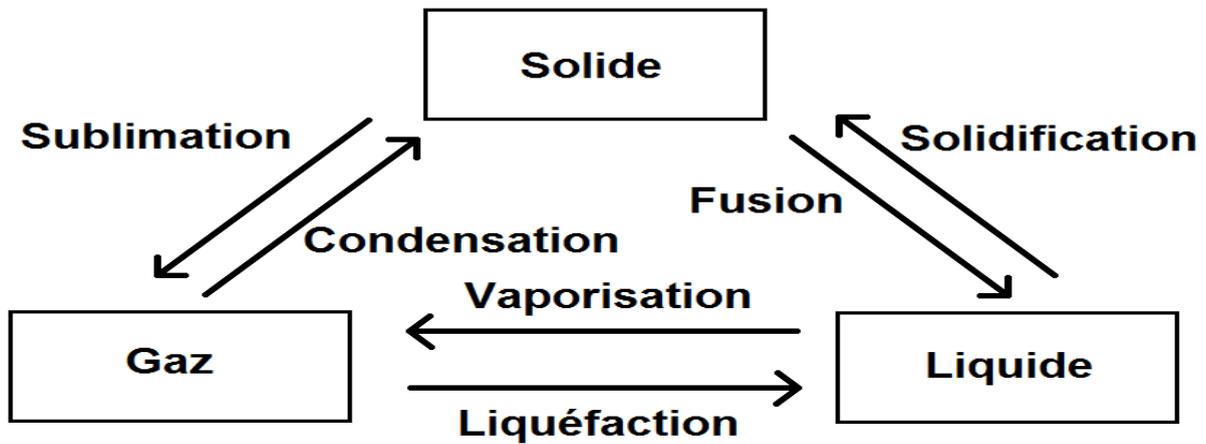
Pour une transformation isobare (P= cte) : **$Q = Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T$**

Pour une transformation isochore (V= cte) : **$Q = Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T$**

❖ S'il y a changement de phase (T= cte) donc

$$Q = m . L \text{ ou } Q = n . L$$

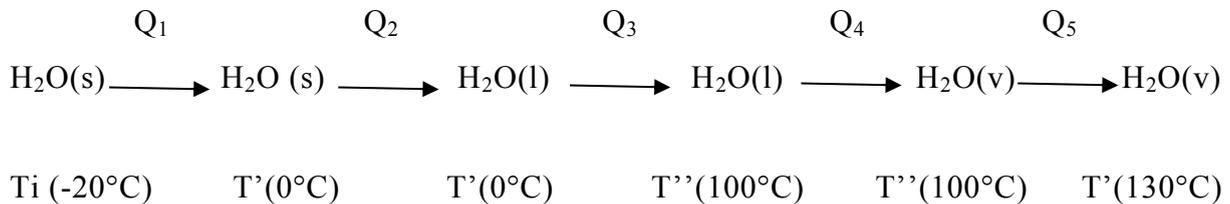
L : La chaleur latente ou bien la chaleur de changement de phase (j/ kg ou j/ mol).



Exemple :

La transformation d'une masse m de H_2O de $T_i = -20^\circ C$ à $T_f = 130^\circ C$ ($P = 1 \text{ atm}$)

Donc



$$Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q_1 = m c (T' - T_i)$$

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

$$Q_3 = m c (T'' - T')$$

$$Q_4 = m L_{\text{vaporisation}}$$

$$Q_5 = m c (T_f - T'')$$

I- 3- 3. Expression du travail

Le travail échangé entre un système et le milieu extérieur résulte des forces extérieures appliquées au système.

$$\text{Travail} = \text{Force} \times \text{déplacement}$$

Le travail élémentaire : $\delta w = F . dx / F = P . S$

Donc :

$$\delta w = P \cdot S \cdot dx \Rightarrow \delta w = F \cdot dV$$

$$\Rightarrow w = - \int P_{ext} \cdot dV$$

P_{ext} : pression extérieure

dV : variation de volume du système

Pour une transformation réversible P_{ext} et la pression P du gaz sont égales.

a- Pour une transformation isobare ($P = cte$) :

$$w = - \int P \cdot dV \Rightarrow w = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P (V_f - V_i) = -P \times \Delta V$$

b- Pour une transformation isochore ($V = cte$) :

$$w = - \int P \cdot dV \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow w = 0$$

c- Pour une transformation isotherme ($T = cte$) :

$$w = - \int P \cdot dV$$

- Et on a : $P \times V = n \times R \times T \Rightarrow P = \frac{n \times R \times T}{V}$
- On remplace P dans l'équation du travail :

$$w = - \int P \cdot dV \Rightarrow - \int \frac{n \times R \times T}{V} dV$$

- Sachant que $n=cte$, $R= cte$, $T= cte$ donc :

$$w = -n \times R \times T \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV \Rightarrow -n \times R \times T (\ln V_f - \ln V_i)$$

$$\Rightarrow w = -n \times R \times T \times \ln \frac{V_f}{V_i} \quad T = T_i = T_f$$

- Puisque $T=cte$ donc :

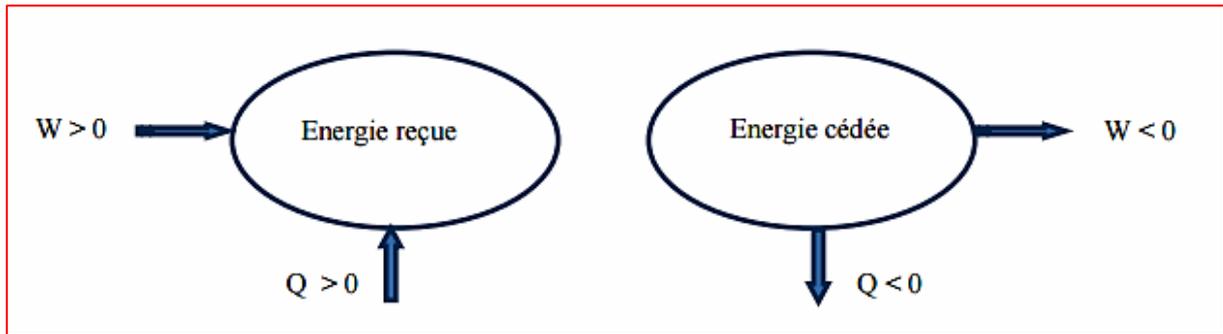
$$P_i \times V_i = n \times R \times T_i$$

$$P_f \times V_f = n \times R \times T_f$$

$$T_i = T_f \Rightarrow P_i \times V_i = P_f \times V_f$$

- Donc on peut écrire:

$$w = -n \times R \times T \times \ln \frac{V_f}{V_i} = -P_i \times V_i \times \ln \frac{V_f}{V_i} = -P_f \times V_f \times \ln \frac{V_f}{V_i}$$



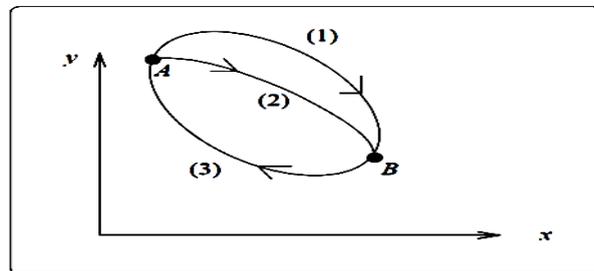
I- 4. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le premier principe de la thermodynamique relie la chaleur échangée par le système au travail et à la variation de l'énergie interne ΔU de ce système.

$$\Delta U = w + Q$$

L'énergie interne U est une fonction d'état

ΔU est la variation de l'énergie interne du système lorsqu'il passe par exemple d'un état **A** à un état **B**.



$$\Delta U = U_B - U_A$$

ΔU est la même pour toutes les transformations qui ont même état initial et même état final.

Au cours d'une transformation cyclique (état initial = état final)

$$\sum \Delta U = 0$$

Lorsqu'un système évolue d'un état initial **A** vers un état final **B**, la somme algébrique des énergies mécaniques et calorifiques reçues ou cédées par le système à l'extérieur ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi pour aller de **A** en **B**.

Donc on peut dire que l'énergie interne ΔU ($w + Q$) ne dépend pas du chemin suivi elle dépend de l'état initial et l'état finale.

I- 4- 1. Application du 1^{er} principe aux gaz parfaits

I- 4- 1- a. Transformation isochore (V = cte)

$$\Delta U = W + Q_v$$

$$w = - \int P_{ext} . dV \text{ Avec } V = \text{cte donc } dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q_v = m . c_v . \Delta T$$

I- 4- 1- b. Transformation isobare (P = cte)

$$dU = \delta W + \delta Q_p$$

$$\Rightarrow dU = -pdV + dQ_p$$

$$\Rightarrow dU + pdV = dQ_p$$

$$\Rightarrow d(U + pV) = dQ_p \text{ car } P = \text{cte}$$

On appelle l'enthalpie de la formation H défini par $H = U + PV$ et donc :

$$dH = dQ_p \Rightarrow \Delta H = Q_p = m . c_p . \Delta T$$

➤ Relation de Mayer

$$H = U + PV \Rightarrow H = U + nRT$$

$$\Rightarrow dH = dU + nRdT$$

$$\Rightarrow n . c_p dT = n c_v dT + nR dT \Rightarrow c_p = c_v + R$$

Expression de c_p et c_v

On note $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ constante pour un gaz donnée donc on va montrer que

I- 4- 1- c. Transformation isotherme (T=cte)

$$\begin{aligned} \Delta W_{isoth.} &= \int_1^2 -P dV = \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

$$\Delta w_{isoth} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta w + \Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta Q = -\Delta w$$

$$\Delta Q_{isoth} = n R T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

I- 4- 1- d. Transformation adiabatique (Q = 0)

Pour une transformation adiabatique :

(P, V)	$P \times V^\gamma = C^{te}$
(T, V)	$P \times V^{\gamma-1} = C^{te}$
(P, T)	$T^\gamma \times V^{1-\gamma} = C^{te}$

Le travail échangé au cours d'une transformation adiabatique

$$\Delta W_{adiab.} = \int_1^2 -P dV \text{ avec } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P V^\gamma$$

$$\begin{aligned} \Delta W_{adiab.} &= - \int_1^2 \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV \\ &= -P_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= -P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} \end{aligned}$$

$$\Delta W_{adiab} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Remarque

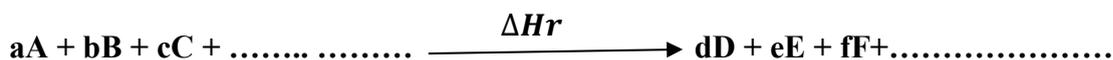
L'expression du travail pour une transformation adiabatique peut également s'écrire

$$\Delta W_{adiab} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Delta W_{adiab} = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1}$$

I-5. APPLICATION DU 1^{er} PRINCIPE SUR LES REACTIONS CHIMIQUES

La Chaleur de réaction à volume constant Q_V et la chaleur de réaction à pression constante Q_P . Lois de HESS Soit la réaction :



La chaleur de la réaction Q échangée avec le milieu extérieur dépend des conditions où la réaction s'effectue.

I- 5- 1. La loi de HESS

Définition : On appelle chaleur de formation (enthalpies de formation) d'un composé, la variation de l'enthalpie de la réaction chimique qui met en jeu la formation de ce composé, à la température T et sous la pression P , à partir des corps simples qui le constitue. Elle est notée : ΔH_f°

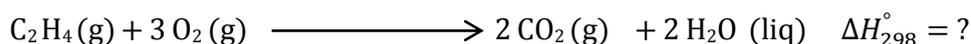
$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{corps simples}) = 0$$

- Si $\Delta H_r^\circ > 0$ on dit la réaction est *endothermique*.
- Si $\Delta H_r^\circ < 0$ on dit la réaction est *exothermique*.

Exemple

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante en appliquant la loi de Hess.



En appliquant la **Loi de HESS** :

$$\Delta H_{r(298)}^\circ = \sum n_i \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r(298)}^{\circ} = [2\Delta H_{f(CO_2)}^{\circ} + 2\Delta H_{f(H_2O)}^{\circ}] - [\Delta H_{f(C_2H_4)}^{\circ} + 3\Delta H_{f(O_2)}^{\circ}]$$

Sachant que : $\Delta H_{f(O_2)}^{\circ} = 0$ (corps pur)

On aura : $\Delta H_{r(298)}^{\circ} = 2 \times (-94,05) + 2 \times (-68,32) - (12,5) =$

$$\Delta H_{r(298)}^{\circ} = -337,24 \text{ Kcal. mol}^{-1} < 0 \text{ Réaction exothermique}$$

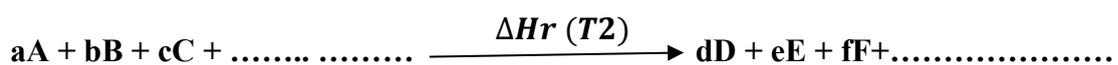
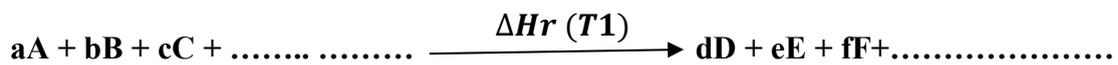
❖ **Relation entre la chaleur de réaction à (P, T) constantes : Q_P (ΔH) et la chaleur de réaction à (V, T) constants : Q_V (ΔU) :**

$$\begin{aligned} H &= U + (PV) && \text{à (P,T) constantes.} \\ \Rightarrow dH &= dU + d(PV) \\ \Rightarrow \Delta H &= \Delta U + \Delta(nRT) \\ \Rightarrow \Delta H &= \Delta U + RT(\Delta n)_{\text{gaz}} \end{aligned}$$

$$(\Delta n)_{\text{gaz}} = \sum n_{(\text{produits})_{\text{gaz}}} - \sum n_{(\text{réactifs})_{\text{gaz}}}$$

❖ **Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température relations de KIRCHOFF :**

Soit la réaction à volume constant suivante :



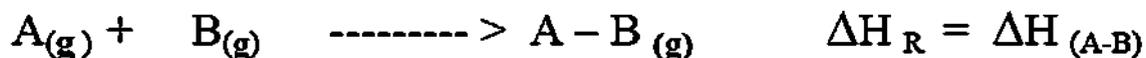
$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n C_p dT$$

$$\Delta n C_p = \sum n C_{p(\text{produits})} - \sum n C_{p(\text{réactifs})}$$

Remarque : Si lors de la variation de la température, l'un des réactifs ou l'un des produits change d'état, l'intervalle de température [T₁, T₂], doit être subdivisé en sous intervalles, afin de tenir compte de la nouvelle valeur de la capacité calorifique du corps qui a changé d'état et de sa chaleur latente de changement d'état.

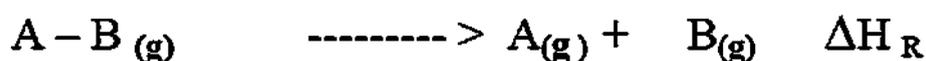
I- 5- 2. Enthalpie de formation de liaison

Définition : C'est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes A et B à l'état gazeux, pour obtenir aussi, le produit AB à l'état gazeux:



$\Delta H_{(A-B)}$ est la chaleur de formation de la liaison A-B. Puisque c'est une chaleur libérée elle est **toujours négative**.

Enthalpie de dissociation ou Energie de liaison : C'est la variation de l'enthalpie de la réaction qui met en jeu la dissociation d'une liaison covalente.



$$\Delta H_R = E(A-B) = - \Delta H_{(A-B)}$$

On constate que ΔH_r est égale la somme des chaleurs de formation des liaisons des produits moins la somme des chaleurs de formation des réactifs.

D'une manière générale, si on connaît les chaleurs de liaisons des produits et des réactifs d'une réaction R, la chaleur de celle-ci est donnée par la formule :

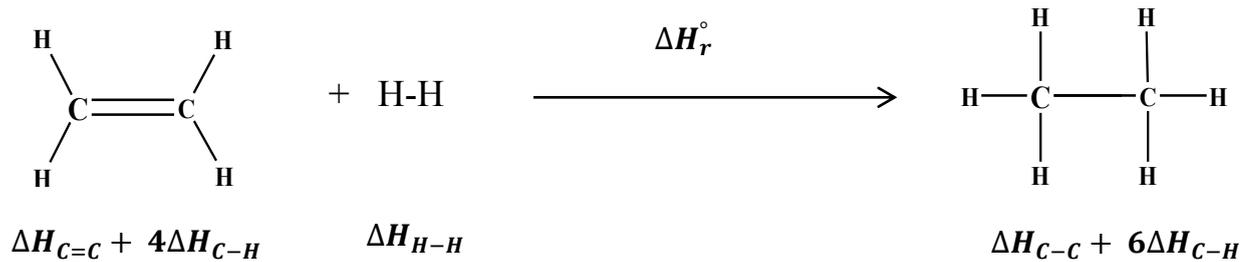
$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \Delta H_{\text{liaison des produits}}^\circ - \sum n_j \Delta H_{\text{liaison des réactifs}}^\circ$$

Les produits et les réactifs étant tous à l'état gazeux.

- **Exercice d'application sur la chaleur d'une réaction à partir des chaleurs de liaisons des produits et des réactifs.**

Si les réactifs ne sont pas atomiques et gazeux, il faut envisager des réactions de dissociation et de sublimation, avant de former les liaisons, comme dans le cycle suivant :





$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \Delta H_{\text{liaison des produits}}^\circ - \sum n_j \Delta H_{\text{liaison des réactifs}}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{\text{C}-\text{C}} + 6\Delta H_{\text{C}-\text{H}}] - [\Delta H_{\text{C}=\text{C}} + 4\Delta H_{\text{C}-\text{H}} + \Delta H_{\text{H}-\text{H}}]$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_{\text{C}-\text{H}} - \Delta H_{\text{C}=\text{C}} - \Delta H_{\text{H}-\text{H}}$$

Dr : KAABI Ilhem.