

Cours + TD + Exercices

(Collection Version 0)

Thermodynamique des équilibres

Document destiné aux étudiants en: **3^{ème} année Licence Génie des procédés**

2019/2020

Semestre : 6

Unité d'enseignement : UEF 3.2.1

Matière 2: Thermodynamique des équilibres

VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)

Crédits : 4

Coefficient : 2

Objectifs de l'enseignement:

Maîtriser l'application des trois principes de la thermodynamique ; Distinguer les différents états d'un gaz ; Prévoir le sens de l'évolution d'une réaction chimique.

Connaissances préalables recommandées:

Thermodynamique chimique ; Equations différentielles.

Contenu de la matière:

Chapitre 1 : Thermodynamiques des solutions (2 semaines)

I.1 Comportement d'un constituant dans un mélange ; I.2 Grandeurs molaires partielles ; I.3 Grandeurs d'excès et activité ; I.4 Modèles des solutions liquides non électrolytiques ; I.5 Mélanges gazeux réels et propriétés pseudo-critiques

Chapitre 2 : Equilibre liquide-vapeur (5 semaines)

II.1 Equilibre d'un mélange binaire idéale ; II.2 Equilibre de solutions quelconques à constituant miscible et non miscible ; II.3 Diagramme liquide-vapeur à pression et température constante ; II.4 Application à la distillation fractionnée et à entraînement de vapeur ; II.5 Extension au système ternaire

Chapitre 3 : Thermodynamique des Equilibres liquide-liquide et liquide-solide (5 semaines)

III.1 Mélange binaire liquide-liquide ; III.2 Application à l'extraction liquide-liquide ; III.3 Mélange liquide-solide ; III.4 Diagramme des activités et solubilités ; III.5 Application aux mélanges ternaires ; III.6 Surfaces et Interfaces

Chapitre 4 : Thermodynamique des équilibres chimiques (3 semaines)

IV.1 Equilibre d'un système en réaction chimique ; IV.2 Réactions chimiques homogènes et hétérogènes ; IV.3 Equilibres de phase associé à une réaction chimique

Mode d'évaluation:

Contrôle continu: 40%, Examen: 60%.

Références bibliographiques:

1. Smith, E.B, Basic, Chemical Thermodynamics, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1977.
2. Stanley I.Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, Wiley, New York, 1977.
3. Lewis G.N., Randal M., Thermodynamics, Mac Graw Hill
4. Hougén O.A., Watson K.M., Chemical process principles, Vol II: Thermodynamics, John Wiley and sons
5. Brodyanski V., Sorin M., Le Goff P. The efficiency of industrial processes, exergy analysis and optimization, Amsterdam, Elsevier, (1994).
6. Wuithier, P, le pétrole, raffinage et génie chimique, édition technip 1972
7. Abbott M; Théorie et applications de la thermodynamique, série schum, Paris 1978
8. Kireev, V. Cours de chimie physique, Edition Mir, Moscou 1975

Table de matière

Chapitre 1

1.1 Introduction	6
1.2 Systèmes thermodynamiques.....	6
1.3 Transformations.....	7
1.3.1 Transformation thermomécanique.....	7
1.3.2 Transformation chimique.....	10
1.4 État d'un système.....	10
1.4.1 Grandeurs intensives.....	10
1.4.2 Grandeurs extensives.....	10
1.4.3 Variables d'état.....	10
1.4.4 Fonction d'état.....	10
1.5 Travail.....	11
1.6 Chaleur.....	13
1.7 Flux de Chaleur.....	13
1.8 Fonctions thermodynamiques.....	14
1.8.1 Cas d'un système fermé de composition fixe et transformation réversible.....	14
1.8.2 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation réversible.....	15
1.8.3 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation irréversible.....	16
1.8.4 Premier principe de la thermodynamique.....	16
1.8.5 Deuxième principe de la thermodynamique.....	17
1.8.6 Troisième principe de la thermodynamique.....	18
1.9 Critères d'évolution d'un système.....	18
1.9.1 Evolution isotherme à volume constant - l'énergie libre F	19
1.9.2 Evolution isotherme à pression constante - l'enthalpie libre G	19
1.10 Potentiel chimique.....	21

Chapitre 2

2.1 Thermodynamiques des substances pures.....	23
2.2 Changement d'état.....	23
2.2.1 Température de saturation.....	25
2.2.2 Diagramme (P,V,T).....	25
2.2.3 Diagramme (P,T).....	26
2.2.4 Diagramme (P,V).....	27
2.3 Gaz parfait.....	28
2.4 Gaz réels.....	29
2.4.1 Facteur de compressibilité.....	29
2.4.2 Fugacité et coefficient de fugacité.....	29
2.5 Équations d'état.....	32
2.5.1 Equation d'état généralisée : Loi des états correspondants.....	32
2.5.2 Equation de Van der Waals.....	33

2.5.3	Equation d'état du Viriel.....	35
2.5.4	Equation d'état de Martin-Hou.....	35
2.5.5	Equations de Peng Robinson.....	35
2.5.6	Equation de Redlich et Kwong.....	36
2.5.7	Equation de Berthelot.....	36
2.5.8	Equation de Soave Redlich et Kwong (SRK).....	36
2.6	Détente des gaz.....	37
2.6.1	Détente de Joule – Gay Lussac.....	37
2.6.2	Détente de Joule – Thomson).....	38
2.7	Propriétés thermodynamiques des phases condensées.....	40
2.7.1	Equation d'état.....	41
2.7.2	Energie interne.....	41

Chapitre 3

3.1	Les équilibres physiques.....	44
3.1.1	Equilibres de phases.....	44
3.2	Relations générales d'équilibre.....	45
3.2.1	Clapeyron et Clausius–Clapeyron.....	45
3.3	Equilibre liquide – vapeur.....	47
3.3.1	Diagramme isotherme.....	48
3.3.2	Diagramme enthalpique.....	49
3.4	Equilibre solide – liquide.....	50
3.5	Equilibre solide – vapeur.....	52
3.6	Equilibres d'un mélange binaire et applications.....	53
3.6.1	Diagramme binaire liquide-vapeur.....	53
3.6.1.1	Mélange liquide-vapeur.....	54
3.6.1.2	Mélange avec azéotrope.....	56
3.6.1.3	Application des diagrammes binaires liquide-vapeur.....	57
3.6.2	Diagramme binaire isobares des équilibres solide-liquide.....	58
3.6.2.1	Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité totale.....	58
3.6.2.2	Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide.....	59
3.6.2.3	Application.....	60

Chapitre 4

4	Les équilibres chimiques.....	62
4.1	La réaction chimique.....	62
4.1.1	Conditions des équilibres chimiques à température et pression constantes.....	62
4.1.2	Relation entre la constante d'équilibre et l'équation de la stœchiométrie.....	65
4.2	Affinité chimique.....	66
4.2.1	Système monotherme-monobare.....	66
4.2.2	Système monotherme- monochore.....	67

4.3	La thermochimie.....	67
4.3.1	Chaleur de réaction.....	67
4.3.2	Loi de Hess.....	68
4.3.3	Loi de Kirchhoff.....	69
4.4	Loi d'action de masse.....	72
4.5	Déplacement de l'équilibre.....	73
4.5.1	La loi de Le Chatelier.....	73
4.5.1.1	Influence de la concentration.....	74
4.5.1.2	Influence de la pression (ou du volume).....	74
4.5.1.3	Influence de la température.....	75
4.5.2	Equation de Van't Hoff.....	75
	Références	78
	Annexes.....	80

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Introduction

La thermodynamique est la science des transformations de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique) ou chimique (réactions chimiques). Elle s'intéresse plus particulièrement à la transformation d'un système matériel. La thermodynamique de l'équilibre repose essentiellement sur le premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie) et le deuxième principe de la thermodynamique qui traite de l'évolution des systèmes. Elle a des applications dans tous les domaines industriels. Une fabrique industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.

1.2 Systèmes thermodynamiques

Le système est une partie d'espace (Univers) qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur qui est le reste de l'univers (Univers= système + milieu extérieur).

Exemple : un réacteur chimique ouvert à l'air, un feu de bois

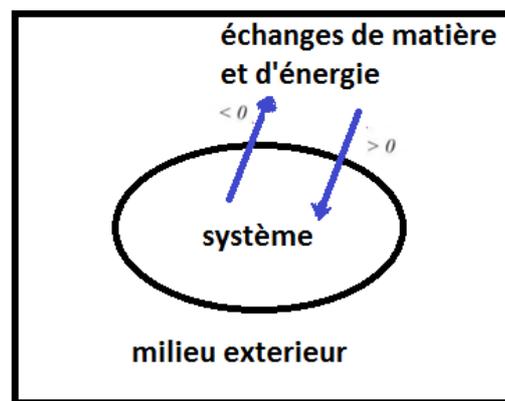


Fig.1.1 Système et Milieu extérieur

On distingue trois types de système :

a- Système isolé : c'est un système pour lequel il n'y a aucun échange avec l'extérieur (ni d'énergie sous forme de travail ou de chaleur, ni de matière).

b- Système fermé : un système fermé n'échange pas de matière avec le milieu extérieur mais il échange de l'énergie, exemple : la réaction de combustion.

c- Système ouvert : c'est un système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec l'extérieur, exemple : une bougie.

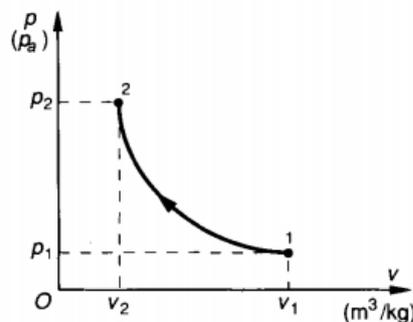
1.3 Transformations

1.3.1 Transformation thermomécanique

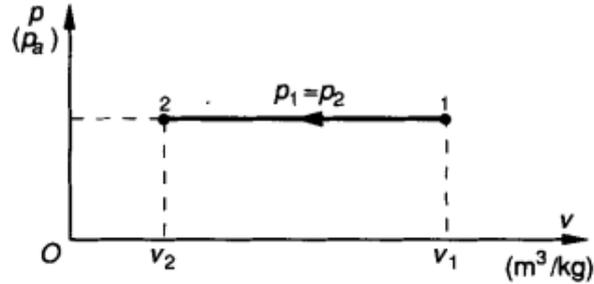
Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges d'énergie thermique (Q) et d'énergie mécanique (W). On parle alors de transformations thermomécaniques. Les plus importantes ainsi que leurs significations sont résumées comme suit :

Transformation	Signification
Isotherme	Transformation à température constante
Monotherme	Transformation pour laquelle $T_i = T_f$
Isobare	Transformation à pression constante
Isochore	Transformation à volume constante
Adiabatique	Transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur

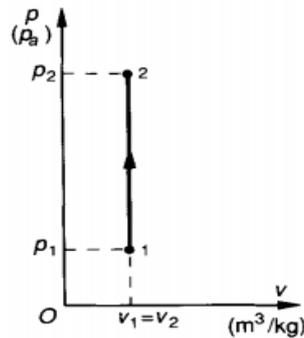
- A température constante l'évolution du gaz suit la loi de Mariotte:
 $PV = cte$. La courbe représentative de cette fonction sur le diagramme de Clapeyron est donc une hyperbole.



- A pression constante et d'après l'équation des gaz parfaits : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$. La fonction est représentée sur un diagramme de Clapeyron comme suit :

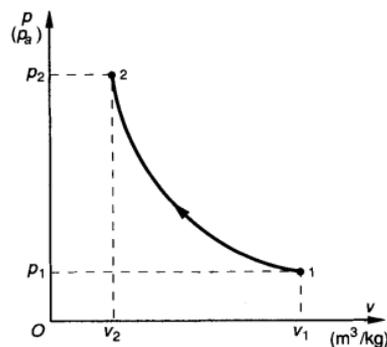


- Dans une transformation isochore et d'après l'équation des gaz parfaits : $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$. La représentation de cette fonction sur un diagramme de Clapeyron est la suivante :



- Une transformation adiabatique (isentropique) se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. La loi de variation $P = f(V)$ est établie expérimentalement : $PV^\gamma = cte$ avec $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

La représentation de cette fonction sur un diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ est ci-dessous :



- Lorsque la température du système isolé varie et que de plus celui-ci échange de la chaleur avec le milieu extérieur, la transformation n'est ni isotherme ni isentropique, elle est polytropique. Les transformations réelles sont polytropiques. La loi de variation se présente sous la forme :
 $PV^k = cte$.

k est un coefficient expérimental. Il dépend des conditions physiques de l'expérience.

Une transformation thermomécanique peut être effectuée de manière réversible, irréversible ou quasi statique.

a- Transformation réversible

Une transformation réversible est donc une transformation au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état. C'est donc une transformation réalisable dans les deux sens. Une transformation réversible apparaît comme une opération idéale, difficilement réalisable en pratique.

b- Transformation irréversible

Les transformations réelles sont irréversibles. Ce sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en une (ou plusieurs) étape(s), mais sans retour à l'état initial. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes.

c- Transformation quasi statique

Elle correspond à une modification progressive du milieu extérieur en laissant au système le temps de se mettre en équilibre à chaque étape. Le système passe donc par des états d'équilibre intermédiaires d'autant plus nombreux que ces étapes sont elles-mêmes nombreuses. Lors du retour, on repasse par ces mêmes états d'équilibre intermédiaires mais en sens inverse, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence. Par contre, il est difficile de bien définir l'état du système entre chaque étape.

1.3.2 Transformation chimique

Il s'agit d'une réaction chimique, qui est une transformation au cours de laquelle une ou plusieurs espèces chimiques se transforment. Elle est caractérisée par son équation stœchiométrique et son équation cinétique.

1.4 État d'un système

L'état thermodynamique d'un système est représenté par des grandeurs macroscopiques relatives à l'état microscopique de la matière constituant le système. Toutes les grandeurs macroscopiques, directement mesurable ou non, susceptibles de d'écrire l'état d'un système sont appelées grandeurs d'état. Exemple : le volume (V), la pression (P), la température (T), la masse (m).

1.4.1 Grandeurs intensives

Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives. Exemple : la pression, la température, la fraction molaire, la masse volumique,...etc. Les grandeurs intensives s'obtiennent en divisant deux grandeurs extensives l'une par l'autre.

Exemples :

- La masse volumique ρ est le rapport $\rho = \frac{m}{V}$ de la masse sur le volume ;
- Le volume molaire est le rapport du volume à la quantité de matière $\frac{V}{n}$.

1.4.1 Grandeurs extensives

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

1.4.3 Variables d'état

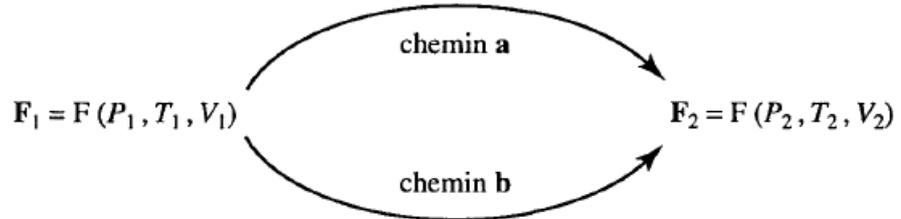
Sont des grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système. L'état d'un système est défini par un nombre minimal de paramètres appelés variables d'état. Exemple : pression, température, volume, fraction molaire, ...etc.

1.4.4 Fonction d'état

C'est une fonction des variables d'état (T, P, V, \dots) qui a une valeur définie pour chaque état du système. La fonction $F(T, P, V)$ est une fonction d'état si sa valeur

correspondant à un état du système dépend uniquement des variables d'état, mais reste indépendante des transformations précédemment subies par le système. Les propriétés d'une fonction d'état sont :

- ✓ Si F_2 prend la même valeur lorsque le système suit le chemin **a** ou **b** pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



- ✓ Soit une fonction d'état $F(x, y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.1)$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ Étant la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constant.

- ✓ La variation de F , dF (ou ΔF pour une transformation finie) est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation ; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'état initial et de l'état final du système :

$$\Delta F = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dF(x, y) = F[\text{état 2}(x, y)] - F[\text{état 1}(x, y)] \quad (1.2)$$

1.5 Travail

En thermodynamique la définition formelle du travail est le transfert de l'énergie d'un système mécanique vers un autre. Le travail peut être exprimé par :

$w = \int_{L_1}^{L_2} f dL$ où f est la force et L le déplacement. Si un gaz se dilate

(**Fig.1.2**) contre une pression extérieure P_{ex} le travail est égale à :

$$w = \int_{L_1}^{L_2} (-P_{ex}S) dL = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV \quad (1.3)$$

où S est la surface du piston et $SdL = dV$.

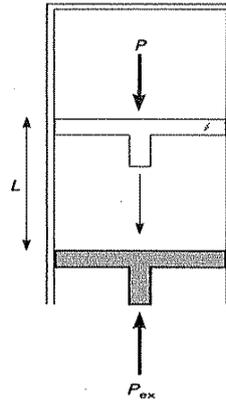


Fig. 1.2 Dilatation d'un gaz contre une pression extérieure

Sur la figure **1.3**, on a représenté le diagramme (P, V) , appelé diagramme de Clapeyron, différentes variations de la pression en fonction du volume ; le travail reçu est égal à l'aire grisée :

- ✓ en a) la pression extérieure est constante,
- ✓ en b) elle varie selon $= A/V$, A étant constante,
- ✓ en c) la transformation est cyclique.

Dans les deux premiers cas, le travail reçu a pour expression, respectivement :

$$w = -P_{ex} \int_1^2 dV = -P_{ex}(V_2 - V_1) \text{ et}$$

$$w = - \int_1^2 P dV = -A \int_1^2 \frac{dV}{V} = A \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Ces travaux sont positifs si $V_2 > V_1$. En c), le travail reçu est positif car le cycle décrit dans le sens trigonométrique.

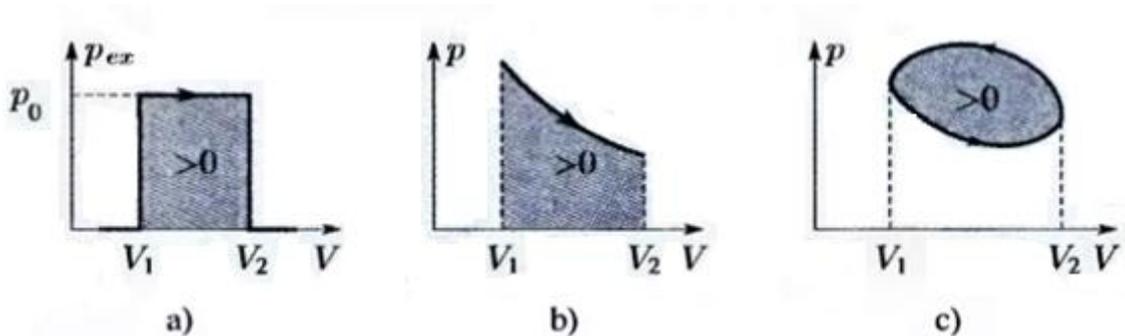


Fig.1.3 Différentes variations de pression en fonction du volume

1.6 Chaleur

La définition la plus simple de la chaleur est la capacité à modifier la température d'un objet. Si un système absorbe de la chaleur à partir de l'environnement, cela se traduit par une augmentation de la température du système qui peut être mesurée très précisément. Si dT est l'augmentation de température, la chaleur absorbée par le système est donnée par :

$$\delta Q = C dT \quad (1.4)$$

Où C , est une constante caractéristique du système, appelée la capacité de chaleur. Par définition, la capacité de chaleur d'une substance est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole de substance de un degré. Elle est généralement définie à volume constant (C_V) ou à pression constante (C_P).

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.5)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.6)$$

Pour un gaz parfait, ces deux paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$C_P - C_V = nR \quad (1.7)$$

Où n est le nombre de moles et R est la constante des gaz parfaits.

1.7 Flux de chaleur : si un corps (métal) chaud est placé en contact avec un autre corps froid (**Fig.1.4**), l'énergie sous forme de **chaleur** s'écoulera du corps chaud vers le corps froid, jusqu'à ce que la température entre les deux corps soit égale.

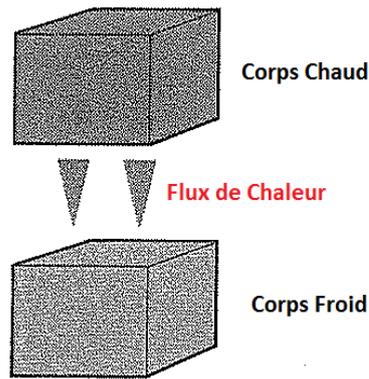


Fig.1.4 Flux de chaleur du corps chaud vers le corps froid

1.8 Fonctions thermodynamiques

Un système en équilibre peut être décrit, à l'échelle macroscopique, par ses variables d'état. On appelle fonctions les fonctions associées à des ensembles déterminés de variable.

1.8.1 Cas d'un système fermé de composition fixe et transformation réversible

- ✓ **Energie interne** : La fonction énergie interne est donnée par :

$$U = U(S, V) \text{ où } S \text{ est une fonction d'état appelée entropie.}$$

La différentielle dU a pour expression : $dU = TdS - PdV$ (1.8)

d'où $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

- ✓ **Enthalpie** : L'enthalpie d'un fluide homogène est définie par :

$$H = U + PV$$

La différentielle dH de l'enthalpie s'écrit : $dH = dU + d(PV)$ soit

$$dH = TdS + VdP$$
 (1.9)

La fonction thermodynamique est associée aux variables S et P . D'où :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

- ✓ **Enthalpie libre** : L'enthalpie libre G , ou fonction de Gibbs, du nom du chimiste américain J. Gibbs est définie par la relation :

$$G = H - TS$$

La différentielle dG s'écrit : $dG = TdS - PdV + d(PV) - d(TS)$ soit

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.10)$$

D'où : $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

- ✓ **Energie libre** : L'énergie libre F , ou fonction de Helmholtz, du nom du physicien allemand H. Helmholtz est définie par la relation :

$$F = U - TS$$

La différentielle dF s'écrit : $dF = TdS - PdV - d(TS)$ soit

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.11)$$

D'où les trois équations : $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

1.8.2 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation réversible

Dans ce cas, il faut tenir compte de la loi de conservation de la masse dans le volume fermé. Les différentielles des quatre fonctions d'état thermodynamiques (U, H, F, G) pour les transformations réversibles s'écrivent comme suit :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.12)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

μ_i est le potentiel chimique et n_i le nombre de mole de l'espèce i .

1.8.3 Cas d'un système fermé de composition variable et transformation irréversible

Dans ce cas, il faut tenir compte du terme de production d'entropie et le système d'équations s'écrit :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.16)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.17)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.18)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i - Td_iS \quad (1.19)$$

d_iS : variation infinitésimale (différentielle) d'entropie du constituant i .

1.8.4 Premier principe de la thermodynamique

La conservation de l'énergie est un principe universel. La première loi de la thermodynamique stipule que l'énergie totale d'un système et de son environnement est une constante. Les variations d'énergie résultent de la somme de l'énergie ajoutée sous forme de travail et sous forme de chaleur. La première loi peut donc être exprimée par l'équation :

$$dU = U_f - U_i = \delta Q + \delta W \quad (1.20)$$

Où U_i est l'énergie du système dans son état initial, U_f est l'énergie du système dans son état final, δQ est la quantité d'énergie échangée sous la forme de chaleur et δW , celle échangée sous la forme de travail. L'énergie est une propriété du système qui dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système et qui est indépendante du chemin suivi. Inversement, le travail et la chaleur sont des moyens de transférer l'énergie et dépendent du chemin suivi lors de l'évolution du système.

Une nouvelle variable d'état, l'enthalpie, est définie pour représenter la quantité de chaleur échangée à pression constante :

$$H = Q_p = U + PdV \quad (1.21)$$

Le terme PdV n'a une grandeur significative que pour des réactions impliquant des gaz ou pour des réactions s'effectuant à des pressions extrêmement élevées. Dans un processus cyclique, une série de réactions successives ramène le

système dans son état initial. Dans ce cas, toutes les propriétés doivent retourner à leur valeur initiale. Par exemple, la somme des variations d'énergie du système pour toutes les étapes d'un cycle doit être égale à zéro :

$$\sum_{\text{cycle}} U = 0 \quad (1.22)$$

Par contre, la chaleur et le travail n'étant pas des variables d'états, la somme de ces grandeurs ne doit pas obligatoirement être égale à zéro, ce que nous pouvons exprimer par les deux équations suivantes :

$$\sum_{\text{cycle}} w \neq 0 \quad (1.23)$$

$$\sum_{\text{cycle}} Q \neq 0 \quad (1.24)$$

1.8.4 Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie, liée au désordre microscopique du système. Au cours d'une transformation d'un système fermé, la variation d'entropie est égale à :

$$\Delta s_{f-i} = s_f - s_i = \Delta_e s + \Delta_i s \quad (1.25)$$

où $\Delta_e s$ est un terme de transferts de chaleur avec l'extérieur à la température T_e (cas d'une transformation monotherme) :

$\Delta_e s = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e}$ et $\Delta_i s \geq 0$ est un terme de création d'entropie qui traduit l'irréversibilité éventuelle de la transformation. Pour une transformation élémentaire d'un système fermé, la variation d'entropie suit la relation :

$$ds = \delta_e s + \delta_i s = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta_i s \quad (1.26)$$

avec $\delta_i s \geq 0$.

Pour une transformation élémentaire monotherme réversible, la température extérieure T_e est égale à la température du système T , $\delta_i s = 0$ et la variation d'entropie s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta s_{f-i} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_e} \quad (1.27)$$

Pour un système isolé, la quantité de chaleur transférée est nulle, par conséquent :

$$\Delta_e S = 0 \text{ et } \Delta S = \Delta_i S \geq 0 \quad (1.28)$$

1.8.6 Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst

L'entropie de tout corps parfaitement cristallisé est nulle à la température absolue (0 K) soit :

$$S(0K) = 0 \quad (1.29)$$

Ainsi, l'entropie absolue d'un système dans un état donné peut être déterminée.

1.9 Critères d'évolution d'un système

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque.

$\Delta S > 0$: Transformation spontanée (irréversible)

$\Delta S = 0$: Transformation réversible

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur $\Delta_e S$ à côté de celle du système :

$$\Delta S = \Delta S_{univ} = \Delta_e S + \Delta_i S \geq 0$$

Dans le cas des systèmes isolés, $\Delta_e S = 0$ et donc $\Delta S_{univ} = \Delta_i S$. Or, la plupart des systèmes qui intéressent le chimiste sont des systèmes non isolés échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqué, notamment lorsque le milieu extérieur est composé de plusieurs sous-systèmes. Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système, c'est-à-dire indépendants de l'extérieur. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples: l'énergie libre F et l'enthalpie libre G.

1.9.1 Evolution isotherme à volume constant - l'énergie libre F

Soit une transformation isotherme réversible faisant passer le système isolé de l'état initial i à l'état final f ; d'après le premier principe de la thermodynamique le travail maximal fourni est égal à :

$$W_{max} = \Delta U - Q_{rev} = \Delta U - T\Delta S$$

$$W_{max} = (U_f - U_i) - T(S_f - S_i)$$

$$W_{max} = (U_f - TS_f) - (U_i - TS_i)$$

Sachant que $F = U - TS$

$$\text{On obtient : } W_{max} = \Delta F = F_f - F_i \quad (1.30)$$

La fonction F , dépend uniquement de l'état initial et final. Le travail étant fourni, donc il est négatif, et par suite ΔF est négatif. En conséquence à T et V constants, le système non isolé évolue dans le sens d'une diminution de l'énergie libre. Il est en équilibre lorsque $\Delta F = 0$.

En conclusion, si T et V constants, on a :

- $\Delta F < 0$, l'évolution du système non isolé, de l'état i à l'état f , est possible.
- $\Delta F > 0$, l'évolution du système non isolé, de l'état i à l'état f , est impossible.
- $\Delta F = 0$ le système est en équilibre.

Pour une évolution infiniment petite, on a :

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Pour un système de composition constante. Et, à température constante :

$$dF = dU - TdS$$

$$\text{Et } \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1.31)$$

1.9.2 Evolution isotherme à pression constante - l'enthalpie libre G

Dans ce cas le système non isolé subit une variation de volume

$\Delta V = V_f - V_i$, suivant une transformation à T et P constantes. Le travail volumique ($-P\Delta V$) est effectué par le système contre l'atmosphère qui l'entoure ; il ne peut en aucun cas être utilisé ailleurs. Par conséquent, le travail utile , caractéristique de l'évolution d'un système non isolé, est donné par :

$$W_{utile} = W_{max} - (-P\Delta V) = W_{max} + P(V_f - V_i)$$

$$W_{utile} = U_f - TS_f - U_i + TS_i + PV_f - PV_i$$

$$W_{utile} = (U_f + PV_f - TS_f) - (U_i + PV_i - TS_i)$$

Donc
$$W_{utile} = (H_f - TS_f) - (H_i - TS_i)$$

$$W_{utile} = G_f - G_i = \Delta G \tag{1.32}$$

Puisque le travail est négatif (fourni), l'évolution d'un système non isolé exige une diminution de l'enthalpie libre. Ceci nous permet d'énoncer ce qui suit :

- La condition d'évolution spontanée pour une variation infinitésimale d'un système physico-chimique non isolé, à T et P constantes, est :

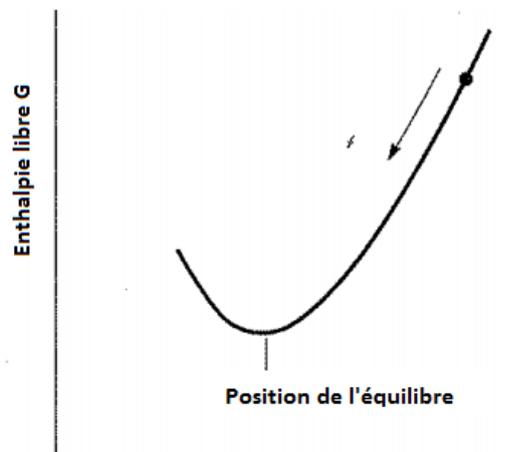
$$dG(T, P) \leq 0 \tag{1.33}$$

- La condition d'évolution spontanée pour des quantités petites est :

$$\Delta G(T, P) = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \tag{1.34}$$

Au cours d'une évolution spontanée, l'enthalpie libre diminue pour atteindre une valeur minimale correspondant à un état d'équilibre du système.

La figure suivante représente la position d'équilibre en termes d'enthalpie libre pour un système à pression et température constantes.



1.10 Potentiel chimique

1. Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie libre G est égal à l'enthalpie libre molaire partielle G_i :

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.35)$$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive ($J \cdot mol^{-1}$) qui dépend de T , P et de la composition du système. Pour l'enthalpie libre, l'identité d'Euler s'écrit :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (1.36)$$

- 2- Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'énergie libre F est égal à l'énergie libre molaire partielle F_i :

$$\mu_i = F_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (1.37)$$

- 3- Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'énergie interne U est égal à l'énergie interne molaire partielle U_i :

$$\mu_i = U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (1.38)$$

- 4- Le potentiel chimique du constituant A_i dans un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie H est égal à l'énergie interne molaire partielle H_i :

$$\mu_i = H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} \quad (1.39)$$

Généralement ce sont F et G qui sont choisies car la température est une variable expérimentale facilement maîtrisée.

Chapitre 2 : Thermodynamiques des substances pures

2.1 Thermodynamiques des substances pures

Une substance pure est une substance de composition chimique homogène et stable.

- L'eau liquide, un mélange eau/glace ou eau/vapeur sont des substances pures
- Un mélange de gaz, tel que l'air n'est pas à proprement parler une substance pure. Cependant, en l'absence de réactions chimiques (à haute température) et de changement de phase (à basse température), sa composition chimique est uniforme et constante dans le temps. Dans ces conditions, il se comporte comme une substance pure, donc on utilise le terme de substance pseudo-pure.

Toutes les substances pures peuvent, dans certain domaine de températures et de pressions, se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Une substance solide peut se présenter sous diverses variétés **allotropiques** qui constituent autant de phases distinctes (exemple étain blanc et étain gris, le carbone et le diamant).

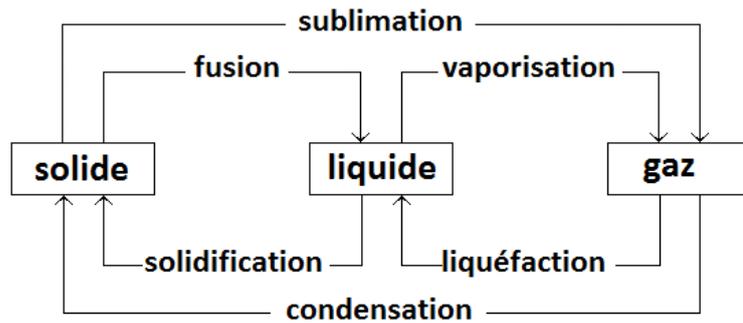
2.2 Changement de phase

Le changement de phase est la transformation conduite à pression et température constantes au cours de laquelle la substance, initialement rassemblée en entier dans l'une des phases, passe progressivement dans l'autre.

Les changements de phase d'un corps pur les plus courants sont :

- la sublimation (solide \rightarrow vapeur) ;
- la fusion (solide \rightarrow liquide) ;
- la vaporisation (liquide \rightarrow vapeur).

Pour les corps purs les plus simples, les phases ainsi que les différentes transitions sont représentées sur le schéma suivant :



La variance d'un système, notée ϑ est le nombre de variables intensives décrivant le système.

$$\vartheta = C + 2 - f \quad (2.1)$$

Où C est le nombre de constituant et f le nombre de phases. Le nombre de variables nécessaires pour décrire un corps pur :

- Sous une phase : $C = 1, f = 1, \vartheta = 2$; deux variables sont nécessaires
- Sous deux phases : $C = 1, f = 2, \vartheta = 1$; une seule variable suffit
- Sous trois phases : $C = 1, f = 3, \vartheta = 0$; toutes les variables sont fixées

Prenons le cas de l'eau, à pression atmosphérique, et chauffons lentement de la glace ($T = -18^\circ\text{C}$). En fonction du temps, la température croît puis atteint un palier où la glace fond. Puis, le système devient liquide. La température est de nouveau croissante, jusqu'à un deuxième palier où l'eau se vaporise.

Sur un palier, deux phases du corps pur coexistent, une seule variable suffit à définir un système diphasique. Pour décrire complètement un corps pur sous deux phases, il est nécessaire, en plus de la température (pression), de connaître la répartition de la masse entre les deux phases, par exemple la masse d'une phase.

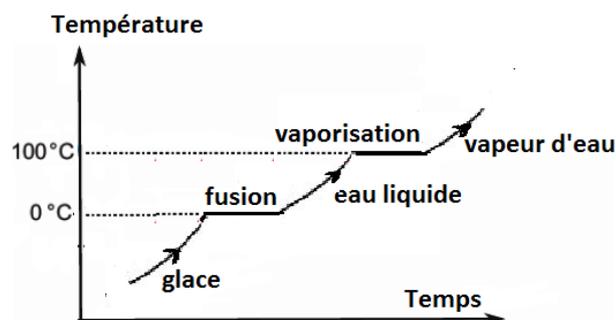


Fig.2.1 Diagramme de phase de l'eau

2.2.1 Température de saturation

La température de saturation est la température à laquelle la vaporisation se produit pour une pression donnée. Semblablement, cette même pression est appelée pression de saturation pour la température donnée. Pression et température de saturation sont liées par une relation fonctionnelle, que l'on appelle courbe de vaporisation.

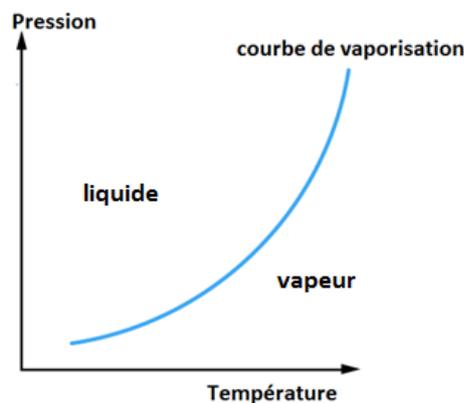


Fig.2.2 Courbe de vaporisation

2.2.2 Diagramme (P, V, T)

La figure (2.3) représente les équilibres entre phases dans un diagramme (P, V, T) pour une substance se contractant à la solidification (toutes les substances sauf l'eau et le bismuth).

Dans ce diagramme, le point triple t est le point de concours des courbes d'équilibre de sublimation, de fusion, de vaporisation ; la variance y est nulle : la pression et la température du point triple sont caractéristiques du corps considéré. Lorsqu'il y a équilibre entre les phases 1 et 2 du corps pur, la variance est égale à 1. Donc, si la température est fixée, la pression est déterminée. La courbe C de la figure (2.3) représente la courbe d'équilibre liquide-vapeur qui s'arrête au point critique C. (au point critique C, on ne peut pas distinguer les phases)

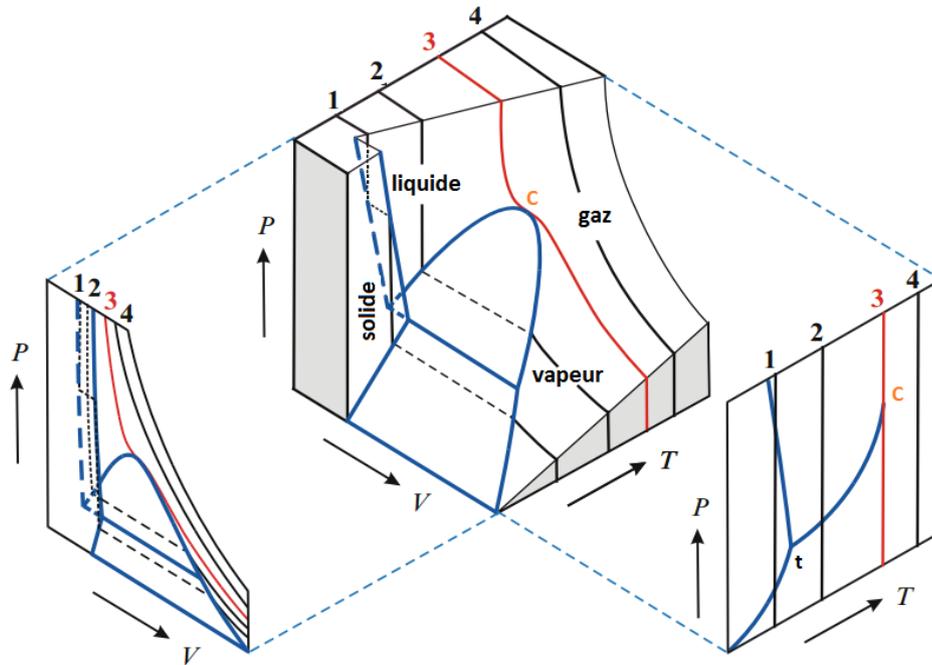


Fig.2.3 Représentation des équilibres entre phases dans un diagramme (P,V,T)[4].

2.2.3 Diagramme (P, T)

La figure (2.4) représente les équilibres entre phases dans un diagramme (P, T) pour l'eau.

Les chemins à pression constante sur le diagramme (P, T) sont :

- solide s_1 → (a) solide en équilibre avec le liquide (palier de changement de phase (fusion)) → liquide l_1 → (b) liquide en équilibre avec la vapeur (palier de changement de phase (ébullition)) → vapeur (v_1);
- solide s'_1 → d solide en équilibre avec la vapeur (palier de changement de phase sublimation) → vapeur (v'_1).

Au point critique C, il y a continuité entre l'état liquide et l'état vapeur. Les coordonnées du point critique sont notées T_c , P_c , V_{mc} (volume molaire critique).

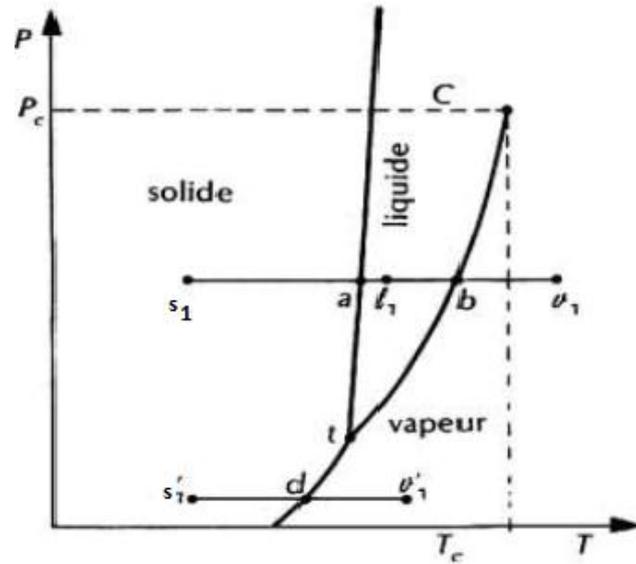


Fig.2.4 Diagramme (P,T) d'équilibres entre phases (eau)

2.2.4 Diagramme (P, V)

Sur le diagramme (P, V) de la figure (2.5) sont représentés des chemins isothermes :

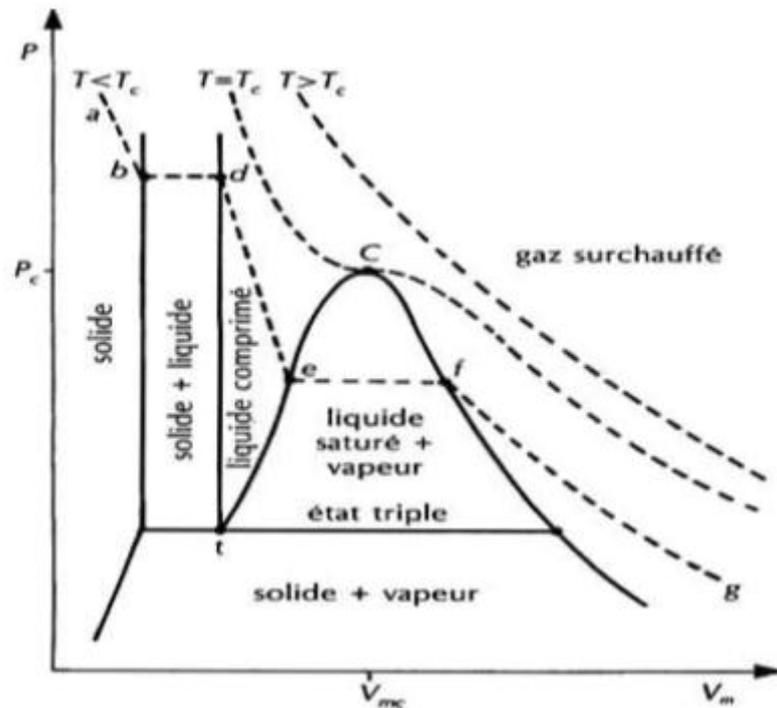
- (a) à (b) état solide
- en (b) : apparition de la première goutte de liquide
- de (b) à (d) : équilibre solide-liquide (fusion) ;
- en (d) : tout le corps passe sous forme liquide ;
- de (d) à (e) : liquide ;
- en (e) : apparition de la première vapeur (liquide saturé) ;
- de (e) à (f) : équilibre liquide-vapeur (ébullition) ;
- en (f) : tout le corps passe sous forme vapeur (vapeur saturée) ;
- en (f) à (g) : vapeur.

Pour le chemin ag, la température est inférieure à la température critique.

Si la température est égale à la température critique, l'isotherme présente un point d'inflexion au point critique, où l'on peut écrire les conditions :

$$\begin{cases} T = T_c, P = P_c, V_m = V_{mc} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right) = 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Lorsque la température est supérieure au point critique, quelle que soit la pression, le corps se trouve sous forme gazeuse (gaz hypercritique). Le point triple t est l'intersection des trois domaines d'équilibre.



V_m volume molaire

T constante le long des trois courbes en tiretés

La courbe en tiretés passant par C est l'isotherme critique $T = T_c$

Fig.2.5 Diagramme (P, V) d'équilibres entre phases [12].

2.3 Gaz parfait

Aux basses pressions, l'état des gaz réels tend vers l'état des gaz parfaits. Un gaz parfait doit satisfaire les deux conditions suivantes :

- 1- La pression, le volume et la température absolue sont reliés par l'équation suivante :

$$PV = nRT \quad (2.3)$$

Où n est le nombre de mole et R la constante des gaz parfait

- 2- L'énergie des gaz dépend uniquement de la température et non de la pression et du volume.

L'énergie totale d'un gaz parfait est tout simplement son énergie cinétique et elle est proportionnelle à la température absolue. Dans un mélange de gaz parfait : si n_A molécules d'un gaz parfait A et n_B molécules d'un gaz parfait B sont mélangés, la pression totale P est donnée par $P = P_A + P_B$.

Les pressions partielles P_A et P_B sont exprimés comme suit :

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) P \quad \text{et} \quad P_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) P \quad (2.4)$$

$x_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$ est la fraction molaire de la substance A dans la mélange

2.4 Gaz réels

2.4.1 Facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité est une quantité sans dimension utilisée dans la description d'un gaz réel qui tient compte de la déviation de son comportement par rapport à celui d'un gaz parfait.

Pour un gaz parfait, $PV/nRT = 1$

Pour un gaz réel, $PV/nRT = Z$, Z étant le facteur de compressibilité.

- Le facteur de compressibilité Z tend vers l'unité pour un gaz réel quand P tend vers zéro : $Z \rightarrow 1$ lorsque $P \rightarrow 0$;
- Z est une fonction d'état propre à chaque substance : la plus utile est $Z = f(P, T)$

2.4.2 Fugacité et coefficient de fugacité

La fugacité f_A d'un corps pur A gazeux (ou du corps A dans un mélange gazeux) remplace la pression réelle pour exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux par rapport au gaz parfait. La fugacité a la dimension d'une pression et le rapport fugacité/pression est appelé coefficient de fugacité : $\varphi = f/P$

$$\varphi = f/P \rightarrow 1 \text{ lorsque } P \rightarrow 0 \quad (2.5)$$

Pour le gaz parfait, fugacité et pression sont confondues. La variation d'enthalpie libre ΔG_T à température constante à partir d'un état initial (indice 0) est égal à :

$$\Delta G_T = nRT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.6)$$

Par définition, pour le gaz réel, la variation d'enthalpie libre à température constante est égale à :

$$\Delta G_T = nRT \ln \frac{f}{f_0} \quad (2.7)$$

L'ensemble des deux relations (2.5) (2.7) est nécessaire pour définir totalement la fugacité. Si l'on note (*) les grandeurs relatives au gaz parfait, la différence d'enthalpie libre à température constante entre le gaz réel et le gaz parfait est :

$$G(T, P) - G^*(T, P) =$$

$$[G(T, P) - G(T, P_0)] + G(T, P_0) - [G^*(T, P) - G^*(T, P_0)] - G^*(T, P_0)$$

$$\text{Soit : } G(T, P) - G^*(T, P) = \Delta G_T + G(T, P_0) - \Delta G_T^* - G^*(T, P_0)$$

$$\text{Si l'on fait tendre } P_0 \text{ vers } 0, \text{ alors : } G(T, P_0) \rightarrow G^*(T, P_0) \text{ et } \varphi_0 = \frac{f_0}{P_0} \rightarrow 1$$

$$\begin{aligned} \text{donc : } G(T, P) - G^*(T, P) &= \Delta G_T - \Delta G_T^* \\ &= nRT \ln \frac{f}{f_0} - nRT \ln \frac{P}{P_0} \\ &= nRT \ln \left(\frac{f P_0}{P f_0} \right) = nRT \ln \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right) = nRT \ln \varphi \quad (2.8) \end{aligned}$$

Puisque $\varphi_0 \rightarrow 1$ lorsque $P_0 \rightarrow 0$

Si l'on prend comme état standard le gaz parfait sous la pression de 1 atm, les potentiels chimiques du gaz réel égaux aux enthalpies libres molaires sont liés à la fugacité par la relation :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f_0} \quad (2.9)$$

L'exposant (0) indique le corps pur dans l'état standard (gaz parfait, $P = 1$ atm, nombre de mol constant). On a la relation :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.10)$$

Lorsque la transformation se déroule à température constante $dT = 0$.

$$dG_T = VdP$$

donc :
$$dG_T^* = V^* dP = nRT \frac{dP}{P} \quad \text{ou} \quad V_m^* dP = RT \frac{dP}{P}$$

$$dG_T = V dP = nRT \frac{df}{f} \quad \text{ou} \quad V_m dP = RT \frac{df}{f}$$

En retranchant membre à membre ces deux équations, on obtient :

$$(V_m - V_m^*) dP = RT d \ln \frac{f}{P} \quad (2.11)$$

d'où l'expression intégrée de la fugacité :

$$f = P \exp \left[\int_0^P \frac{V_m - V_m^*}{RT} dP \right] = P \exp \left[\int_0^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \right] \quad (2.12)$$

En utilisant les équations d'états des gaz parfaits ou réels :

$$PV_m^* = RT \quad \text{et} \quad PV_m = ZRT$$

On obtient :

$$f = P \exp \left[\int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \right] \quad (2.13)$$

Comme, dans une majorité de cas, le facteur de compressibilité Z est inférieur à 1, la fugacité est inférieure à la pression et le coefficient de fugacité inférieur à 1. Pour exprimer la variation de la fugacité d'un gaz réel avec la température, utilisons la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{RT} \right) = - \frac{H}{RT^2} \quad (2.14)$$

avec l'équation $G^* = -nRT \ln \varphi$, on obtient alors :

$$n \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T} \right)_P = - \frac{H - H^*}{RT^2} \quad (2.15)$$

En remplaçant φ par f/P et en remarquant que la pression P est constante, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f}{f_0}}{\partial T} \right)_P = - \frac{H_m - H_m^*}{RT^2} \quad (2.16)$$

avec :

H_m : Enthalpie molaire du gaz réel.

H_m^* : Enthalpie molaire du parfait.

2.5 Équations d'état

Une équation d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) qui déterminent son état. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume.

2.5.1 Equation d'état généralisée : loi des états correspondants

Les états correspondants sont généralement définis comme des grandeurs réduites ramenées à un état de référence. L'état de référence retenu est le point critique du corps pur. Le volume molaire V_{mC} à T_c et à P_c a la même valeur dans l'état liquide et dans l'état gazeux. Les grandeurs réduites sont :

- la température réduite : $T_r = \frac{T}{T_c}$;
- la pression réduite : $P_r = \frac{P}{P_c}$;
- le volume molaire réduit : $V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mC}}$.

Lorsqu'elle s'applique, la loi des états correspondants nous indique que tous les gaz ont le même facteur de compressibilité Z dans les mêmes conditions : $Z = f(T_r, P_r)$.

Le diagramme d'Amagat représente la variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures.

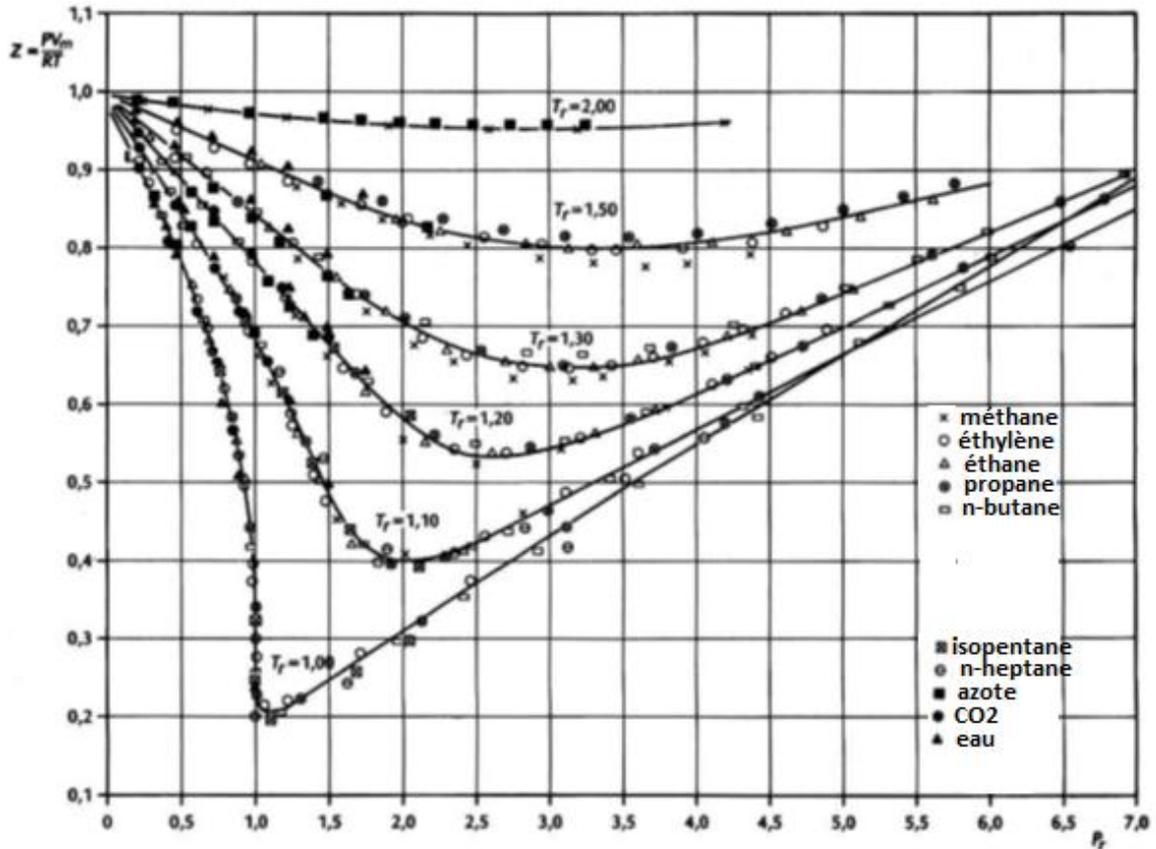


Fig.2.6 Variation du facteur de compressibilité Z en fonction de la pression réduite P_r pour différentes températures réduites T_r [13].

2.5.2 Équation de Van der Waals

Une équation d'état doit s'écrire sous la forme $f(P, V_m, T, x) = 0$. Dans le cas d'un corps pur, on a : $x = 1$.

L'équation du gaz parfait $PV_m = RT$ n'est utilisable que dans un faible domaine de pression et a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + \pi)(V_m - b) = RT \quad (2.17)$$

b appelé covolume. π est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne. Van der Waals a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (2.18)$$

Les constantes a et b dépendent du gaz considéré.

En utilisant les critères qui doivent être vérifiés par toute équation d'état au point critique :

$$T = T_c, P = P_c, V_m = V_{mc}, \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right) = 0 \quad (2.19)$$

on peut déterminer les constantes a et b :

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.20)$$

En utilisant les variables réduites :

$$T_r = \frac{T}{T_c}, P_r = \frac{P}{P_c}, V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}} \quad (2.21)$$

on obtient l'équation réduite de Van der Waals :

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_{mr} - 1/8} - \frac{27/64}{Z_c^2 V_{mc}^2} \quad (2.22)$$

Le facteur de compressibilité Z_c au point critique est égal à $3/8$, donc supérieur à la valeur réelle (entre 0,27 et 0,3 pour la plupart des corps).

Les valeurs des coefficients de l'équation de van der Waals pour quelques gaz usuels sont indiquées sur le tableau suivant :

Gaz	$a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6)$	$b(10^{-6}\text{m}^3)$	Gaz	$a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6)$	$b(10^{-6}\text{m}^3)$
He	0,00346	23,7	O ₂	0,138	32,6
Ne	0,0215	17,1	CO	0,151	39,9
H ₂	0,0248	26,6	CO ₂	0,401	42,7
Ar	0,132	30,2	N ₂ O	0,384	44,2
N ₂	0,136	38,5	H ₂ O	0,544	30,5
Cl ₂	0,659	56,3	SO ₂	0,680	56,4

- Pour les pressions élevées, l'équation de Van Der Waals ne convient pas du tout.
- Pour n moles l'équation (2.17) devient :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V_m^2}\right)(V_m - nb) = nRT \quad (2.23)$$

2.5.3 Equation d'état du Viriel

Bien que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits lorsque la pression tend vers zéro (ce qui signifie que les interactions entre molécules tendent vers zéro), des écarts à ce comportement apparaissent rapidement pour la plus part des gaz réels. Pour décrire les faibles écarts par rapport à un comportement de gaz parfait, il est possible d'utiliser un développement du viriel. Un tel développement consiste à exprimer le facteur de compressibilité $Z = PV/RT$ en fonction de $1/V$. Où V est le volume spécifique du gaz réel ; lorsque la pression tend vers zéro, V tend vers l'infini et $1/V$ tend vers zéro. On obtient :

$$Z = \frac{PV}{RT} = \left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right] \quad (2.24)$$

Où $B(T)$ est appelé le second coefficient du viriel, $C(T)$ le troisième coefficient du viriel,..... etc.

Un tel développement, qui n'est valable que pour de petites valeurs de $1/V$ et donc pour de faibles pressions, est un prolongement de la loi des gaz parfaits (valables pour les très faibles pressions) vers des pressions modérées.

2.5.4 Equation d'état de Martin-Hou

Pour les fluides frigorigènes (corps purs), l'équation de Martin et Hou est souvent utilisée. Elle s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V-b} + \sum_{i=2}^5 \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(V-b)^i} + \frac{A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT)}{e^{ab'} (1 + ce^{ab'})} \quad (2.25)$$

2.5.5 Equation de Peng Robinson

Comme l'équation de Van der Waals, L'équation de Peng Robinson dépend de deux paramètres a et b et s'écrit:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (2.26)$$

L'équation est retenue par de nombreux auteurs pour les vapeurs condensables.

2.5.6 Equation de Redlich-Kwong

La forme la plus classique de l'équation Redlich-Kwong est de la forme :

$$P = f(T, V_m)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} \quad (2.27)$$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{2a} \quad (2.28)$$

$$b = \frac{0.8664 R T_c}{p_c} \quad (2.29)$$

L'équation de Redlich-Kwong est très pratique pour le calcul de propriétés thermodynamiques de phases vapeur. Elle s'applique à des systèmes à basses pressions (< 10 atm) pour des systèmes faiblement non idéaux.

2.5.7- Equation de Berthelot

Pour une mole l'équation s'écrit : $Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^2V}$ (2.30)

Soit : $\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ (2.31)

Jusqu'à une pression de 10 atm, l'équation de Berthelot représente bien le comportement d'état des gaz.

2.5.8 Equation de Soave Redlich-Kwong (SRK)

Cette équation entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (2.32)$$

avec :

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{2a} \quad (2.33)$$

$$b = \frac{0.8664 R T_c}{p_c} \quad (2.34)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.35)$$

2.6 Détente des gaz (Joule – Gay Lussac et Joule – Thomson)

Les détente de Joule-Gay Lussac et Joule-Kelvin de gaz sont des exemples de transformations irréversibles, qui ne peuvent pas être approximées par une transformation réversible.

2.6.1- Détente de Joule – Gay Lussac

Un récipient à parois fixes, rigides et calorifugées est formé de deux compartiments de volumes V_1 et V_2 . Un robinet permet de mettre en communication les deux compartiments.

Initialement (état (I)), le robinet est fermé. n moles de gaz parfait à la température T_1 occupent le volume V_1 et le volume V_2 est vide. Initialement, le robinet est ouvert ; le gaz subit une détente dans le vide et atteint l'état final (F).

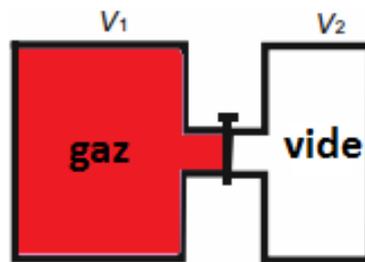


Fig.2.7 Système fermé (gaz et vide)

- Le système étudié est l'ensemble formé par le gaz et le vide ; c'est un système fermé. Il subit une transformation isochore (parois fixes et rigides) et adiabatique (parois calorifugées).
- ✓ Etat initial (I) : gaz parfait à T_I , V_1 et P_I (avec $P_I V_1 = nRT_I$) + vide
- ✓ Etat final (F) : gaz parfait à T_F , P_F et $V_F = V_1 + V_2$.
- Déterminons l'état final à l'aide du premier principe appliqué au système :

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation isochore ($W = 0$) et Transformation adiabatique ($Q = 0$)

$$\Rightarrow \Delta U = 0$$

La détente de Joule-Gay Lussac est isoénergétique : $U(I) = U(F)$.

L'énergie interne étant extensive, $\Delta U = \Delta U_{gaz} + \Delta U_{vide}$ avec $\Delta U_{vide} = 0$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, par suite $T_F = T_I$.

- L'entropie créée $S_{Créée}$ dans le système (gaz parfait) est donnée par :

$$S_{Créée} = \Delta S - S_{éch}$$

$$\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) = nR \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) \text{ et comme la}$$

transformation étant adiabatique, $S_{éch} = 0$ donc $S_{Créée} = nR \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)$

Comme $V_1 + V_2 > V_1$, $S_{Créée} > 0$. La détente de Joule-Gay Lussac est irréversible.

Or, $S_{Créée} = \Delta S$ donc l'entropie créée est la même pour toutes les transformations entre l'état initial et l'état final. Cette transformation est donc intrinsèquement irréversible. C'est une détente dans le vide, donc il y a toujours une inhomogénéité de densité particulière due à la discontinuité de pression ; c'est elle qui est la cause de l'irréversibilité.

2.6.2 Détente de Joule – Thomson (Joule-Kelvin)

Considérons l'écoulement à travers un milieu poreux d'un gaz parfait de masse molaire M dans une conduite, cylindrique, horizontale, rigide et calorifugée.

Le régime est stationnaire. L'écoulement est suffisamment lent pour que la pression et la température soient homogènes à l'entrée ($P_e + T_e$) et à la sortie ($P_s + T_s$) du milieu poreux avec $P_s < P_e$. De plus, la vitesse d'ensemble du fluide est négligeable en tous ces points.

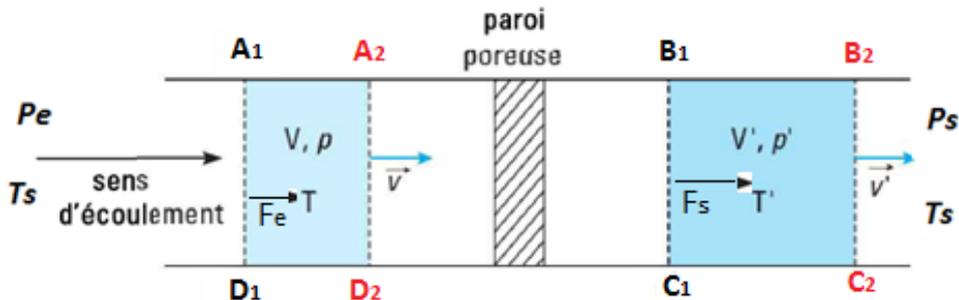


Fig.2.8 Ecoulement à travers un milieu poreux d'un gaz parfait

- Pour définir le système, nous suivons une masse de gaz dans son mouvement entre les instants t_1 et t_2 . A l'instant t_1 , cette masse de gaz est $A_1B_1C_1D_1$. A l'instant t_2 , cette masse de gaz est en $A_2B_2C_2D_2$. C'est un système fermé. Le système subit une transformation adiabatique (conduite calorifugée) entre l'instant t_1 et l'instant t_2 .
- Appliquons le premier principe à ce système pour une transformation entre t_1 et t_2 :

$$\Delta E_{tot} = W + Q$$

Exprimons la variation d'énergie totale ΔE_{tot} :

$$\Delta E_{tot} = \Delta U + \Delta E_{Macro} = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_{pext}$$

- ✓ L'énergie potentielle, $\Delta E_{pext} = 0$, car la conduite est horizontale dans le champ de pesanteur
- ✓ L'énergie cinétique, $\Delta E_K = 0$, car la vitesse du fluide est négligeable donc $\Delta U = U(t_2) - U(t_1)$

- A travers A_1D_1 : masse entrante m_e , énergie interne massique entrante u_e
 $m_e u_e$: énergie interne dans le volume $A_1A_2D_2D_1$
 $\mathfrak{U}(t_1)$: énergie interne dans le volume $A_2B_1C_1D_2$

$$U(t_1) = m_e u_e + \mathfrak{U}(t_1)$$

- A travers B_1C_1 : masse entrante m_s , énergie interne massique entrante u_s
 $m_s u_s$: énergie interne dans le volume $B_1B_2C_2C_1$
 $\mathfrak{U}(t_2)$: énergie interne dans le volume $A_2B_1C_1D_2$

$$U(t_2) = m_s u_s + \mathfrak{U}(t_2)$$

Le régime étant stationnaire, l'énergie interne et la masse dans le volume $A_2B_1C_1D_2$ sont indépendantes du temps $\Rightarrow \mathfrak{U}(t_1) = \mathfrak{U}(t_2)$ et $m_e = m_s = m$

$$\Rightarrow \Delta U = U(t_2) - U(t_1) = m(u_s - u_e)$$

- Exprimons le transfert thermique Q reçu entre t_1 et t_2 : $Q = 0$ (transformation adiabatique).

- Exprimons le travail W reçu entre t_1 et t_2 : la conduite étant rigide, W correspond uniquement au travail des forces de pression liées à l'écoulement $\Rightarrow W = W_e + W_s$:

- A l'entrée : W_e est le travail de la force de pression \vec{F}_e entre t_1 et t_2 . Cette force entraîne le déplacement du gaz, le travail fourni au système est positif :

$$W_e = P_e V_e m_e = P_e V_e m$$

- A la sortie : W_s est le travail de la force de pression \vec{F}_s entre t_1 et t_2 . Cette force s'oppose au déplacement du gaz, le travail fourni au système est négatif :

$$W_s = -P_s V_s m_s = -P_s V_s m$$

V_e et V_s sont respectivement les volumes massiques entrant et sortant.

Le premier principe s'écrit donc : $m(u_s - u_e) = m(P_e V_e - P_s V_s) \Leftrightarrow$

$$u_s + P_s V_s = u_e + P_e V_e$$

Utilisons l'enthalpie massique $h = u + PV$, le premier principe donne : $h_s = h_e$

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique. Le gaz étant parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température $\Rightarrow T_s = T_e$

- En utilisant le même raisonnement, le second principe donne :

$$m(S_s - S_e) = S_{Créée}$$

Où S_e et S_s sont les entropies massiques respectivement entrante et sortante.

$$\text{Or } S_s - S_e = \frac{C_P}{M} \ln\left(\frac{T_s}{T_e}\right) - \frac{R}{M} \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right) \Rightarrow S_{Créée} = -\frac{m}{M} R \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right)$$

Lors d'une détente, $P_s = P_e \Rightarrow S_{Créée} > 0$

La détente de Joule-Thomson est irréversible. L'irréversibilité a pour cause les frottements du gaz dans le milieu poreux. Le second principe interdit la transformation inverse.

2.7 Propriétés thermodynamiques des phases condensées

Une phase condensée est constituée d'un liquide (fluide très peu compressible) ou d'un solide (quasi incompressible). Dans les conditions usuelles de

température et de pression et en prenant en compte le caractère quasi constant V_0 de la phase condensée, les coefficients thermoélastiques peuvent s'écrire :

- Coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (2.36)

- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = \frac{-1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (2.37)

2.7.1 Equation d'état

Une phase condensée est faiblement dilatable ($\alpha \approx 0$) et peu compressible ($\chi_T \approx 0$). L'existence de l'équation d'état permet de considérer que le volume V est fonction de T et de P . Sa différentielle s'écrit :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dV = V_0(\alpha dT - \chi_T dP) \approx 0$$

d'où l'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable :

$$V = V_0 = \text{Constante} \quad (2.38)$$

Lorsqu'on veut accéder expérimentalement à l'équation d'état d'un fluide on fixe un paramètre d'état et on étudie la variation d'un autre paramètre en fonction du troisième.

Le coefficient de dilatation isobare α permet d'accéder à la variation relative de volume $\frac{\partial V}{V} = \alpha \partial T$ sous l'effet d'une petite variation de la température ∂T à pression constante.

Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T permet d'accéder à la variation relative de volume $\frac{\partial V}{V} = \chi_T \partial p$ sous l'effet d'une petite variation de pression ∂p à température constante.

2.7.2 Energie interne

Dans les phases condensées les interactions sont très fortes mais le volume est quasi constant, la différentielle de son énergie interne $U(T, V)$ donne :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \approx C_V dT \quad (2.39)$$

V étant constant, il n'est plus une variable d'état et l'énergie interne ne dépend que de la température. En conséquence on pourra simplement utiliser la relation approchée :

$$dU(T) \approx C_V(T) dT \quad (2.40)$$

Il est aussi inutile de préciser l'indice V et on parlera de la capacité thermique C d'une phase condensée :

$$dU(T) \approx C(T) dT \quad (2.41)$$

Chapitre 3 : Les équilibres physiques

3.1- Les équilibres physiques

Un corps pur peut exister, au moins, sous trois formes :

- Phase solide ;
- Phase liquide ;
- Phase vapeur.

Il faut aussi mentionner l'existence de variétés allotropiques ou polymorphiques d'un même corps.

- ✓ Le carbone peut exister sous deux variétés allotropiques : le graphite et le diamant.
- ✓ Le soufre possède aussi deux variétés : le soufre rhomboédrique et le soufre monoclinique.

Sous des conditions de température et de pression, bien déterminées, le corps pur peut se trouver soit dans un état de système monophasé, soit dans un état de coexistence de plusieurs phases.

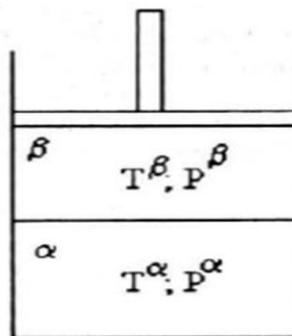
3.1.1- Equilibre de phase

Soit un système composé de deux phases α et β en état d'équilibre. Les deux phases sont en équilibre, si les conditions suivantes sont satisfaites :

- $T^\alpha = T^\beta = T ;$ (3.1)

- $P^\alpha = P^\beta = P ;$ (3.2)

- $G_m^\alpha = G_m^\beta.$ (3.3)



Où $T^\alpha (T^\beta)$, $P^\alpha (P^\beta)$, et $G_m^\alpha (G_m^\beta)$ désignent respectivement la température, la pression et l'enthalpie libre molaire de la phase pur α (β).

Les deux premières égalités (3.1) et (3.2) traduisent respectivement les équilibres thermique et dynamique. La troisième exprime l'équilibre chimique ; son établissement s'effectue ainsi :

Considérons la transition : $\alpha \rightleftharpoons \beta$

Comme chaque phase est caractérisé par une enthalpie libre molaire dépendant des variables P et T ; à l'équilibre on a :

$$\Delta G = G_{m(P;T)}^\beta - G_{m(P;T)}^\alpha = 0 \quad (3.4)$$

d'où l'équation (3.3) : $G_{m(P;T)}^\beta = G_{m(P;T)}^\alpha$, qui peut se mettre sous la forme $\varphi(P, T) = 0$, elle traduit que les deux paramètres P et T ne sont pas indépendants, mais qu'ils sont liés par une expression analytique $P = f(T)$ appelée courbe d'équilibre (ici c'est la pression d'équilibre en fonction de la température). La courbe $P = f(T)$ nous permet le calcul, soit la pression d'équilibre $P_{\text{éq}}$ pour une température T donnée, soit la température d'équilibre $T_{\text{éq}}$ pour une pression donnée.

La courbe d'équilibre $P = f(T)$ est le lieu géométrique de coexistence des deux phases α et β . Le nombre maximal de phases s'obtient lorsque le système devient invariant, c'est-à-dire lorsque la variance ϑ est nulle ; d'où, pour un corps pur ($C = 1$) :

$$f_{\max} = 3$$

Cela signifie que les trois phases (α, β et γ) ne peuvent coexister qu'au point triple.

3.2 Relations générales d'équilibre

3.2.1 Clapeyron et Clausius–Clapeyron

Considérons un changement d'état à température et pression constantes d'une phase α à une phase β . Les entropies molaires et les volumes molaires seront notés :

S_m^α et V_m^α pour la phase α ;

S_m^β et V_m^β pour la phase β .

$$S_m = -\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad V_m = +\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T \quad (3.5)$$

Pour chacune des phases, on peut écrire l'équation de Gibbs-Duhem avec la condition que les potentiels chimiques y sont égaux :

$$\begin{cases} S_m^\alpha dT - V_m^\alpha dP + d\mu^\alpha = 0 \\ S_m^\beta dT - V_m^\beta dP + d\mu^\beta = 0 \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases} \quad (3.6)$$

d'où

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_\alpha^\beta}{\Delta V_\alpha^\beta} \quad (3.7)$$

Pour un corps pur, le potentiel chimique est égal à l'enthalpie libre G_m , donc :

$$\mu^\alpha = G_m^\alpha = \mu^\beta = G_m^\beta \quad (3.8)$$

$$\text{Or } G_m = H_m - TS_m \quad (3.9)$$

$$\text{d'où : } \Delta H_\beta^\alpha = H_m^\beta - H_m^\alpha = T(S_m^\beta - S_m^\alpha) = T\Delta S_\beta^\alpha \quad (3.10)$$

On en déduit la formule de Clapeyron qui s'applique à tout changement de phase d'un corps pur à température et pression constantes :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (3.11)$$

D'après cette équation appliquée à l'équilibre solide-liquide, la variation ΔV_m est faible et la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est élevée.

$$\text{L'équation de Clapeyron : } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.12)$$

peut-être simplifiée moyennant deux hypothèses vérifiées loin du point critique :

- le volume molaire de la phase liquide V^l est négligeable devant celui de la phase vapeur V^v ;
- la vapeur se comporte comme un gaz parfait.

Dans ce cas, on a :

$$\Delta V = V^v - V^l = V^v = \frac{RT}{P}$$

L'équation de Clapeyron devient : $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow$

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.13)$$

Qui peut être réécrit en substituant $d \ln P$ pour $(1/P)dP$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.14)$$

Cette dernière équation est appelée équation de Clausius–Clapeyron et soit sous forme intégrée :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.15)$$

L'équation de Clausius-Clapeyron est très importante, car son application nous renseigne sur les enthalpies de transition (changement de phase) à partir des données sur les pressions de vapeur saturante et sur les volumes.

3.3- Équilibre liquide-vapeur

Soit la transition *liquide* (α) \rightarrow *vapeur* (β) : vaporisation

Pour des faibles pressions (très inférieurs à la pression critique), on peut :

- négliger le volume molaire de la phase liquide devant celui de la phase vapeur, si $V_m^\alpha \ll V_m^\beta$ alors $V_m^\beta - V_m^\alpha \approx V_m^\beta$;
- assimiler la phase vapeur à un gaz parfait ; d'où $V_m^\beta = \frac{RT}{P}$;
- considérer que l'enthalpie de vaporisation $\Delta H_V(T)$ est indépendante de la température et est égale à : $\Delta H_V(T) = \Delta H_V$

Par conséquent, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} dT \quad (3.16)$$

$$\text{L'intégration de l'équation donne : } \ln \frac{P_1}{P_0} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.17)$$

Où P_0 et P_1 désignent respectivement les tensions de vapeur aux températures T_0 et T_1

Remarque :

- la représentation graphique de $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ doit être une droite de pente $m = -\frac{\Delta H_V}{R}$, et l'ordonnée à l'origine étant égale à la constante.
- L'équation (3.17) peut être utilisée pour la prévision de l'effet de la pression sur la température ; on rappelle qu'un liquide bout lorsque sa pression de vapeur devient égale à la pression atmosphérique : cette température d'ébullition, dans ce cas, est appelée « température normale d'ébullition ».
- La dérivée première $\frac{dP}{dT}$ de l'expression $P(T)$ possède le même signe que ΔH_V . Etant donné que ΔH_V est positive, alors $\frac{dP}{dT}$ est positive. Par conséquent, la courbe $P = f(T)$ de l'équilibre liquide-vapeur est une fonction croissante.

Les caractéristiques de la transition *liquide* \rightarrow *vapeur*, étant la température de vaporisation T_V et la chaleur latente de vaporisation ou enthalpie de vaporisation ΔH_V . Cette dernière est définie comme étant la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état d'une mole du corps pur considéré sous la pression P et à la température T_V .

3.3.1- Diagramme isotherme

Sur la figure (3.1), la partie AB de l'isotherme de température inférieure à la température critique correspond à la phase vapeur qui se comporte comme un gaz parfait à pression faible. La partie DE, presque verticale, correspond à la phase liquide dont la compressibilité est très faible sauf lorsque l'on se rapproche du point critique C. La droite horizontale BD constitue le palier de liquéfaction. En B, la vapeur saturante est en équilibre avec une goutte de liquide (point de rosée) ; en D, le liquide saturé est en équilibre avec une bulle de vapeur (point de bulle). Lorsque la température devient très supérieure à la température critique, l'isotherme se rapproche d'une hyperbole correspondant à l'équation d'état des gaz parfaits.

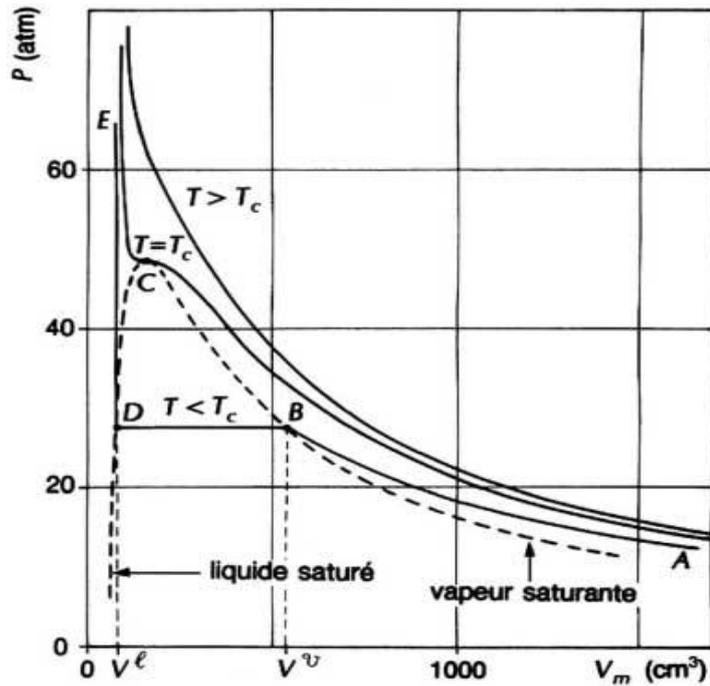


Fig.3.1 Courbes d'équilibre liquide-vapeur de l'éthane [12].

L'équation d'Antoine, fournissant la pression de vapeur saturante en fonction de la température nettement inférieure à la température critique, correspond à une adaptation de l'équation de Clapeyron à l'aide des données expérimentales :

$$\ln P = A - B/(C + T) \quad (3.18)$$

Exemples : si P est exprimée en atmosphères, on a :

$$\text{Pour l'eau : } \ln P = 11.6703 - \frac{3816,44}{T-46,13} \quad (3.19)$$

$$\text{Et pour l'éthane : } \ln P = 9.0304 - \frac{1511,42}{T-17,16} \quad (3.20)$$

3.3.2- Diagramme enthalpique

Sur la figure (3.2), lorsque la pression est nettement inférieure à la pression critique, la partie DE de l'isobare est confondue avec la courbe de liquide saturé : l'enthalpie du liquide saturé dépend seulement de la température. La différence $\Delta H_V = H_B - H_D$ représente l'enthalpie molaire de vaporisation à la température considérée et sous la pression d'équilibre P . Cette différence s'annule lorsque la température devient égale à la température critique ; d'après la formule de Clapeyron, l'enthalpie molaire de vaporisation est égale à :

$$\Delta H_V = T(V^v - V^l) \frac{dP}{dT} \quad (3.21)$$

avec : V^v et V^l volumes molaires respectivement de la vapeur saturante et du liquide saturé. Loin de la température critique, il est possible de négliger la dilatation du liquide à pression constante et l'équation suivante peut être utilisée :

$$\frac{\Delta H_V}{dT} = C_{Pm}^v - C_{Pm}^l \quad (3.22)$$

C_{Pm}^v et C_{Pm}^l sont les capacités thermiques molaires respectivement de la vapeur et du liquide à pression constante.

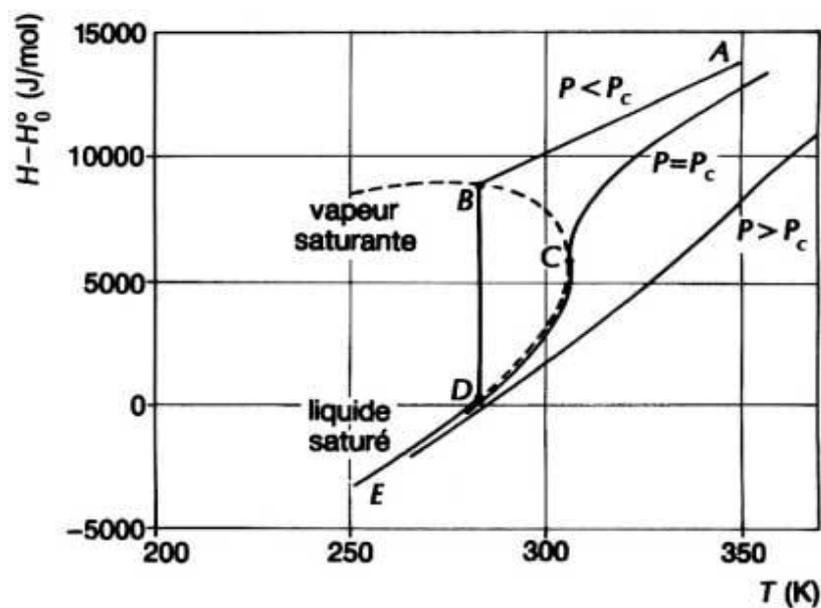


Fig.3.2 Diagramme enthalpique de l'éthane [12].

3.4- Équilibre solide-liquide

Soit la transition *solide* (α) \rightarrow *liquide* (β) : fusion

Pour l'équilibre solide-liquide, nous sommes en présence de deux phases condensées qui ont des volumes molaires comparables. Cependant, on supposera :

$$\Delta V_F = V_m^\beta - V_m^\alpha$$

et

$$\Delta H_F(T) = \Delta H_F$$

L'équation de Clapeyron, s'écrit comme suit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_F}{T \Delta V_F} \quad (3.23)$$

et

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.24)$$

Cette formule est inapplicable dans les calculs faisant intervenir une modeste variation de pression ($P_2 - P_1$). Pour illustrer cela, prenons, comme exemple, l'eau :

$$\Delta H_F = 6008 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta V_F = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$P_2 - P_1 = \Delta P = 10^5 \text{ Pa}$$

Par substitution dans l'équation précédente (3.24), on trouve que :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} (P_2 - P_1) \approx \Delta P \quad (3.25)$$

Cela signifie que, pour des modestes valeurs de ΔP , $\ln \frac{T_2}{T_1} \approx 0$; d'où l'inapplication de l'équation (3.25).

Pour remédier à cela, on procède comme suit :

- Ecrire $\ln \frac{T_2}{T_1}$ sous la forme $\ln(1 + x)$, avec $x = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$;
- Développer $\ln(1 + x)$ en série, puisque $x \approx 0$;

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$$

- Approximer $\ln(1 + x)$ par x .

L'équation (3.25) s'écrit alors :

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (3.26)$$

Pour la discussion du signe de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion}$, deux cas sont à envisager :

- **1^{er} Cas :** $\Delta H_F > 0$ et $\Delta V_F > 0$ (volume molaire du liquide est supérieur au volume molaire du solide).

$\frac{dP}{dT} > 0$; la courbe $P(T)$ de l'équilibre liquide-solide (1^{er} cas) est une fonction croissante.

- **2^{ème} Cas** : $\Delta H_F > 0$ et $\Delta V_F < 0$ (volume molaire du liquide est inférieur à celui du solide ; c'est le cas de l'eau, Bi, Sb et Ga).

$\frac{dP}{dT} < 0$; la courbe $P(T)$ de l'équilibre liquide-solide (2^{ème} cas) est une fonction décroissante.

Les caractéristiques de la transition *solide* \rightarrow *liquide* , étant la température de fusion T_F et la chaleur latente de fusion ou enthalpie de fusion ΔH_F . Cette dernière, est définie comme étant la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état d'une mole du corps pur considéré sous la pression P et à la température T_F .

3.5- Equilibre solide – vapeur

Pour la transition *solide* (α) \rightarrow *vapeur* (β) : sublimation

Nous sommes en présence d'une phase solide avec une phase vapeur : c'est l'équilibre solide-vapeur (E.S.V).

Les mêmes approximations restent (équilibre liquide-vapeur) valables. En intégrant la formule de Clapeyron en considérant l'enthalpie de sublimation constante, on obtient :

$$\ln\left(\frac{P_{sub}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H_s}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (3.27)$$

Les caractéristiques de la transformation *solide* \rightarrow *vapeur* , étant la température de sublimation T_s et la chaleur latente de sublimation ou enthalpie de sublimation ΔH_s , où ΔH_s est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état d'une mole du corps pur considéré sous la pression P et à la température T_s . L'enthalpie de sublimation étant supérieure à l'enthalpie de vaporisation, aux alentours du point triple la courbe d'équilibre solide-vapeur du corps pur dans un diagramme P-T (courbe ci-dessous) a une pente supérieure à celle de la courbe d'équilibre liquide-vapeur.

Comme $\frac{dP}{dT}$ est, aussi, positive ; la courbe $P(T)$ de l'équilibre solide-vapeur est, aussi ; une fonction croissante. La sublimation est endothermique, il faut fournir de la chaleur pour vaporiser un solide. Cette courbe existe pour tous les corps, sauf l'hélium qui n'existe pas à l'état solide.

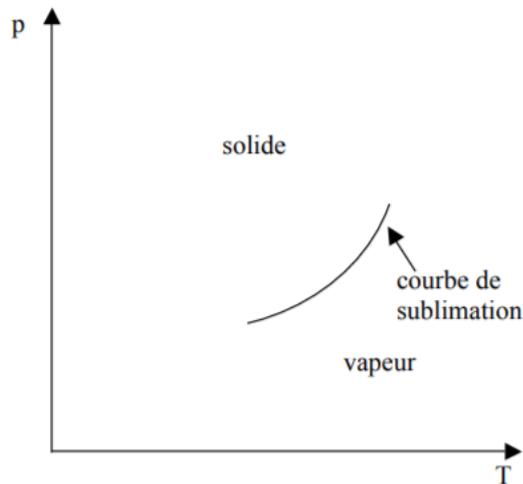


Fig.3.3 Courbe de sublimation

3.6 Equilibres d'un mélange binaire et applications

3.6.1 Diagrammes binaires liquide-vapeur

Pour les changements d'état d'un mélange binaire entre deux constituants A et B, les variables intensives sont la pression, la température et la composition x_A (ou x_B) du système. Le paramètre de composition utilisé généralement est la fraction molaire, ou parfois la fraction massique. En pratique, une variable intensive (P ou T) est fixée. Le diagramme présente l'évolution de l'autre variable en fonction de la composition : diagrammes isothermes $P = f(x)$ à T donnée ou diagrammes isobares $T = f(x)$ à P donnée. La variance du système du mélange binaire est donnée par :

$$\nu = 2 + 2 - f = 4 - f$$

Pour les diagrammes isobres, la variance devient : $\nu = 3 - f$

En présence d'une seule phase (A et B liquides ou gazeux), la variance est égale à 2. En présence de deux phases (gaz et liquide), le système est monovariant. Si on fixe la valeur d'une variable intensive, les autres variables ont des valeurs

définies. À la température T donnée, les compositions de la phase liquide x^l et de la phase gazeuse x^g sont fixées.

Un exemple de diagramme $T = f(x_b)$ est présenté sur la figure (3.4), pour le cas de la miscibilité totale de deux liquides. On distingue trois zones. La courbe de rosée correspond à l'apparition de la première goutte de liquide lorsque l'on refroidit un mélange gazeux. La courbe d'ébullition correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur lorsque l'on chauffe un mélange liquide.

Les deux axes verticaux correspondent aux composés purs (A à gauche et B à droite, $x_b = 1$), de températures d'ébullition T_A et T_B . Pour notre exemple, le composé B est plus volatil que le composé A ($T_A < T_B$).

3.6.1.1 Mélange liquide-vapeur: sur la figure (3.4), un mélange liquide-vapeur à une température donnée T_i , correspond à un état du système situé dans le fuseau (zone 3). Les deux phases sont représentées par deux points : l pour la phase liquide et g pour la phase gazeuse. Ces deux points situés sur une horizontale sont liés ; ils décrivent un mélange en équilibre. Un état d'équilibre entre deux phases liquide et vapeur, dans le fuseau, est donc décrit par deux points qui sont à l'intersection de l'horizontale et du fuseau. Les deux phases en équilibre ont des compositions différentes :

- la composition de la phase gazeuse se lit sur la courbe de rosée, au point g : composition x^g
- la composition de la phase liquide se lit sur la courbe d'ébullition : au point l , composition x^l

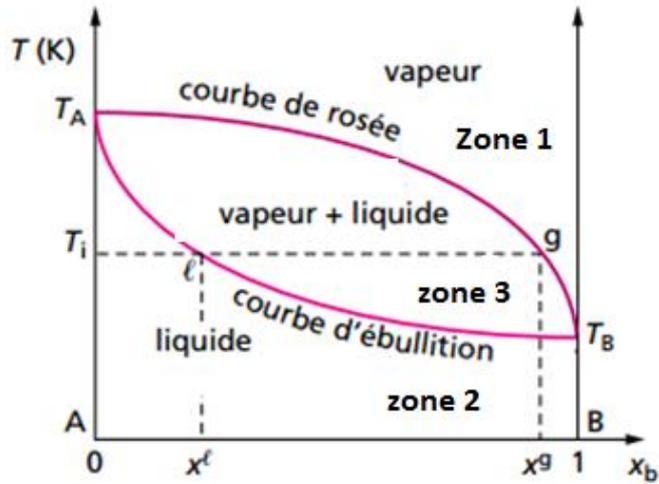


Fig.3.4 Equilibre isobare d'un mélange binaire

Pour un mélange liquide-vapeur en équilibre à une température donnée (**Fig.3.5**), le rapport entre le nombre de moles gazeuses et le nombre de moles liquides, déterminé à partir du diagramme isobare, est proportionnel à la position du point M par rapport aux deux courbes d'ébullition et de rosée.

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_g - x_m}{x_m - x_l} = \frac{\overline{MG}}{\overline{LM}} \quad (3.28)$$

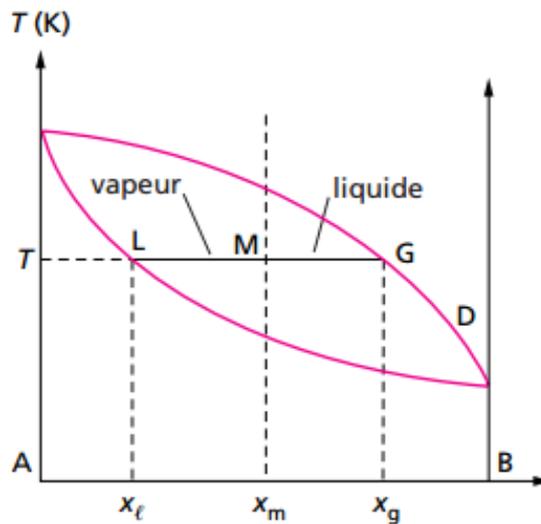


Fig.3.5 Température en fonction de x

Lors du chauffage d'un mélange binaire, quand la température augmente, la proportion de liquide $x_g - x_m$ diminue ; alors que la proportion de vapeur augmente comme $x_m - x_l$.

3.6.1.2 Mélange avec azéotrope

Si les constituants A et B d'un mélange binaire sont relativement différents, les courbes d'ébullition et de rosée sont éloignées du cas idéal. Elles présentent un extremum commun appelé point d'azéotropie. Le mélange de composition correspondant à l'extremum des courbes est appelé azéotrope ou mélange azéotropique.

Sur la figure (3.6) un exemple de diagramme présentant un azéotrope à maximum. Ce dernier, comporte deux fuseaux. On observe un extremum, le point A_z , correspondant à la composition x_z . Si on chauffe un mélange liquide de composition x_z , il passe à l'état de vapeur à température constante, comme un corps pur. De plus, il donne un mélange gazeux de même composition x_z . Un tel mélange est appelé azéotrope.

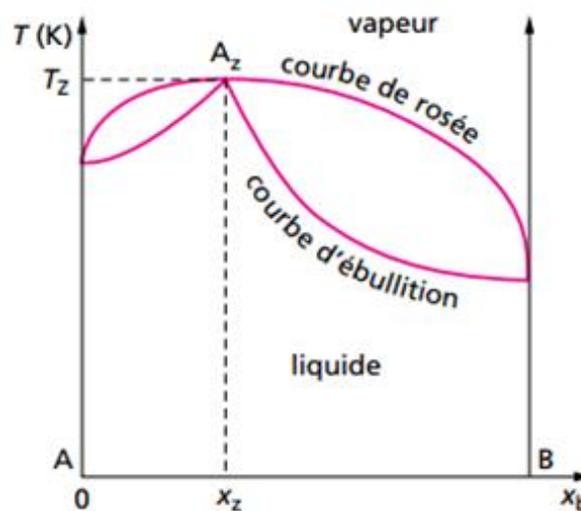


Fig.3.6 Température en fonction de x

Exemples : quelques mélanges présentant un azéotrope :

- eau-éthanol : azéotrope à minimum ; à $P = 1.013 \text{ bar}$, les coordonnées de l'azéotrope sont : $T = 78.15^\circ\text{C}$ et $x_z^{\text{eau}} = 0.11$
- chloroforme-acétone : azéotrope à maximum ; à $P = 1.013 \text{ bar}$ les coordonnées de l'azéotrope sont : $T = 64.4^\circ\text{C}$ et $x_z^{\text{acétone}} = 0.36$

3.6.1.3 Application des diagrammes binaires liquide-vapeur

Les diagrammes binaires liquide-vapeur sont surtout utilisés pour comprendre les phénomènes se produisant lors des distillations fractionnées. Le diagramme binaire d'une distillation fractionnée est représenté dans la figure (3.7) pour un mélange de deux liquides A et B , avec les températures d'ébullition $T_A > T_B$. Une distillation fractionnée consiste à réaliser une suite de distillations simples (ou élémentaires) dans une colonne à distiller où une multitude d'équilibres liquide-vapeur libère progressivement une vapeur de plus en plus riche en constituant le plus volatil (B). La température de la colonne à distiller décroît progressivement de bas en haut de la colonne.

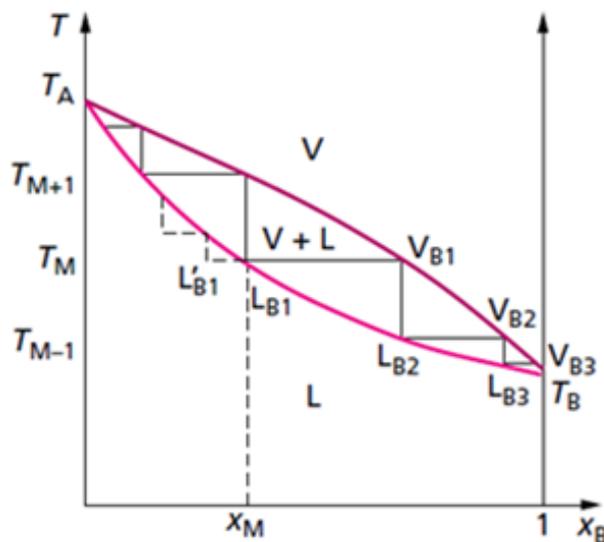


Fig.3.7 Diagramme binaire

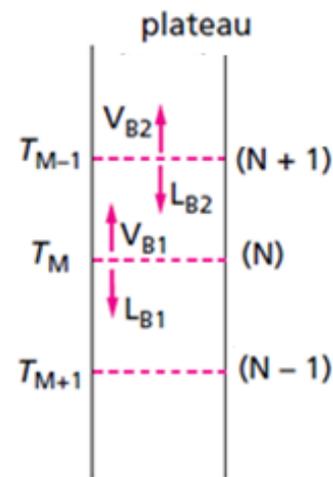


Fig.3.8 colonne à distiller

Le liquide de composition x_M est chauffé à une température T_M . Il s'établit un équilibre liquide-vapeur de composition $L_{B1} \approx x_M$ et V_{B1} pour respectivement la phase liquide et la phase vapeur. L'équilibre est repéré sur le diagramme par une ligne horizontale appelée plateau théorique de la colonne à distiller.

La première vapeur de composition V_{B1} apparue à cette température T_M en refroidissant est condensée en liquide jusqu'à la température T_{M-1} . Un nouvel équilibre liquide-vapeur s'établit aussitôt. Les compositions des deux phases sont égales à L_{B2} pour le liquide et V_{B2} pour la vapeur. Le processus se poursuit ainsi de suite et la vapeur s'enrichit progressivement en constituant B . Après la

première vapeur partie du mélange, la composition du liquide, appauvri en B , est en toute rigueur L'_{B1} . Le chauffage du liquide à la température T_{M-1} produit une vapeur plus chaude qui apporte l'énergie nécessaire à l'établissement de l'équilibre liquide-vapeur. Tout au long de la colonne à distiller, la vapeur montante et le liquide descendant sont en étroit contact et donnent lieu à un échange de chaleur et de composition.

3.6.2 Diagrammes binaires isobares des équilibres solide-liquide

Les diagrammes solide-liquide sont le plus souvent tracés à la pression atmosphérique. La variance dans les diagrammes solide-liquide est donnée par :

$$v = 3 - f$$

3.6.2.1 Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité totale

Les deux composés sont totalement miscibles en toute proportion. Ils vont donner des alliages monophasés. On obtient une solution solide de substitution, quelle que soit la composition du mélange. Sur la figure (3.9), on distingue trois zones et deux courbes de séparation.

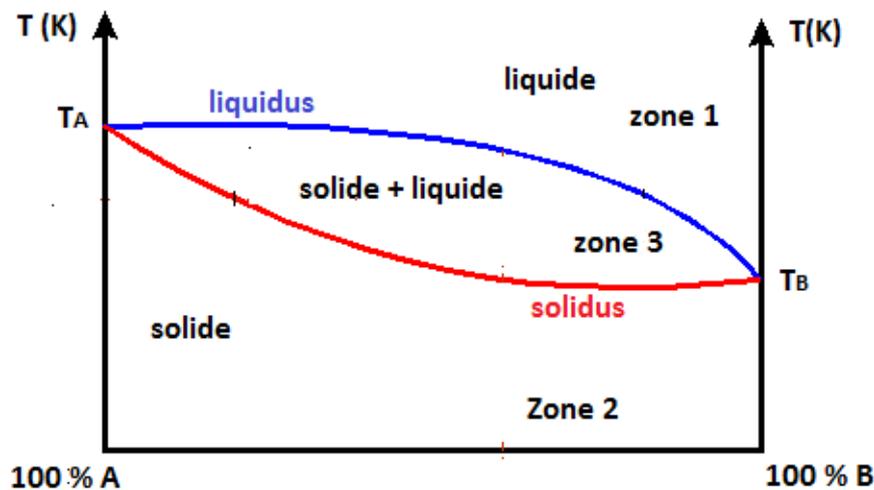


Fig.3.9 Diagramme binaire solide liquide avec miscibilité totale

- **zone 1** : La phase liquide est plus riche en composé B, sa température de fusion T_B étant la plus basse.

- **zone 2** : correspond à un mélange solide constituée d'une seule phase.
- **zone 3** : correspond à l'équilibre entre deux phases, un liquide et un solide. L'équilibre est décrit par deux points, l'un sur le liquidus donne la composition de la phase liquide, et l'autre sur le solidus donne la composition de la phase solide. Les deux phases ont des compositions différentes.

Exemples : alliages homogènes de substitution : Cu-Ni, Ag-or, Ge-Si.

3.6.2.2 Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

Sur le diagramme de la figure (3.10), les différentes zones sont :

- **zone 1** : liquide (1 phase) ;
- **zone 2** : liquide + solide A (2 phases) ;
- **zone 3** : liquide + solide B (2 phases) ;
- **zone 4** : solide A + solide B (2 phases) : alliages hétérogènes en toute proportion ;
- **zone 5** : liquide + A solide + B solide (3 phases).

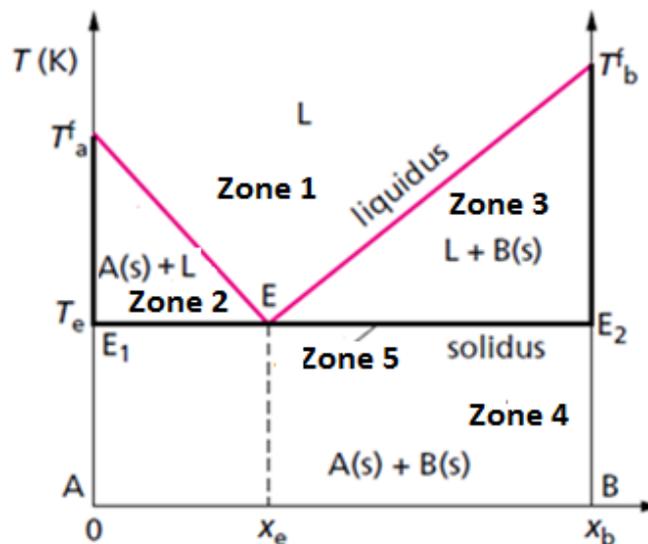
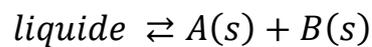


Fig.3.10 Diagramme binaire solide liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

La ligne horizontale est un invariant. La traversée de l'invariant, lors du chauffage ou du refroidissement se fait à température constante. Tant que l'on est en présence des trois phases, la température reste fixe à la valeur T_e . Dès que l'une des trois phases a disparue, la température varie à nouveau (zones 2, 3 ou 4). Le point de rencontre des deux branches du liquidus avec le solidus, le point E , est un point particulier du diagramme. Un mélange de composition x_e change d'état physique à température constante, T_e . Le mélange de composition x_e est appelé mélange eutectique, et le point E est appelé point eutectique. Il correspond à l'équilibre :



3.6.2.3- Application

Un des intérêts des alliages du diagramme présenté sur la figure (3.9), c'est que leurs températures de fusion, sont toujours inférieures à la température de fusion du corps pur. Donc l'ajout d'un composé B à un composé A solide permet d'abaisser, fortement parfois, le point de fusion du mélange. A titre d'exemple l'ajout de chlorure de sodium à la glace pour abaisser son point de fusion ; propriété utilisée lors du salage des routes en hiver.

Chapitre 4 : Les équilibres chimiques

4- Les équilibres des réactions chimiques

4.1- La réaction chimique

Les réactions chimiques sont généralement décrites par des équations stœchiométriques. En thermodynamique, les équations stœchiométriques sont écrites sous une forme spéciale, c'est-à-dire que l'équation générale (4.1) est égale à zéro. L'avantage de cette forme est que les réactifs et les produits peuvent être traités de la même manière. L'équation stœchiométrique générale peut être écrite ainsi:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (4.1)$$

Le symbole A_i désigne la formule stœchiométrique de l'espèce i et ν_i le coefficient stœchiométrique de cette espèce. L'indice i parcourt toutes les espèces qui réagissent dont le numéro est R .

Exemple de la réaction de formation d'ammoniac :



D'après l'équation (4.2) $A_1 = NH_3$, $A_2 = H_2$, $A_3 = N_2$,

$$\nu_1 = 1, \nu_2 = -3/2, \nu_3 = -1/2$$

La forme de l'équation familière est la suivante :



On considère toujours le coefficient stœchiométrique ν_i des réactifs négatifs et celui des produits positifs.

4.1.1- Conditions des équilibres chimiques à température et pression constantes

Considérons un système thermodynamique réactif à pression et température constantes. La condition d'équilibre dans ce cas est le minimum de la fonction de

Gibbs $G(T, P, n)$. Au minimum de la fonction, son premier différentiel est égal à zéro :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0 \quad (4.4)$$

Comme la température T et la pression P , ainsi que les quantités n_i de $K - R$ espèces non réactives étant constantes, la condition d'équilibre chimique se simplifie à :

$$\sum_{i=1}^R \mu_i dn_i = 0 \quad (4.5)$$

Examinons cette condition en cas de réaction chimique générale:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (4.6)$$

Le potentiel chimique de chaque composant A_i , peut-être écrit comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.7)$$

où l'activité est définie par : $a_i = f_i/f_i^0$, avec f_i la fugacité à l'équilibre et f_i^0 la fugacité à l'état standard.

En substituant la formule (4.7) dans l'équation (4.5), on obtient :

$$\sum_{i=1}^R (\mu_i^0 + RT \ln a_i) dn_i = 0 \quad (4.8)$$

Notons la concentration initiale (avant le début de la réaction) de chaque composant par n_{i0} et exprimons sa concentration instantanée au cours de la réaction à l'aide d'une variable ξ (grec minuscule "ksi") en fonction de l'évolution de la réaction :

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (4.9)$$

La variable ξ est nommée avancement de la réaction, c'est une quantité extensive et son unité est le mol. Pour formuler la condition d'équilibre, nous avons besoin de n_i , que nous pouvons obtenir en différenciant l'équation (4.9) :

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (4.10)$$

Puis substituant cette équation dans l'équation (4.8), on obtient :

$$\sum_{i=1}^R (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \nu_i d\xi = 0 \quad (4.11)$$

Comme $d\xi$ ne dépend pas de l'indice i , la condition d'équilibre est simplifiée

$$\text{par : } \sum_{i=1}^R \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = 0 \quad (4.12)$$

Une propriété intéressante de cette condition apparaisse quand on substitué le potentiel chimique μ_i selon l'équation (4.7).

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.13)$$

Comme on peut le constater, la condition d'équilibre chimique a la même forme que l'équation stœchiométrique (4.1), avec le potentiel chimique μ_i à la place de A_i .

Bien que (4.12) soit approprié pour déterminer l'état d'équilibre, en pratique, ce n'est pas cette équation qui est utilisée, mais une forme différente. Pour obtenir cette forme habituelle, modifions l'équation et introduisons une nouvelle notation. L'équation réarrangée avec laquelle nous commençons est la suivante:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^0 = - \sum_{i=1}^R \nu_i RT \ln a_i \quad (4.14)$$

Notons que le potentiel standard μ_i^0 est identique au potentiel partiel molaire de Gibbs G_i^0 à l'état standard. Nous pouvons donc écrire :

$$\sum_{i=1}^R \nu_i \mu_i^0 = \sum_{i=1}^R \nu_i G_i^0 = \Delta_R G^0 \quad (4.15)$$

La quantité $\Delta_R G^0$ est appelée le potentiel standard de réaction de Gibbs. A partir de l'équation (4.14), on obtient :

$$\sum_{i=1}^R \nu_i RT \ln a_i = RT \sum_{i=1}^R \ln (a_i)^{\nu_i} = RT \ln \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (4.16)$$

En utilisant ce résultat, nous pouvons récrire (4.15) sous la forme suivante:

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (4.17)$$

La condition d'équilibre peut être formulée comme suit :

$$K_a = \prod_{i=1}^R (a_i)^{\nu_i} \quad (4.18)$$

Avec K_a , appelé la constante d'équilibre

Le résultat ci-dessus est généralement exprimé sous la forme :

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K_a \quad (4.19)$$

L'expression la plus simple pour le calcul de la constante d'équilibre est donnée

$$\text{par : } K_a = e^{\frac{-\Delta_R G^0}{RT}} \quad (4.20)$$

Les équations (4.19) et (4.20) ont une large gamme d'applications. La valeur de la constante d'équilibre K_a dépend uniquement de la température. C'est une grandeur sans dimension. Il est possible de déterminer la valeur de K_a à partir des données thermodynamiques.

$$\text{En effet : } \Delta_R G^0 = -RT \ln K_a \text{ et } \Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (4.21)$$

$$\text{d'où } -RT \ln K_a = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

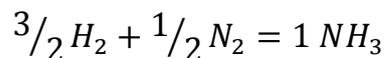
$$\text{Soit } \ln K_a = \frac{\Delta_R S^0}{R} - \frac{\Delta_R H^0}{RT} \quad (4.22)$$

On peut déterminer expérimentalement les valeurs de K_a et $\Delta_R H^0$, ce qui permet de déduire la valeur de $\Delta_R S^0$ à une température T.

4.1.2- Relation entre la constante d'équilibre et l'équation de la Stœchiométrie

Il est important de connaître certaines limites de l'application de la constante d'équilibre. La limitation la plus importante est qu'elle ne fait pas référence à une réaction, mais à une forme réelle de l'équation stœchiométrique.

Considérons la formation d'ammoniac à partir de ses éléments. L'équation stœchiométrique s'écrit sous la forme :

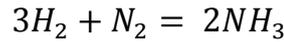


La constante d'équilibre et le potentiel standard de réaction de Gibbs peuvent être donnés comme suit:

$$K_{a,1} = \frac{a_{NH_3}}{(a_{H_2})^{3/2} (a_{N_2})^{1/2}} \quad (4.23)$$

$$\Delta_{R,1} G^0 = \mu_{NH_3}^0 - \frac{3}{2} \mu_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \mu_{N_2}^0 \quad (4.24)$$

Considérons ensuite une autre équation stœchiométrique pour la même réaction, qui ne contient pas de nombres stœchiométriques fractionnaires mais uniquement des nombres entiers.



Le potentiel standard de réaction de Gibbs et la constante d'équilibre pour cette équation sont donnés par :

$$K_{a,2} = \frac{(a_{NH_3})^2}{(a_{H_2})^3 a_{N_2}} \quad (4.25)$$

$$\Delta_{R,2}G^0 = 2\mu_{NH_3}^0 - 3\mu_{H_2}^0 - \mu_{N_2}^0 \quad (4.26)$$

4.2- Affinité chimique

L'affinité chimique A a été définie par De Donder à partir de la relation :

$$A(T, P, \xi) = -\Delta_R G = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad (4.27)$$

De même, l'affinité chimique standard a pour expression :

$$A^0(T) = -\Delta_R G^0(T) = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (4.28)$$

A partir de la relation $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$, l'expression suivante est établie :

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi \quad (4.29)$$

Où le terme $(-Ad\xi)$ est le terme supplémentaire du à la réaction chimique. Il correspond à la production d'entropie : $Ad\xi = T\delta_i S$.

4.2.1- Système monotherme - monobare

Lorsque le système évolue à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre a pour expression suivante :

$$dG = -Ad\xi = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (4.30)$$

Pour une variation infinitésimale l'évolution spontanée d'un système physico-chimique à T et P se produit si :

$$dG(T, P) \leq 0$$

C'est-à-dire si $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$ ou $\Delta_R G d\xi \leq 0$ ou $Ad\xi > 0$

Par conséquent, le transfert de matière entre phases se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants. Le sens d'évolution de la transformation dépend du signe de $d\xi$:

$$d\xi > 0 \Rightarrow A > 0 \text{ sens réactifs } \rightarrow (1) \text{ produits}$$

$$d\xi < 0 \Rightarrow A < 0 \text{ sens réactifs } (2) \leftarrow \text{ produits}$$

Lorsque le système est à l'équilibre : $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_R G = 0$ où $A = 0$

4.2.2- Système monotherme - monochore

Lorsque le système évolue à température et volume constants, la variation de son enthalpie libre a pour expression la relation suivante :

$$dG = VdP - Ad\xi = VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad (4.31)$$

4.3 Thermochimie

4.3.1 Chaleur de réaction

La chaleur échangée (chaleur de réaction) Q_p lors d'une transformation chimique à pression constante correspond à la variation d'enthalpie ΔH du système. Elle peut être soit positive (réaction endothermique), soit (réaction exothermique) où ΔH est nulle (réaction athermique). L'enthalpie est une fonction d'état extensive dont la variation correspond à la quantité de chaleur mise en jeu pendant une transformation à pression constante :

$$dH = \delta Q_p \quad \text{et} \quad \Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Comme $dU = \delta Q + \delta W$, il vient :

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

Pour un système dont le seul travail est le travail d'expansion $\delta W = -PdV$,

il vient : $dH = \delta Q_p + VdP$

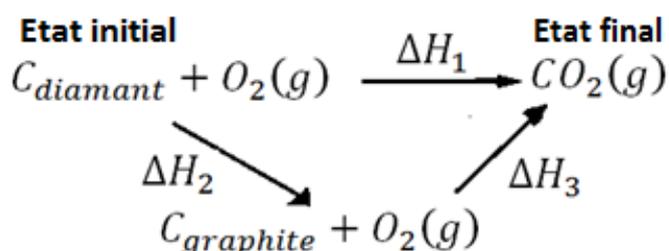
Pour une évolution à pression constante, $dP = 0$ et donc, en notant la chaleur échangée à pression constante δQ_p , il vient :

$$dH = \delta Q_p \quad \text{et} \quad \Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

4.3.2 loi de Hess

la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction donnée ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires. la détermination de la chaleur de réaction se fait comme suit :

- Appliquons la loi de Hess et faisons apparaître sur un schéma les différents états.



D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on peut écrire :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

- **Calcul à partir des enthalpies standards de formation**

l'enthalpie standard de formation d'un composé, notée par $\Delta H_{f,i}^0$, n'est autre que l'enthalpie de la réaction de ce composé à partir de ses éléments pris dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}, T = 298 \text{ K}$). On les trouve dans les tables thermodynamiques (Annexes 6-8). Par convention, on pose que l'enthalpie standard de formation des éléments est nulle.

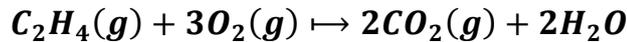
Lorsqu'une réaction se déroule dans les conditions standards, son enthalpie est appelée enthalpie standard de réaction et est désignée par : $\Delta_R H_{298}^0$

L'application de la loi de Hess à une réaction chimique nous permet d'arriver à la relation suivante :

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0(\text{produits}) - \sum_j \nu_j \Delta H_{f,j}^0(\text{réactifs}) \quad (4.32)$$

L'enthalpie d'une réaction, dans les conditions standards, est égale à la différence entre la somme des enthalpies standards de formation des produits et la somme des enthalpies standards de formation des réactifs.

Exemple : calcul de $\Delta_R H_{298}^0$ de la réaction suivante :



$$\Delta_R H_{298}^0 = 2\Delta H_{f,CO_2}^0 + 2\Delta H_{f,H_2O}^0 - \Delta H_{f,C_2H_4}^0 - 3\Delta H_{f,O_2}^0$$

Comme par convention $\Delta H_{f,O_2}^0 = 0$

$$\Delta_R H_{298}^0 = 2(-94,05) + 2(-68,32) - 12,5 = -337,24 \text{ kcal}$$

- **Calcul à partir de l'enthalpie standard d'autres réactions chimiques.**

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 (v_i étant positif ou négatif) :

$$\Delta_R H_T^0(\text{réaction}) = \sum_{\text{réaction } i} v_i \Delta_R H_T^0(\text{réaction } i) \quad (4.33)$$

Exemple :

Calcul de $\Delta_R H(1)$ de la réaction suivante : $N_2(g) + 2O_2(g) \mapsto 2NO_2(g)$

Connaissant $\Delta_R H(2) = 180 \text{ KJ}$ de la réaction 2 : $N_2(g) + O_2(g) \mapsto 2NO(g)$

et $\Delta_R H(3) = -112 \text{ KJ}$ de la réaction 3 : $2NO(g) + O_2(g) \mapsto 2NO_2(g)$

$$\Delta_R H(1) = \Delta_R H(2) + \Delta_R H(3) = 68 \text{ KJ}$$

4.3.3 La loi de Kirchoff

La loi de Kirchoff permet de calculer la variation d'enthalpie standard d'une réaction à la température T_2 , connaissant la variation d'enthalpie standard de cette réaction à la température T_1 (souvent 298 K), en utilisant les capacités calorifiques pour lesquelles nous disposons de mesures précises.

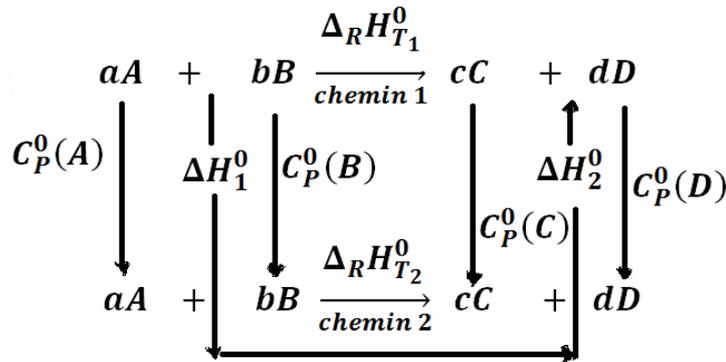
Pour une mole d'un composé de capacité calorifique à pression constante C_p^0 , dans les conditions standard, à partir de $dH^0 = C_p^0 dT$, nous avons entre les températures T_1 , et T_2 une variation d'enthalpie donnée par :

$$H_{T_2}^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_P^0 dT \quad (4.34)$$

et si la capacité calorifique ne varie pas sur l'intervalle de température :

$$H_{T_2}^0 = H_{T_1}^0 + C_P^0(T_2 - T_1) \quad (4.35)$$

Soit une réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ayant lieu à la température T_1 , et dont l'enthalpie de réaction est $\Delta_R H_{T_1}^0$. Pour connaître l'enthalpie de réaction $\Delta_R H_{T_2}^0$ à une température T_2 , on fait apparaître un autre chemin réalisé à la température T_2 comme l'indique la figure suivante :



Cycle avec deux températures pour la réaction chimique

Le passage de T_1 à T_2 pour les réactifs A et B fait intervenir les capacités calorifiques des deux composés, respectivement $C_P^0(A)$ et $C_P^0(B)$ et la variation d'enthalpie associée est notée ΔH_1^0 . De même, pour les produits, avec $C_P^0(C)$ et $C_P^0(D)$, de T_1 à T_2 , la variation d'enthalpie associée est notée ΔH_2^0 . Nous avons :

$$\Delta H^0(\text{chemin 1}) = \Delta H^0(\text{chemin 2})$$

$$\text{Soit : } \Delta_R H_{T_1}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta_R H_{T_2}^0 - \Delta H_2^0$$

Soit encore, en utilisant les propriétés des capacités calorifiques :

$$\begin{aligned}
 \Delta_R H_{T_1}^0 &= [aC_P^0(A) + bC_P^0(B)](T_2 - T_1) + \Delta_R H_{T_2}^0 \\
 &\quad - [cC_P^0(C) + dC_P^0(D)](T_2 - T_1)
 \end{aligned}$$

La loi de Kirchoff s'énonce donc de la manière suivante :

$$\Delta_R H_{T_2}^0 = \Delta_R H_{T_1}^0 + (T_2 - T_1) \left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_P^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_P^0(j) \right] \quad (4.36)$$

La variation de l'énergie interne s'écrit :

$$\Delta_R U_{T_2}^0 = \Delta_R U_{T_1}^0 + (T_2 - T_1) \left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_V^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_V^0(j) \right] \quad (4.37)$$

et la variation d'entropie sera égale à :

$$\Delta_R S_{T_2}^0 = \Delta_R S_{T_1}^0 + \left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_P^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_P^0(j) \right] \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.38)$$

Les capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits dans leur état standard sont donc pondérées par les coefficients stœchiométriques.

Si nous devons tenir compte d'une variation des capacités calorifiques avec la température, il vient :

- **Variation d'enthalpie à T_2**

$$\Delta_R H^0(T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_P^0(T) dT \quad (4.39)$$

$$\text{avec } \Delta_R C_P^0(T) = \sum_{\text{produits } i} \nu_i C_P^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_P^0(j) \quad (4.40)$$

- **Variation d'énergie interne à T_2**

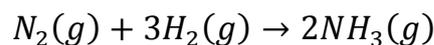
$$\Delta_R U^0(T_2) = \Delta_R U^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_V^0(T) dT \quad (4.41)$$

$$\text{avec } \Delta_R C_V^0(T) = \sum_{\text{produits } i} \nu_i C_V^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_V^0(j) \quad (4.42)$$

- **Variation d'entropie à T_2**

$$\Delta_R S^0(T_2) = \Delta_R S^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_R C_P^0(T)}{T} dT \quad (4.43)$$

Exemple : Calcul de $\Delta_R H^0(773K)$ de la réaction suivante :



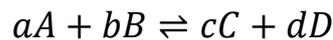
Données : $\Delta_R H^0(298K) = -22,1 \text{ Kcal}$;

$C_p(N_2) = C_p(H_2) = 7,3 \text{ cal.mole}^{-1}K^{-1}$; $C_p(NH_3) = 8,2 \text{ cal.mole}^{-1}K^{-1}$

D'après la loi de Kirchoff : $\Delta_R H^0(773K) = \Delta_R H^0(298K) + \int_{298}^{773} [2(8,2) - (7,3 + 3 \times 7,3)] dT = -28,18 \text{ Kcal}$

4.4 Loi d'action de masse

Pour définir la loi d'action de masse reprenons ce qui a été vu précédemment dans la partie conditions des équilibres chimiques à température et pression constantes pour le cas simple d'une réaction équilibrée du type :



l'enthalpie libre de réaction est : $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ (4.44)

Soit $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln K_a$, où $K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ est le quotient réactionnel.

A l'équilibre, pour lequel $\Delta_R G = 0$, le quotient réactionnel prend une valeur particulière, appelée constante d'équilibre et notée K_a .

Loi d'action des masses : $K_a = \frac{(a_C^c)_{\text{éq}} (a_D^d)_{\text{éq}}}{(a_A^a)_{\text{éq}} (a_B^b)_{\text{éq}}}$ (4.45)

Dans l'expression de la constante d'équilibre, les activités des produits et des réactifs sont les activités à l'équilibre, ce qui est représenté en mettant un indice (éq). La loi d'action des masses est utilisable pour tout type d'équilibre, qu'il soit en phase homogène ou hétérogène.

Pour le cas d'une réaction, qui se déroule en phase gazeuse, la fugacité $f_i^0 = 1$, donc $a_i = f_i$.

La loi d'action de masse devient : $K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$ (4.46)

En supposant le gaz suit la loi des gaz parfaits, donc la fugacité est égale à la pression partielle $f_i = P_i$, l'équation (4.46) devient :

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$
 (4.47)

La pression partielle est liée à la fraction molaire par la relation $P_i = P_t y_i$, en combinant cette dernière à l'équation (4.47), on obtient :

$$K_P = K_y P_t^{(c+d)-(a+b)}$$
 (4.48)

$$\text{avec } K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad (4.49)$$

L'équation (4.48) permet d'évaluer la composition en termes de constante d'équilibre (K_y).

Connaître (K_y), permet la détermination de la conversion de la réaction et par conséquent son rendement. Les étapes à suivre pour atteindre cet objectif sont les suivantes :

- Evaluer ΔG^0 ;
- Déterminer la constante d'équilibre K_p (équation 4.21);
- Obtenir K_y (équation 4.48) ;
- Calculer la conversion à partir de K_y .

La première étape nécessite les données thermodynamiques (Annexes 6-8) , des enthalpies de formations.

4.5 Déplacement de l'équilibre.

Lorsqu'un système est à l'équilibre, la proportion relative des réactifs et des produits ne varie plus. Cependant, si on modifie un des paramètres de l'équilibre, il est possible de déplacer l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de formation des produits ou bien vers la gauche, dans le sens de formation des réactifs.

4.5.1 La loi de Le Châtelier

Une fois que le système a atteint son état d'équilibre, il est possible de déplacer cet équilibre en modifiant par exemple la composition du système (en réactifs ou en produits). Le sens d'évolution du système a été décrit qualitativement par Le Châtelier de la façon suivante : toute modification d'un des facteurs d'équilibre (température, pression, composition) d'un système à l'équilibre entraîne une évolution spontanée du système dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.

Les facteurs d'équilibre sont de deux types :

- les facteurs de milieu : pression, température ;
- les facteurs de composition : pression partielle, concentration.

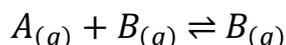
Voyons comment chacun de ces paramètres peut être utilisé pour déplacer un équilibre.

4.5.1.1 Influence de la concentration

À T et P constantes, d'après le principe de Le Châtelier : si on augmente la concentration de l'un des réactifs, l'équilibre se déplace dans le sens d'une consommation du réactif ajouté en excès, c'est-à-dire dans le sens direct. Si l'on augmente la concentration de l'un des produits, la réaction se déplace pour entraîner la disparition du produit ajouté, c'est-à-dire dans le sens indirect. A volume constant, l'ajout d'un constituant inerte vis-à-vis de la réaction ne modifie pas la position d'équilibre.

4.5.1.2 Influence de la pression (ou du volume)

Supposons un équilibre en phase gazeuse :



À température constante :

- Une augmentation de la pression totale va conduire à faire évoluer le système de façon à faire diminuer le nombre de moles de gaz. Pour la réaction (1), si la pression totale est augmentée, l'équilibre se déplace dans le sens direct.
- Une diminution de la pression totale entraîne un déplacement de l'équilibre de façon à augmenter la pression par une augmentation du nombre de molécules gazeuses c'est-à-dire dans le sens indirect.

Si le nombre de molécules gazeuses est identique dans le membre de droite et de gauche de l'équation de réaction, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre. De même, s'il n'y a aucune molécule en phase gazeuse dans l'équilibre, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre.

4.5.1.3 Influence de la température

A pression et concentration en constituants constantes, une élévation de température tend à faire évoluer spontanément le système dans le sens d'une consommation de cette énergie sous forme de chaleur, donc dans le sens endothermique. Réciproquement, une diminution de température tend à faire évoluer la réaction dans le sens exothermique. Si la réaction est athermique, la température ne peut influencer la position d'équilibre.

4.5.2 Équation de Van't Hoff

Une modification de température change la valeur de la constante d'équilibre. L'équation de Van't Hoff donne quantitativement l'influence de la température sur la constante d'équilibre :

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} \quad (4.50)$$

Cette dernière est obtenue en combinant les deux relations suivantes :

$$\left[\partial \left(\frac{G}{T} \right) / \partial T = -\frac{H}{T^2} \right] \quad \text{et} \quad \Delta_R G_T^0 = -RT \ln K_{a,T} \Leftrightarrow K_{a,T} = \exp \left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT} \right)$$

Il vient $\left[\frac{\partial \Delta_R G^0}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta_R H^0}{T^2}$ d'où la relation : $\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$

L'équation de Van't Hoff permet de prévoir le sens d'évolution du système en fonction de la température. Lorsque T augmente :

- pour une réaction exothermique dans le sens direct, $\Delta_R H^0 < 0$ donc $\frac{d(\ln K_a)}{dT} < 0$: K_a diminue avec T ;

- pour une réaction endothermique dans le sens direct $\Delta_R H^0 > 0$ donc $\frac{d(\ln K_a)}{dT} > 0$: K_a augmente avec T .

Donc, connaissant la constante d'équilibre à une température, il faut connaître la variation d'enthalpie libre standard de réaction à une température quelconque pour calculer la constante d'équilibre à une autre

température. En supposant $\Delta_R H^0$ constant dans l'intervalle de température $T_2 - T_1$, l'intégration de l'équation de Van't Hoff donne :

$$\ln K_{a,T_2} - \ln K_{a,T_1} = \ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = \frac{\Delta_R H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.51)$$

L'équation (4.51) est applicable pour la conception des réacteurs chimiques.

Références

Références

- 1- Thermodynamiques fondements et applications, J.-P. Perez, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, 1997
- 2- Thermodynamique, Michell Pullicino, Nathan, Classe prépa
- 3- Physique Mécanique, thermodynamique, électricité, ondes, optique, Sophie Cantin-Rivière, Cyril Pailler-Mattei, Françoise Perrot, Anne-Laure Valette, 2^{ème} Edition, Dunod, 2015
- 4- Chemical Thermodynamics An Introduction, Erno" Keszei, Springer Heidelberg Dordrecht London New York 2012.
- 5- Cinétique enzymatique, Athel Cornish-Bowden, Marc Jamin, Valdur Saks, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, 2005
- 6- Les bases de la thermodynamique, Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debelle fontaine, 3^{ème} Edition, Dunod, 2005, 2010, 2015
- 7- Chimie générale tout le cours en fiches Licence • PACES • CAPES, Sous la direction d'Alain Sevin, Dunod 2016
- 8- Mécanique Appliquée, Résistance des matériaux Mécanique des fluides Thermodynamique, DUNOD.Paris.1996
- 9- Basic Chemical thermodynamics, E Brian Smith, Imperial College Press 2004
- 10- Thermodynamique chimique, Mehmet Ali OTURAN, Marc ROBERT, Presses Universitaires de Grenoble 1997
- 11- Cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique chimique, Belhachemi .B, Office des Publications Universitaires, 2011
- 12- Technique de l'ingénieur, thermodynamique chimique, Jean-Pierre CORRIOU, Ecole centrale de Paris
- 13- Aide-mémoire thermodynamique de l'ingénieur, Energétique. Environnement, Francis Meunier, DUNOD, Paris, 2004

Annexes

Annexe 1- Valeurs de quelques constantes universelles

Grandeur	Symbole	Valeur	Valeur arrondie couramment utilisée
Atmosphère normale	P	1,01325.10 ⁵ Pa	1,01.10 ⁵ Pa
Constante des gaz	R	8,31441 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,20562.10 ⁻² L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,31441.10 ⁻² L.bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,31441.10 ⁻⁵ m ³ .bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹	8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 0,082 L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 0,083 L.bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 8,31.10 ⁻⁵ m ³ .bar.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Volume molaire normal des gaz parfait	$V_0 = RT_0/P_0$	2,241383.10 ⁻² m ³ .mol ⁻¹ 22,41383 L.mol ⁻¹	2,24.10 ⁻² m ³ .mol ⁻¹ 22,41 L.mol ⁻¹
Zéro de l'échelle Celsius	T ₀	273 ,15 K	273 K

Annexe 2 - Unité de base du système SI

Grandeur	Nom	Symbole
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
Quantité de matière	mole	mol
Température thermodynamique	kelvin	K
Intensité de courant électrique	ampère	A
Intensité lumineuse	candela	cd

Annexe 3 - Quelques Unités dérivées SI

Grandeur	Nom	Symbole	Dimension en fonction d'unités : dérivées de base
Force	newton	N	m.kg.s ⁻²
Pression	pascal	Pa	N/ m ² m ⁻¹ .kg.s ⁻²
Température Celsius	degré Celsius	C	K
Energie	joule	J	N.m m ² .kg.s ⁻²
Travail	joule	J	N.m m ² .kg.s ⁻²
Potentiel	volt	V	W/A m ² .kg.s ⁻³ .A ⁻¹
Puissance	watt	W	J/s m ² .kg.s ⁻³
Quantité de chaleur	joule	J	N.m m ² .kg.s ⁻²

Annexe 4 – Multiple des unités

Facteur multiplicatif	Préfixe	Symbole
10^{12}	Téra	T
10^9	giga	G
10^6	méga	M
10^3	kilo	k
10^2	hecto	h
10	déca	da
10^{-1}	déci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f

Annexe 5 – Lettres grecques couramment utilisées

Nom	Minuscule	Majuscule	Nom	Minuscule	Majuscule
alpha	α		nu	ν	
béta	β		xi (ksi)	ξ	Ξ
gamma	γ	Γ	omicron	\omicron	
Delta	δ	Δ	pi	π	Π
epsilon	ϵ		rho	ρ	
dzêta	ζ		sigma	σ	Σ
Eta	η		tau	τ	
thêta	θ	Θ	upsilon	υ	
iota	ι		phi	ϕ	Φ
kappa	κ		chi (khi)	χ	
lambda	λ	Λ	psi	ψ	Ψ
mu	μ		oméga	ω	Ω

Annexe 6 - Données thermochimiques à (298,15 K, P=1 atm)

Substance	ΔH_f^0 (KJ/mol)	ΔG_f^0 (KJ/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ag (s)	0,00	0,00	42,701	25,48
AgBr (s)	-99,49	-95,939	107,1	52,38
AgCl (s)	-127,03	-109,72	96,10	50,79
AgI (s)	-62,38	-66,31	114,0	54,43
Al (s)	0,00	0,00	28,32	24,33
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,7	-1576,4	50,986	78,99
Ar (g)	0,00	0,00	154,7	20,786
Br (g)	111,7	82,38	174,912	20,786
Br ₂ (g)	30,7	3,1421	248,48	35,9
Br ₂ (l)	0,00	0,00	152,0	
C (g)	718,384	672,975	157,992	20,837
C (diamant)	1,8961	2,8660	2,4388	6,011
C (graphite)	0,00	0,00	5,6940	8,527
CCl ₄ (g)	-106,0	-64,0	309,4	83,51
CH ₄ (g)	-74,847	-50,793	186,1	35,71
CO (g)	-110,523	-137,268	197,90	29,14
CO ₂ (g)	-393,512	-394,383	213,63	37,12
C ₂ H ₂ (g)	226,747	209,20	200,81	43,927
C ₂ H ₄ (g)	52,283	68,123	219,4	43,55
C ₂ H ₆ (g)	-84,667	-32,88	229,4	52,655
C ₃ H ₈ (g)	-103,8			
n- C ₄ H ₁₀ (g)	-126,16	-17,15	309,9	97,45
i- C ₄ H ₁₀ (g)	-134,53	-20,92	294,6	96,82
CH ₃ OH(l)	-283,6	-166,3	126,7	81,6
CCl ₄ (l)	-139,5	-68,74	214,4	131,8
CS ₂ (l)	87,9	63,6	151,0	75,5

Annexe 7- Données thermochimiques à (298,15 K, P=1 atm)

Substance	ΔH_f^0 (KJ/mol)	ΔG_f^0 (KJ/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
C ₂ H ₅ OH (l)	-227,63	-174,8	161,0	111,5
CH ₃ CO ₂ H(l)	-487,0	-392,5	159,8	123,4
C ₆ H ₆ (l)	49,028	172,8	124,50	
Ca (s)	0,00	0,00	41,6	26,2
CaCO ₃ (calcite)	-1206,8	-1128,7	92,8	61,88
CaCO ₃ (aragonite)	-1207,0	-1127,7	88,7	81,25
CaC ₂ (s)	-62,7	-67,7	70,2	62,34
CaCl ₂ (s)	-794,6	-750,1	113,0	72,63
CaO (s)	-635,5	-604,1	39,0	42,80
Ca(OH) ₂ (s)	-986,58	-896,75	76,1	84,5
Cl (g)	121,38	105,40	165,087	21,841
Cl ₂ (g)	0,00	0,00	222,94	33,9
Cu (s)	0,00	0,00	33,3	24,46
CuCl (s)	-134	-118	91,6	
CuCl ₂ (s)	-205			
CuO (s)	-155	-127	43,5	44,3
Cu ₂ O (s)	-166,6	-146,3	100	69,8
Fe (s)	0,00	0,00	27,1	25,2
Fe ₂ O ₃ (s)	-822,1	-740,9	89,9	104,0
H (g)	217,94	203,23	114,611	20,786
H ₂ (g)	0,00	0,00	130,58	28,83
HBr (g)	-36,2	53,22	198,47	29,1
HCl (g)	-92,311	-95,265	186,67	29,1
HI (g)	25,9	1,29	206,32	29,1
H ₂ O(g)	-241,826	-228,595	188,72	33,57
H ₂ O (l)	-285,840	-237,191	69,939	75,295
H ₂ S (g)	-20,14	-33,02	205,6	33,9
Hg (g)	60,83	31,7	174,8	20,78
Hg (l)	0,00	0,00	77,4	27,8
HgCl ₂ (s)	-230			76,5
HgO (s, rouge)	-90,70	-58,534	71,9	45,73
HgO (s, jaune)	-90,20	-58,404	73,2	
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-264,9	-210,66	195,0	101
I (g)	106,61	70,148	180,682	20,786
I ₂ (g)	62,24	19,37	260,57	36,8
I ₂ (s)	0,00	0,0	116	54,97
N (g)	358,00	340,87	153,195	20,786
NH ₃ (g)	-46,19	-16,63	192,5	35,66
NO (g)	90,374	86,688	210,61	29,86
K (s)	0,00	0,00	63,5	29,1
KBr (s)	392,1	-379,1	96,44	53,63

Annexe 8- Données thermochimiques à (298,15 K, P=1 atm)

Substance	ΔH_f^0 (KJ/mol)	ΔG_f^0 (KJ/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
NO₂ (g)	33,85	51,839	240,4	37,9
N₂ (g)	0,00	0,00	191,48	29,12
N₂O (g)	81,54	103,5	219,9	38,70
N₂O₄ (g)	9,660	98,286	304,3	79,07
Na (s)	0,00	0,00	51,0	28,4
NaBr (s)	-359,94			52,3
NaCl (s)	-411,00	-384,8	72,38	49,70
NaHCO₃ (s)	-947,6	-851,8	102,3	87,61
NaOH (s)	-426,72			80,3
Na₂CO₃ (s)	-1130	-1047	135	110,4
O (g)	247,52	230,09	160,953	21,909
O₂ (g)	0,00	0,00	205,02	29,35
Pb (s)	0,00	0,00	64,89	26,8
PbCl₂ (s)	-359,1	-313,9	136	76,9
PbO (s, jaune)	-217,8	-188,4	69,4	48,53
PbO₂ (s)	-276,6	-218,9	76,5	64,4
Pb₃O₄ (s)	-734,7	-617,5	211	147,0
S (s, rhombique)	0,00	0,00	31,8	22,5
S (s, monoclinique)	0,029	0,096	32,5	23,6
SO₂ (g)	-296,8	-300,3	248,5	39,78
SO₃ (g)	-395,1	-370,3	256,2	50,62
S₈ (g)	100			
Si (s)	0,00	0,00	18,7	19,8
SiO₂ (s, quartz)	-859,3	-805,0	41,84	44,43
Zn (s)	0,00	0,00	41,6	25,0
ZnCl₂ (s)	-415,8	-369,25	108	76,5
ZnO (s)	-347,9	-318,1	43,9	40,2

Exercices Supplémentaires
Avec
Solutions

Exercices corrigés

Exercice 01 :

Un (01) m³ d'air assimilé à un gaz parfait sous une pression $P_1=10 \text{ bars}$ subit une détente à température constante; la pression finale est de $P_2=1 \text{ bar}$.

1°/ Déterminer le travail issu de la détente de l'air

2°/ Déterminer la quantité de chaleur échangée par le l'air lors de son évolution

3°/ Déduire la variation en énergie interne au cours de cette détente isotherme.

Solution :

La transformation de l'air considéré étant isotherme : à n et T constante, on écrit :

$$p_1V_1 = nRT_1$$

$$p_2V_2 = nRT_2$$

Avec, $T_1=T_2$ (détente isotherme), donc :

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

$$\text{D'où : } V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{10 \cdot 10^5 \cdot 1}{1 \cdot 10^5} = 10 \text{ m}^3$$

1- Le travail issu de la détente de l'air :

$$W_{1-2} = -\int_1^2 p dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 d(\ln V) = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Avec : $nRT = p_1V_1 = p_2V_2$ et $p_1=10^6 \text{ Pa}$; $V_1=1 \text{ m}^3$

$$\text{D'où : } W_{1-2} = -10^6 \ln 10 = -2,3 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

2- La quantité de chaleur échangée par l'air :

$$Q_{12} = \int_1^2 m.c.dT = m.c \int_1^2 dT = m.c.(T_2 - T_1), \quad \text{sachant que : } T_2=T_1 \text{ (t f. isotherme)}$$

$$\text{Alors : } Q_{12}=0$$

3- La variation en énergie interne de l'air lors de la détente isotherme

La variation en énergie interne est donnée par : $\Delta U = Q + W$

$$\text{Donc, } \Delta U = Q + W = 0 - 2,3 \cdot 10^6 = -2,3 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

Exercice 02 :

Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 g d'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 : $p_1=1 \text{ bar}$ et $V_1=10 \text{ l}$, $p_2=3 \text{ bar}$.

Déterminer :

- 1- le volume final du gaz V_2
- 2- le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur
- 3- la variation d'énergie interne du gaz
- 4- déduire la variation de température du gaz sans calculer sa température initiale.

On donne : $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$, $R = 8.32 \text{ J/K.mole}$

Solution :

1- Il s'agit d'une transformation adiabatique :

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

On écrit : $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{p_1}{p_2} = 0,333$

Donc : $V_2 = 5,17 \text{ litres}$

2- Le travail élémentaire des forces de pression :

$$W_{1-2} = -\int_1^2 p dV = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$
$$W_{1-2} = \frac{3 \cdot 10^5 * 5,17 \cdot 10^{-3} - 10^5 * 10^{-2}}{1,66 - 1} = 2125 \text{ J}$$

3- D'après le premier principe de la thermodynamique, on a :

$$\Delta U = Q + W$$

Pour une transformation adiabatique : $Q = 0$

Il vient : $\Delta U = W$

$$\Delta U = 2125 \text{ J}$$

4- Par définition, la variation d'énergie interne est donnée par :

$$\Delta U = m C_v \Delta T$$

Ce qui donne :

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{m \cdot C_v} = \frac{\Delta U}{n R C_v} = \frac{2125}{0,5 * 8,32} = 511 \text{ K.}$$

Exercice 03 :

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 $W=80 \text{ J}$.

Solution :

- a) La variation interne d'énergie est donnée par:

$$\Delta U = W + Q$$

Dans le cas où le système absorbe une quantité de chaleur $Q=+2000 \text{ J}$ et fournit un travail au milieu extérieur $W=-500 \text{ J}$.

Il en résulte :

$$\Delta U = +1500 \text{ J}.$$

- b) Un gaz maintenu à volume constant ($UV=0$) implique un travail nul, par contre il cède au milieu extérieur une quantité de chaleur $Q=5 \text{ kJ}$.

Alors :

$$\Delta U = W + Q = Q = -5 \text{ kJ}.$$

- c) pour une compression adiabatique ($Q=0$), le travail accompli est 80 J .

La variation en énergie interne est : $\Delta U = W + Q = W = 80 \text{ J}$.

Exercice 04 :

On effectue une compression de 1 bar à 10 bars d'un litre d'air assimilé à un gaz parfait pris initialement à la température ambiante $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette compression est suffisamment rapide pour que le récipient renfermant l'air n'ait pas le temps d'évacuer la chaleur pendant

la compression ($dQ=0$). On donne pour l'air : $\gamma = 1,4$; $r = 287,1 \left[\frac{\text{J}}{\text{K.kg}} \right]$; $c_v = 0,55 \left[\frac{\text{J}}{\text{K.kg}} \right]$.

Solution :

1°/ Etant donné que la compression effectuée est une compression adiabatique ($dQ=0$), on écrit :

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Et

$$p \cdot V = m \cdot r \cdot T$$

D'où, on tire :

$$T_1 \cdot p_1^{\frac{1-x}{x}} = T_2 \cdot p_2^{\frac{1-x}{x}}$$

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{x-1}{x}} = 293 \cdot \left(\frac{10 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} \right)^{\frac{0,4}{1,4}} = 283 \text{ °C.}$$

2°/

$$p_1 \cdot V_1 = m \cdot r \cdot T_1$$

Et

$$p_2 \cdot V_2 = m \cdot r \cdot T_2$$

$$\text{On a : } \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

$$\text{Donc, } V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1} = 0,2 \text{ litres}$$

3°/

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\text{De : } p_1 \cdot V_1 = m \cdot r \cdot T_1$$

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{r \cdot T_1} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{287 \cdot 293} = 1,2 \text{ g.}$$

D'où :

$$\Delta U = 1,2 \cdot 0,55 \cdot (556 - 293) = 0,2 \text{ Joules.}$$

Exercices corrigés

Exercice 01 :

En utilisant l'équation d'état du gaz parfait, démontrer que la masse volumique relative de tous les gaz par rapport à l'hydrogène n'est égale qu'à la moitié de sa masse molaire.

Solution :

La masse volumique :

$$\dots = \frac{m}{V} = \frac{p.M}{R.T}$$

Pour l'hydrogène : $M_{H_2} = 2$

Le rapport de la masse volumique d'un gaz à la masse volumique de l'hydrogène est toujours :

$$\frac{\dots}{\dots_{H_2}} = \frac{M}{M_{H_2}} = \frac{M}{2}$$

Exercice 02 :

Un gaz parfait à la température $T_0=0$ °c. A quelle température faut-il l'échauffer pour que sous la même pression son volume sera doublé ?

Solution :

Un gaz subissant un échauffement à pression constante (transformation isobare), on écrit :

$$p_1 = \frac{m.r.T_1}{V_1} = p_2 = \frac{m.r.T_2}{V_2} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

La température à la fin de l'échauffement est :

$$T_2 = \frac{T_1}{\frac{V_1}{V_2}}$$

Si, $V_2 = 2.V_1$

$$\text{Alors : } T_2 = 2.T_1 = \frac{273,16}{\frac{1}{2}} = 2.273,16 = 546,32 \text{ K.}$$

Exercice 03:

Quel volume occupe 01 kg d'air à 15 °c sous la pression de 100 bars absolus?

A quelle température faut-il porter cet air pour que sous la même pression, son volume sera doublé? On donne : $r_{air}=287,1 \text{ J/kg.deg}$

Solution :

Un gaz subissant un échauffement à pression constante (transformation isobare), on écrit :

$$p_1 = \frac{m.r.T_1}{V_1} = p_2 = \frac{m.r.T_2}{V_2} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

La température à la fin de l'échauffement est :

$$T_2 = \frac{T_1}{\frac{V_1}{V_2}}$$

Si, $V_2 = 2.V_1$

$$\text{Alors : } T_2 = 2.T_1 = \frac{288,16}{\frac{1}{2}} = 2.288,16 = 576,32 \text{ K.}$$

Exercice 04:

Pour un gaz parfait, on donne $T_1=10 \text{ °c}$ et $T_2=20 \text{ °c}$. Déterminer la variation relative de pression.

Solution :

En appliquant la loi de Gay-Lussac, on écrit :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{293}{283} = 1,04, \text{ c'est la variation relative de pression.}$$

Exercice 05:

Une salle de classe a pour dimensions $3 \times 6 \times 8 \text{ m}^3$. Déterminer la masse de l'air dans la salle, si $T=17 \text{ °c}$, $p=780 \text{ mmHg}$. On donne pour l'air : $r=287,1 \text{ J/kg.K}$.

Solution :

$$p.V = m.r.T$$

$$V = 3.6.8 = 144 \text{ m}^3$$

$$p = \frac{780 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} (P_{\text{atm}})} = 1,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

$$\text{Alors : } m = \frac{p.V}{r.T} = \frac{1,026 \cdot 10^5 \cdot 144}{287,1 \cdot 290} = 177,45 \text{ kg}.$$

Exercice 06:

Quel est le volume massique du gaz propane C_3H_8 dans les conditions normales?

$P=760 \text{ mmHg}$, $m=1 \text{ kg}$, $R=8,314 \cdot 10^3 \text{ J/Kmole deg}$

Solution :

$$p = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ N/m}^2$$

La masse molaire du C_3H_8 est:

$$M_{C_3H_8} = 12 \cdot 3 + 1 \cdot 8 = 44 \text{ g/mole}.$$

Où: $M_{C_3H_8} = 44 \text{ kg/kmole}$.

D'après la loi des gaz parfaits, on écrit:

$$p.V = m.r.T = m \cdot \frac{R}{M} \cdot T$$

Le volume massique du C_3H_8 :

$$V = \frac{m.R.T}{M.p} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273}{44 \cdot 101325} = 0,509 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

La masse volumique à pour valeur:

$$\dots = \frac{m}{V} = \frac{1}{0,509} = 1,964 \text{ kg/m}^3.$$

Exercice 07:

Un réservoir fermé renferme de l'air à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous une pression de 7 bars . Que devient la pression quand la température s'abaisse à $10 \text{ }^\circ\text{C}$?

Solution :

L'air du réservoir subit un refroidissement (transformation à volume constant). On écrit :

$$V_1 = \frac{m.r.T_1}{p_1} = V_2 = \frac{m.r.T_2}{p_2} \Rightarrow p_2 = \frac{p_1.T_2}{T_1} = \frac{7 \cdot 10^5 \cdot 283}{308} = 6,43 \text{ Bars}.$$

$$p_2 = 6,43 \text{ Bars}.$$

Exercice 08:

La masse volumique d'un gaz de ville est ... = 0.56 kg/m³ à 17 °C et sous une pression de 980 mbars.

1°/ Quelle est la valeur de sa constante r ?

2°/ Quelle est sa densité par rapport à l'air?

Solution :

1°/ La constante r :

$$\text{On a: } \frac{p}{\rho} = rT$$

$$\text{D'où : } r = \frac{p}{\rho T} = \frac{98.10^3}{0,56.290} = 603 \text{ J/kg.K.}$$

2°/ La densité du gaz

$$d = \frac{r_{\text{Gaz}}}{r_{\text{Air}}} = \frac{603}{287,1} = 2.1$$

Exercice 05 :

Un volume d'air (gaz parfait) occupe un volume de 20 litres à la pression $p_1 = 1,013.10^5 \text{ Pascal}$ et sous une température $T_1 = 273 \text{ K}$ subit deux transformations définies comme suit :

1- une compression isochore : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa pression soit 3 fois sa pression initiale.

2- Dilatation isobare : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa température soit égale à 876,1 K.

1°/ Représenter sur un diagramme de Clapeyron les deux transformations qu'à subi l'air.

2°/ Quelle est la température atteinte par l'air à la fin de la première transformation ?

3°/ Calculer la masse m d'air et déduire la variation d'énergie interne de l'air lors de la première transformation.

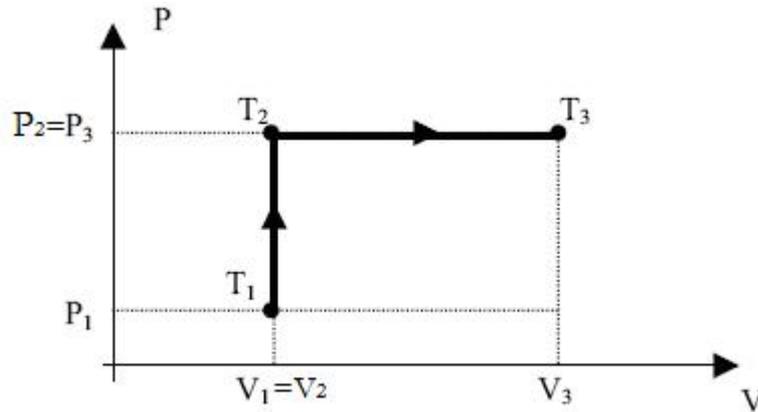
4°/ Quel est le volume occupé par l'air à la fin de la deuxième transformation ?

5° Calculer la variation d'énergie interne de l'air dans la deuxième transformation.

On donne : $R=8,32 \text{ J/K.mol}$, $\gamma=1,4$, $C_V=708 \text{ J/K.mol}$, $M=29 \text{ g/mole}$.

Solution :

1°/ Représentation des transformations subies par l'air.



2°/ La température à la fin de la 1^{ère} transformation « isochore »

$$p_1 \cdot V_1 = mRT_1$$

$$p_2 \cdot V_1 = mRT_2$$

$$p_2 = 3 \cdot p_1$$

$$m \cdot R = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1}$$

$$\text{Donc : } T_2 = \frac{p_2 \cdot V_1}{mR} = \frac{3 \cdot p_1 \cdot V_1}{\frac{p_1 V_1}{T_1}} = 3 \cdot T_1 = 3 \cdot 273,1 = 819,3 \text{ K.}$$

3°/ La masse m d'air

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} \cdot M = \frac{101300 \cdot 0,02}{8,32 \cdot 273,1} \cdot 29 \cdot 10^{-3} = 26 \text{ g.}$$

La variation en énergie interne lors de la 1^{ère} transformation

$$\Delta U_{1-2} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = 26 \cdot 10^{-3} \cdot 708 \cdot (2 \cdot 273,1) = 10 \text{ kJ}$$

4°/ Le volume de l'air à la fin de la 2^{ème} transformation (Isobare)

$$p_3 \cdot V_3 = mRT_3$$

$$V_3 = \frac{mRT_3}{p_3} = \frac{\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} \cdot T_3}{3 \cdot p_1} = \frac{V_1 \cdot T_3}{3 \cdot T_1} = 21,3 \text{ Litres.}$$

La variation en énergie interne lors de la 2^{ème} transformation

$$\Delta U_{2-3} = m.c_v.(T_3 - T_2) = 26.10^{-3}.708.(873 - 819,3) = 985 \text{ J.}$$

Exercice 06 :

Dans un cylindre de 200 mm de diamètre est emprisonnée une certaine masse d'azote sous une pression de 30 bars absolus et à la température de 17 °C. Le piston, qui se trouvait initialement à 100 mm du fond du cylindre, est brusquement libéré et son déplacement stoppé après une course de 100 mm.

On demande de déterminer :

1° la température finale du gaz ;

2° la variation d'énergie interne ;

3° la variation d'enthalpie ;

4° le travail utile recueilli sur la tige du piston, la pression atmosphérique du moment étant de 1 bar. On néglige les frottements ainsi que la masse du piston.

On donne : $R=8,32 \text{ J/K.mol}$, $\gamma=1,4$, $C_p=6,94 \text{ cal/K.mole}$.

Solution :

1°/ La détente du gaz s'effectue très rapidement, elle peut donc considérée comme adiabatique.

La température finale T_2 est donnée par : $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

$$D'où : T_2 = 290 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{1,4-1} = 220 \text{ K.}$$

2°/ La variation de l'énergie interne :

$$\Delta U = n.c_v.\Delta T$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{p.V}{R.T} = \frac{30.10^5.3,14.10^{-3}}{8,32.290} = 3,90 \text{ moles.}$$

$$x = \frac{c_p}{c_v} = 1,4 \Rightarrow c_v = \frac{c_p}{x} = \frac{6,94}{1,4} = 4,95 \text{ cal/K.mole}$$

Alors,

$$\Delta U = 3,90.4,95.(-70) = -1351 \text{ Calories.}$$

$$\Delta U = -1351.4,185 = -5654 \text{ Joules.}$$

3°/ La variation d'enthalpie :

$$\Delta H = n.c_p .\Delta T = 3,90.6,94.(-70) = -7930 \text{ Joules.}$$

4°/ Le travail utile :

Le travail utile c'est la différence entre le travail de détente du gaz W_{1-2} et le travail résistif W_R que le piston a effectué contre les frottements.

$$W_{\text{utile}} = W_{1-2} - W_R$$

$$W_{1-2} = \Delta U_{1-2} + Q_{1-2} = -5654 \text{ Joules} \quad (Q_{1-2}=0 : \text{détente adiabatique})$$

$$W_R = p_1.(V_1 - V_2) = 10^5.(-3,14.10^{-3}) = -3,14.10^{+2} = 314 \text{ Joules.}$$

$$\text{Donc : } W_{\text{utile}} = -5654 - (-314) = -5340 \text{ Joules.}$$

Exercice 07 :

Un réchauffeur est traversé par un débit horaire de 1000 kg d'air qui, entrant à $+15^\circ\text{C}$, sort chauffé à 75°C , sous une pression constante de 10 bars absolus.

Calculer :

1°/ la variation d'énergie interne du gaz ;

2°/ la chaleur absorbée par son échauffement ;

3°/ le travail fourni par sa dilatation.

L'air sera supposé sec et l'on prendra $\chi = 1,4$ et $r = 287,1 \text{ J/kg.deg}$.

Solution :

1°/ La variation de l'énergie interne du gaz :

$$\Delta U_{1-2} = m.c_v.(T_2 - T_1) = m \frac{r}{\chi - 1} (T_2 - T_1) = 1000 \frac{287,1.(348 - 288)}{1,4 - 1} = 43065 \text{ kJ/h.}$$

2°/ La chaleur absorbée par l'échauffement du gaz :

$$Q_{1-2} = m.c_p.(T_2 - T_1) = m \frac{r.\chi}{\chi - 1} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{1-2} = 1000. \frac{287,1.1,4}{0,4} (348 - 288) = 60291 \text{ kJ/h.}$$

3°/ Le travail fourni par la dilatation du gaz :

Le volume d'air entré dans le réchauffeur,

$$V_1 = \frac{m.r.T_1}{p_1} = \frac{1000.287,1.288}{10.10^5} = 82,685 \text{ m}^3/\text{h}$$

Le volume d'air sortant du réchauffeur,

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 82,685 \cdot \frac{348}{288} = 99,911 \text{ m}^3/h$$

$$W_{1-2} = p \cdot (V_2 - V_1) = m \cdot r \cdot (T_2 - T_1) = 1000 \cdot 287,1 \cdot (348 - 288) = 17226 \text{ kJ/h}.$$

Exercice 08 :

Au cours d'une transformation isobarique à 7 bars absolus, le volume d'une certaine masse de gaz passe de 70 à 100 dm³. Au cours de cette évolution, l'énergie interne du gaz augmente de 20 kcal. On demande la grandeur et le sens de la quantité de chaleur qui accompagne l'évolution.

Solution :

Le travail accompagnant la transformation qu'a subi la masse de gaz :

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -p \cdot (V_2 - V_1) = -7 \cdot 10^5 \cdot (100 - 70) \cdot 10^{-3} = -21000 \text{ Joules}.$$

$$W_{1-2} = -5,01 \text{ kcal}.$$

On voit que le travail est négatif c'est-à-dire que le système (gaz) a reçu du travail.

En se basant sur le premier principe de la thermodynamique, on a :

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_{1-2}$$

$$\text{Alors : } Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} - W_{1-2} = 20 - (-5,01) = 25,01 \text{ kcal}.$$

Le système (gaz) a reçu de la chaleur au cours de sa transformation.

Exercice 09 :

Une masse d'air de 1 kg prise dans l'état initial 1 (1bar, 17°C) subit les transformations suivantes :

- compression adiabatique réversible 1-2 jusqu'à la pression $P_2 = 10 \text{ bars}$;
- détente isobare 2-3 au cours de laquelle le gaz reçoit une quantité de chaleur $Q = 100 \text{ kcal/kg}$;
- détente isotherme 3-4 jusqu'à la pression initiale ;
- compression isobare 4-1 jusqu'à l'état initial.

1°/ Déterminer les paramètres (p , V , T) de l'air à chaque point du cycle.

2°/ Représenter le cycle 1-2-3-4 sur le diagramme de Clapeyron (p , V).

3°/ Calculer le travail échangé le long de chacune des transformations partielles.

4°/ Déduire le travail total échangé avec le milieu extérieur

5°/ Déterminer la quantité de chaleur échangée le long du cycle.

On donne : $C_p=0,244 \text{ kcal/kg.deg}$; $C_v=0,175 \text{ kcal/kg.deg}$; $\chi=1,4$; $r=287,1 \text{ J/kg.deg}$

Solution :

1°/ Détermination des variables (p , V , T) aux différents point du cycle :

Transformation 1-2 : (*compression adiabatique*) :

$$p_1 V_1^\chi = p_2 V_2^\chi$$

Et $p_1 V_1 = m.r.T_1$

On a les données suivantes :

$$p_1 = 1 \text{ bar} ; T_1 = 17 \text{ °C}$$

$$V_1 = \frac{m.r.T_1}{p_1} = \frac{1.287.1.290,16}{1.10^5} = 0,833 \text{ m}^3.$$

Transformation 2-3 : (*détente isobare*) :

On a $p_2 = p_3 = 10 \text{ bars}$ et $Q_{2-3} = 100 \text{ kcal/kg}$ (quantité de chaleur reçue)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\chi-1}{\chi}} = 290,16.(10)^{\frac{0,4}{1,4}} = 553 \text{ K}.$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\chi}} = 0,833. \left(\frac{1}{10} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 0,16 \text{ m}^3.$$

$$Q_{2-3} = m.c_p.(T_3 - T_2) = 418000 \text{ J/kg}$$

$$T_3 = \frac{100}{1.0,244} + 553 = 962,82 \text{ K}.$$

$$p_3.V_3 = m.r.T_3$$

$$V_3 = \frac{m.r.T_3}{p_3} = \frac{1.287.1.962,82}{10.10^5} = 0,28 \text{ m}^3$$

Transformation 3-4 : (*détente isotherme*) :

On a : $T_3 = T_4$

Il vient donc :

$$T_4 = 962,82 \text{ K.}$$

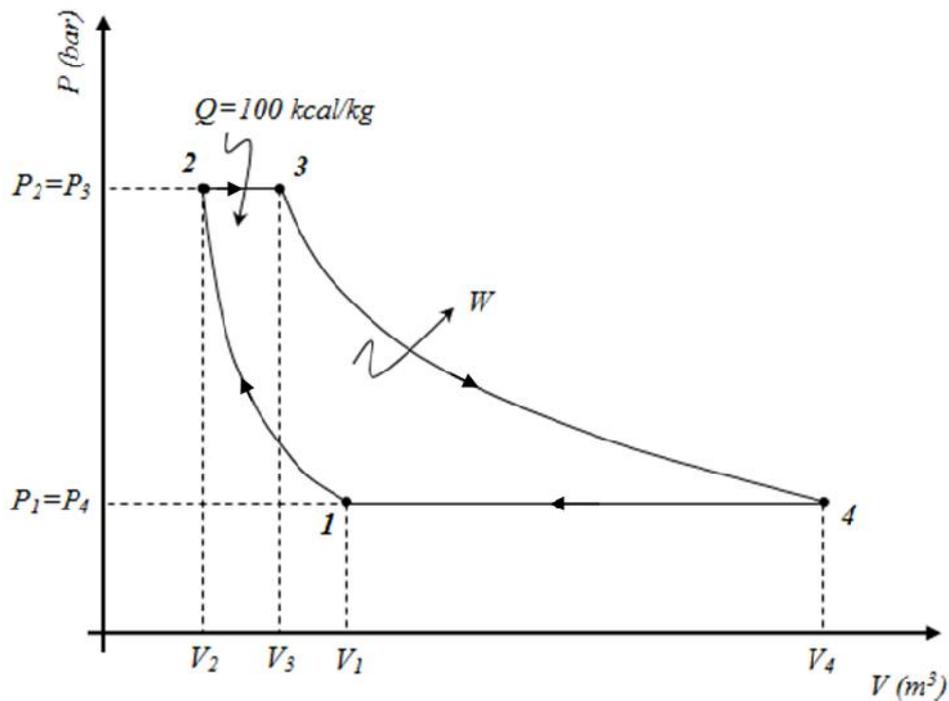
$$p_3 \cdot V_3 = mrT_3 = mrT_4 = p_4 \cdot V_4$$

$$V_4 = \frac{10 \cdot 10^5 \cdot 0,28}{10^5} = 2,8 \text{ m}^3$$

Transformation 4-1 : (compression isobare) :

$$p_4 = p_1 = 1 \text{ bar.}$$

2°/ Représentation du cycle de transformations :



Représentation du cycle de transformations.

3°/ Calcul du travail lors de chaque évolution :

$$W_{1-2} = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} = \frac{10 \cdot 0,159 - 1 \cdot 0,832}{0,4} \cdot 10^5 = 194360 \text{ J/kg.}$$

$$W_{2-3} = -p_2 (V_3 - V_2) = -10 \cdot 10^5 (0,323 - 0,159) = -164000 \text{ J/kg.}$$

$$W_{3-4} = p_3 \cdot V_3 \cdot \ln\left(\frac{p_4}{p_3}\right) = -743740 \text{ J/kg.}$$

$$W_{4-1} = -p_1 (V_1 - V_4) = -10^5 (0,833 - 3,224) = 239200 \text{ J/kg.}$$

4°/ Le travail total échangé avec le milieu extérieur:

$$W_{Total} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-4} + W_{4-1}$$

$$W_{Total} = 194360 - 164000 - 743740 + 239200 = -474180 \text{ J/kg.}$$

5°/ La quantité de chaleur échangée le long du cycle:

Le gaz étant revenu à son état initial, on a donc :

$$\Delta U_{cycle} = Q_{Cycle} + W_{Total} = 0$$

$$\text{Alors : } Q_{Cycle} = -W_{Total} = 474180 \text{ J/kg.}$$

$$Q_{Cycle} = 113,291 \text{ kcal/kg.}$$

Exercices corrigés

Exercice 01 :

On chauffe 10 g de dioxygène de 20 à 100 °C sous pression constante. Calculer la variation d'entropie correspondante. On donne : $c_p[O_2(g)] = 29,26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Solution :

Pour une transformation isobare, la variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int m.c_p \frac{dT}{T} = m.c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 10.10^{-3}.29,26.\ln \frac{100}{20} = 0,47 \text{ J/K.}$$

Exercice 02 :

On chauffe 10 g de dioxygène de 20 à 100 °C sous volume constant. Calculer la variation d'entropie correspondante. On donne pour les gaz parfaits: $c_v = c_p - R$.

Solution :

Pour une transformation isobare, la variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int m.c_v \frac{dT}{T} = m.c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = m.(c_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 10.10^{-3}.(29,26 - 8,32).\ln \frac{100}{20} = 0,337 \text{ J/K.}$$

Exercice 03 :

Une masse de 1 kg de dioxyde de carbone CO₂ décrit un cycle de Carnot entre les pressions limites 2 et 16 bars.

1°/ Les valeurs de p , V , T et S aux quatre points du cycle, on prendra $S = 0$ pour $T = 0$ et $p = 1$ bar.

2°/ Les quantités de chaleur et de travail échangés avec le milieu extérieur.

3°/ Le travail fourni par le gaz le long du cycle.

4°/ Le rendement thermique du cycle.

5°/ Représenter le cycle des transformations sur les diagrammes (p, V) et (T, S) .

On donne : $\kappa = 1,3$, $r_{CO_2} = 189 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, $c_p = 0,196 \text{ kcal/kg}\cdot\text{K}$.

Solution :

1°/ Calcul de p, V, T et S aux quatre points du cycle de Carnot:

Au point 1 :

$$p_1 \cdot V_1 = m \cdot r \cdot T_1$$

$$V_1 = \frac{m \cdot r \cdot T}{p_1}$$

$$V_1 = \frac{1.289 \cdot 290}{2 \cdot 10^5} = 0,274 \text{ m}^3$$

$$S_1 = c_p \cdot \ln T_1 p_1^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} - c_p \cdot \ln T_0 = 0,883 \text{ kcal/kg}.$$

Au point 2 :

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = m \cdot r \cdot T_2$$

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{p_2} = 0,274 \frac{2}{4} = 0,137 \text{ m}^3.$$

$$S_2 = 0,196 \left(\ln 290 - \ln 4 \cdot \frac{3}{13} \right) - 0,196 = 0,852 \text{ kcal/kg}.$$

Au point 3 :

$$p_3 = 16 \text{ bars}.$$

$$T_3 = T_2 \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 399,3 \text{ K}.$$

$$V_3 = V_1 \frac{p_1}{p_3} \frac{T_3}{T_1} = 0,047 \text{ m}^3.$$

$$S_3 = 0,196 \cdot 2,3 \left(\ln 399,3 - \frac{3}{13} \ln 16 \right) - 0,1968 = 0,852 \text{ kcal/kg}.$$

$$S_3 = S_2 \text{ (Vérification)}$$

Au point 4 :

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} = 4$$

D'où : $p_4 = 4 \cdot p_1 = 8 \text{ bars}$.

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} = 4$$

D'où : $V_4 = V_3 \cdot \frac{V_1}{V_2} = 2 \cdot V_3 = 0,094 \text{ m}^3$.

$S_4 = 0,883 = S_1$ (Vérification)

2°/ Calcul des quantités de chaleurs et des travaux échangés :

Pour la transformation isotherme **1-2**, on :

$$Q_{1-2} = W_{1-2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} \cong 38 \text{ kJ}.$$

Pour la transformation isentropique **2-3**, on :

$Q_{2-3} = 0$ (Compression adiabatique)

$$W_{2-3} = m \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) = \frac{m \cdot r}{\chi - 1} (T_3 - T_2) = 68,86 \text{ kJ}.$$

Pour la transformation isotherme **3-4**, on :

$$Q_{3-4} = W_{3-4} = p_3 V_3 \ln \frac{p_4}{p_3} = -52,298 \text{ kJ}.$$

Pour la transformation isentropique **4-1**, on :

$$W_{4-1} = m \cdot c_v \cdot (T_1 - T_4) = \frac{m \cdot r}{\chi - 1} (T_1 - T_4) = -68,86 \text{ kJ}.$$

$Q_{4-1} = 0$ (Compression adiabatique)

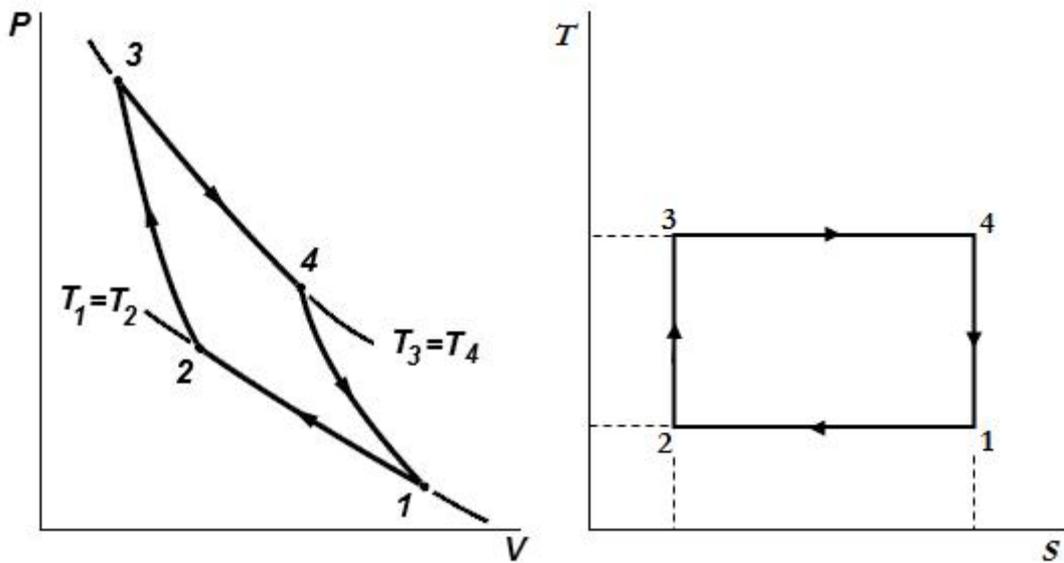
3°/ Le travail fourni par le gaz le long du cycle :

$$W_{\text{Cycle}} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-4} + W_{4-1} = -14,3 \text{ kJ}.$$

4°/ Le rendement thermique du cycle :

$$y = \frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{\text{Consommée}}} = \frac{W_{\text{Cycle}}}{Q_{3-4}} = \frac{-14,3}{-52,29} = 0,274$$

5°/ Représentation du cycle thermodynamique en diagrammes (p, V) et (T, S) :



Exercice 04 :

Un métal de masse $m=1\text{ kg}$, de capacité massique $c=880\text{ J/kg.K}$ et de température initiale $T_0=27\text{ }^\circ\text{C}$, est mis en contact brutalement, à pression constante, avec un thermostat de température $T_1=100\text{ }^\circ\text{C}$; on attend que le métal soit en équilibre thermique avec la source de chaleur.

- 1°/ La transformation est-elle réversible ?
- 2°/ Calculer la variation d'entropie du métal.
- 3°/ Calculer la création d'entropie $S_{Créée}$.

Solution :

1°/ Non, le fait d'avoir un gradient thermique important est une cause fondamentale d'irréversibilité (pas de retour possible à l'état initial).

2°/ La transformation réelle est donc irréversible, mais l'état initial et l'état final du système (métal) sont parfaitement déterminés : l'entropie étant une fonction d'état, on peut alors imaginer une transformation réversible fictive, partant du même état initial et arrivant au même état final, qui conduira à la même variation d'entropie pour le métal choisi comme système. On peut alors écrire pour une transformation isobare:

$$dS = \frac{dQ}{T} = m.c_p \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = m.c_p \ln \frac{T_0}{T_1} = 191,5\text{ J/K}.$$

3°/ Par ailleurs, le métal a reçu de la part du thermostat la quantité de chaleur :

$$Q = m.c_p(T_1 - T_0)$$

$$S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_{\text{source}}} = \frac{m.c_p.(T_1 - T_0)}{T_1}$$

D'après le second principe, on écrit :

$$\Delta S = S_1 - S_0 = m.c_p \ln \frac{T_1}{T_0} = S_{\text{Echangée}} + S_{\text{Créée}} = \frac{m.c_p.(T_1 - T_0)}{T_1} + S_{\text{Créée}}$$

$$S_{\text{Créée}} = m.c_p \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \right) = +19,3 \text{ J/K.}$$

L'entropie créée est positive, puisque la transformation est irréversible.

Exercice 05 :

Un réservoir d'air comprimé servant au démarrage d'un moteur Diesel à une capacité de $0,5 \text{ m}^3$. Il est entièrement vide à l'arrêt, $p_1=0 \text{ bar}$, on le remplit à l'aide d'une batterie de trois bouteilles d'air comprimé de 30 litres chacune et sous pression de 100 bars. Le remplissage s'effectue lentement et la température de l'ensemble (réservoir, batterie de bouteilles) reste inchangée à 20 °C .

Calculer l'augmentation d'entropie au cours du remplissage.

On donne : $p_1 = 0 \text{ bar}$, $V_1 = 0,5 \text{ m}^3$, $T_1 = 293 \text{ K}$.

$p_2 = 100 \text{ bars}$, $V_2 = 0,09 \text{ m}^3$, $T_2 = 293 \text{ K}$.

Solution :

La pression finale dans l'ensemble (réservoir-bouteilles) est donnée par la loi de Dalton :

$$p_1.V_1 + p_2.V_2 = p_{\text{finale}}(V_1 + V_2)$$

$$D'où : p_{\text{finale}} = \frac{p_1.V_1 + p_2.V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0 + 100.0,09}{0,5 + 0,09} = 15,25 \text{ bars.}$$

La masse de l'air comprimé est :

$$m = \frac{p_2.V_2}{r.T_2} = \frac{100.10^5.0,09}{287,1.293} = 10,7 \text{ kg.}$$

L'augmentation d'entropie de l'air au cours du remplissage :

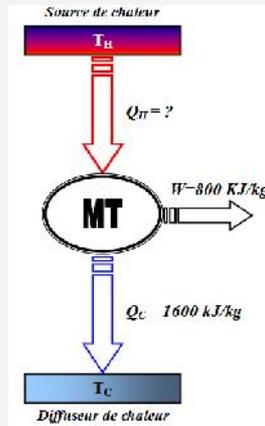
$$\Delta S = S_f - S_2 = m.r \ln \frac{p_2}{p_{\text{finale}}} = 10,7.287,1 \ln \frac{100}{15,25} = 5777,11 \text{ J/K.}$$

Exercice 06 :

Une machine thermique dégage une quantité de chaleur de 1600 kJ/kg et produit un travail de 800 kJ/kg (Voir Figure ci-dessous).

1°/ Calculer la quantité de chaleur reçue par la machine.

2°/ Calculer son rendement thermique.



Solution :

1°/ D'après le 1^{er} principe, on écrit :

$$W = Q_H - Q_C$$

$$Q_H = 1600 + 800 = 2400 \text{ kJ/kg.}$$

2°/ Le rendement de la machine :

$$y_{th} = \frac{W}{Q_H} = \frac{800}{2400} = 0,3333 = 33\%$$

Exercice 07 :

Un compresseur rotatif à air aspire de l'air (gaz parfait) à une pression de 1 bar et une température de 20 °C et le comprime de manière adiabatique à une pression de 6 bars. Le rendement isentropique de la compression est de 0,85 et les variations de l'énergie cinétique et potentielle peuvent être négligées.

Calculer la variation de l'entropie déterminée de l'air.

On prend : $R = 0,287 \text{ kJ/kg.K}$ et $c_p = 1,006 \text{ kJ/K}$.

Solution :

Pour un système fermé, le premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U = Q + W$$

$$dQ = T.dS$$

$$dW = -p.dV$$

$$c_v = \frac{dU}{dT}$$

Alors :

$$c_v.dT = T.dS - p.dV$$

$$dS = \frac{p}{T}dV + c_v \cdot \frac{dT}{T}$$

Par intégration, on obtient :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Pour une transformation adiabatique (isentropique), on a :

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

Et

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Alors :

$$S_2 - S_1 = R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} + c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_{2s} = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 293,1 \left(\frac{6}{1} \right)^{0,285} = 488,5 \text{ K.}$$

$$T_{2s} = 488,5 \text{ K.}$$

$$T_2 = T_1 + \frac{T_{2s} - T_1}{\gamma} = 293,1 + \frac{488,5 - 293,1}{0,85} = 523 \text{ K.}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} + c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0,287 \cdot \ln \left(\frac{1}{6} \right)^{\frac{1}{1,4}} + (1,006 - 0,287) \ln \frac{523}{293}$$

$$\Delta S = -0,3673 + 0,4166$$

$$\Delta S = 0,05 \text{ kJ/kg.K.}$$

Exercice 08 :

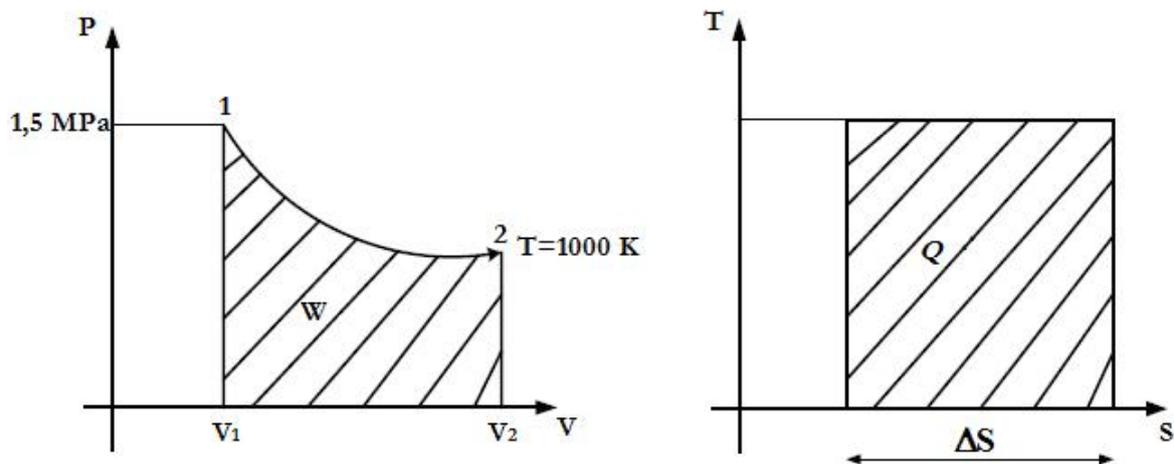
Une masse de 01 kg d'air contenue dans un cylindre sous la pression de 1,5 MPa et la température de 1000 K, se détend d'une manière isotherme réversible à un volume dix fois plus grand.

1°/ Calculer le transfert de chaleur au cours de la transformation et la variation d'entropie de l'air.

2°/ Tracer l'évolution de l'air dans les diagrammes (p, V) et (T, S) respectivement.

On donne pour l'air, $r=287,1 \text{ J/kg.K.}$

Solution :



Représentation de la transformation dans les diagrammes (p, V) et (T, S).

Pour une transformation isotherme, on a :

$$Q = W = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Avec, } V_2 = 10 \cdot V_1$$

$$Q = W = m \cdot r \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,287,1 \cdot 1000 \cdot \ln 10 = 661,07 \text{ kJ.}$$

D'après le 2^{ème} principe, on a :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Il vient :

$$1000.\Delta S = 661070$$

Donc :

$$\Delta S = \frac{661070}{1000} = 661,07 \text{ J/K.}$$

Exercices corrigés

Exercice 01 :

Dans un ballon de *150 litres* avec un vide préalable, on a introduit *1,4 kg* d'eau sous la pression de *1 bar*. On a ensuite chauffé le ballon jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne *16,5 bars*. Quelle est la composition du fluide contenu dans le ballon ?

Solution :

D'après *la table des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau saturante*, on tire : $v'' = 0,12 \text{ m}^3/\text{kg}$. Si toute l'eau introduite était sous forme de vapeur saturante sèche, sous la pression de *16,5 bars*, elle occuperait un volume de $V = 1,4 \cdot 0,12 = 0,168 \text{ m}^3$, soit *168 litres*, alors que le volume du ballon n'est que de *150 litres*.

Le fluide contenu dans le ballon est donc à l'état de vapeur humide.

Le volume massique :

$$v_x = \frac{150 \cdot 10^3}{1,4} = 0,107 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Le titre de la vapeur :

$$x = \frac{v_x}{v''} = \frac{0,107}{0,12} = 0,889$$

La masse de vapeur saturante sèche dans le mélange est :

$$m_v = x \cdot m = 0,889 \cdot 1,4 = 1,245 \text{ Kg}$$

Par suite, la masse d'eau est :

$$m_e = m_l = m - m_v = 1,4 - 1,245 = 0,155 \text{ Kg.}$$

Exercice 02 :

Considérons un système composé initialement d'une masse m d'un corps pur à l'état solide à une température T_0 inférieure à la température de fusion. Ce système reçoit du milieu extérieur une certaine quantité de chaleur et à l'état final, le corps est à l'état vapeur. Nous représentons schématiquement ci-dessous l'évolution de la température du système au cours de cette transformation en fonction du temps.

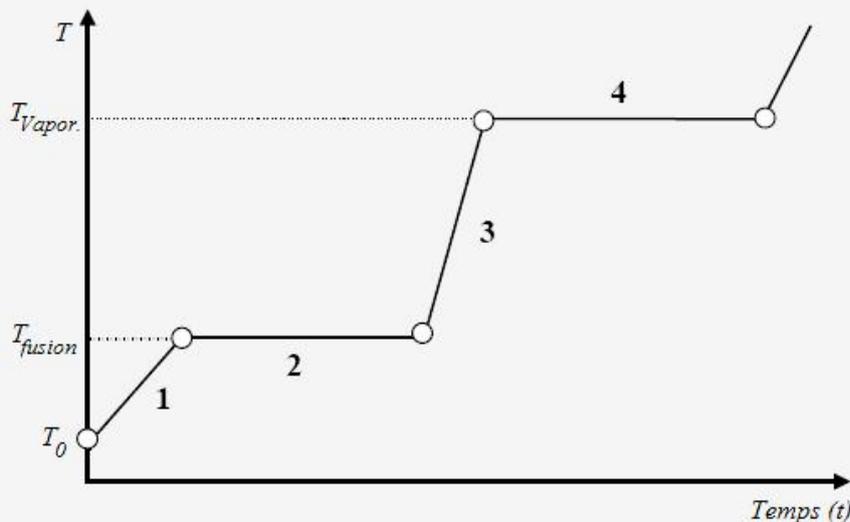
Calculer :

- 1°/ La quantité de chaleur Q_1 reçue par le système lors de son échauffement jusqu'à T_{fusion} .
- 2°/ La chaleur absorbée Q_2 par le système lors du changement d'état : solide-liquide.
- 3°/ La quantité de chaleur Q_3 reçue par le système provoquant l'échauffement de la masse m du liquide jusqu'à sa température d'ébullition.
- 4°/ La quantité de chaleur Q_4 reçue par le système provoquant la vaporisation totale de la masse m du liquide (changement d'état : liquide-vapeur).

On donne pour l'eau à la pression atmosphérique:

La masse du système est $m=1$ g de glace; $T_0=-20$ °C ; $p=1$ bar ; $T_{fusion}=0$ °C et $T_{vap.}=100$ °C ; $L_f(0^\circ\text{C})=335$ kJ/kg ; $L_v(100$ °C)=2250 kJ/kg.

Les chaleurs spécifiques sont considérées constantes dans l'intervalle de température (-20 °C -100 °C) : $c_p^s = 2,1$ kJ/kg.K ; $c_p^l = 4,18$ kJ/kg.K.



Solution :

1°/ La quantité de chaleur Q_1 reçue par le système lors de son échauffement jusqu'à T_{fusion} :

Palier 1 : échauffement du solide jusqu'à sa température de fusion, il s'agit donc d'une chaleur sensible.

$$dQ_1 = m.c_p^s.dT$$

$$Q_1 = m \int_{T_0}^{T_{fusion}} c_p^s.dT = m.c_p^s.(T_{fusion} - T_0) = 42 \text{ Joules.}$$

$$Q_1 = 42 \text{ joules.}$$

2°/ La chaleur Q_2 absorbée par le système lors du changement d'état (solide-liquide) :

Palier 2 : Changement d'état : solide-liquide

La quantité de chaleur Q_2 absorbée par le système pour la fusion totale de la masse m du solide en liquide sans augmentation de sa température (chaleur latente) est :

$$Q_2 = L_f.m$$

$$Q_2 = 335 \text{ Joules.}$$

3°/ La quantité de chaleur Q_3 reçue par le système lors de son échauffement jusqu'à $T_{ébullition}$:

Palier 3 : échauffement du liquide jusqu'à sa température d'ébullition, il s'agit donc d'une chaleur sensible.

$$dQ_3 = m.c_p^l.dT$$

$$Q_3 = m.c_p^l.(T_{ébullition} - T_{fusion}) = 418 \text{ Joules.}$$

4°/ La quantité de chaleur Q_4 reçue par le système provoquant la vaporisation totale de la masse m du liquide (changement d'état : liquide-vapeur) :

Palier 4 : Changement d'état : liquide-vapeur : il s'agit donc d'une chaleur latente de vaporisation :

$$Q_4 = L_v.m$$

$$Q_4 = 2250 \text{ Joules.}$$

Exercice 03 :

Un thermoplongeur de 1200 W est placé dans un b cher contenant de l'eau. A partir du moment où l'eau commence à bouillir, calculer le temps nécessaire pour que 500 grs d'eau soient vaporisés. On néglige les pertes de chaleur. On donne : $L_v = 23.10^5\text{ J/kg}$.

Solution :

Le temps de vaporisation :

Pour le changement d'état : eau-vapeur, il faut fournir une quantité de chaleur de :

$$Q = m \cdot L_v = 0,500 \cdot 23 \cdot 10^5 = 11,5 \cdot 10^5 \text{ Joules}$$

Pour fournir cette énergie avec un thermoplongeur de 1200 W , il faut un temps de :

$$\Delta t = \frac{Q}{P} = \frac{11,5 \cdot 10^5}{1200} = 958,33 \text{ s.}$$

Exercice 04 :

On désire fondre 150 kg d'aluminium. On dispose de lingots d'Aluminium à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

1 / Calculer la quantité minimale de chaleur qu'il faut fournir pour fondre cette quantité d'Aluminium. Cette quantité de chaleur est produite par un four électrique ayant un rendement global de 60% .

2 / Calculer l'énergie électrique utilisée.

Solution :

La température de fusion de l'aluminium est : $660,3\text{ }^\circ\text{C}$.

1 / Pour fondre ces lingots, il faut :

a) amener les lingots à la température de $660,3\text{ }^\circ\text{C}$

$$Q_1 = m_{\text{alu}} \cdot c_{\text{alu}} \cdot T = 150 \cdot 900 \cdot (660,3 - 25) = 8,58 \cdot 10^7 \text{ Joules}$$

b) Fondre les lingots d'aluminium :

$$Q_2 = m_{\text{alu}} \cdot L_f = 150 \cdot 3,96 \cdot 10^5 = 5,94 \cdot 10^7 \text{ Joules}$$

Soit au total :

$$Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 = 1,45 \cdot 10^8 \text{ Joules ( nergie utile).}$$

2 / Comme le rendement est de 60% , l'énergie électrique à fournir est de :

$$E_{\text{fournie}} = \frac{\Delta E_{\text{utile}}}{\eta} = 2,4 \cdot 10^8 \text{ Joules.}$$

Exercice 05 :

Un explorateur met 500 grs de glace à -20 °C dans une casserole qu'il place sur un réchaud. Après un certain temps, il constate que toute l'eau contenue dans la casserole s'est évaporée. Calculer l'énergie minimale qu'il a fallu dépenser pour cette opération.

Solution :

1°/ Calcul de l'énergie minimale de vaporisation :

Trois étapes de calcul sont nécessaires:

a. Chauffer le lingot jusqu'à sa température de fusion

$$Q_1 = m \cdot c_{\text{plomb}} \cdot T = 2,5 \cdot 129 \cdot (327,5 - 24) = 9,79 \cdot 10^4 \text{ Joules}$$

b. Fondre le lingot

$$Q_2 = m \cdot L_f = 2,5 \cdot 0,25 \cdot 10^5 = 6,25 \cdot 10^4 \text{ Joules}$$

c. Chauffer le plomb liquide

$$Q_3 = m \cdot c_{\text{plomb liquide}} \cdot T = 2,5 \cdot 140 \cdot (370 - 327,5) = 1,49 \cdot 10^4 \text{ Joules}$$

$$Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 1,68 \cdot 10^5 = 1,8 \cdot 10^5 \text{ Joules}$$

Il obtient donc, la quantité d'énergie minimale de vaporisation :

$$E_{\text{consommée}} = Q_{\text{tot}} / 0,73 = 2,4 \cdot 10^5 \text{ Joules.}$$

Exercice 06 :

La figure suivante représente un ensemble de courbes expérimentales, appelées isothermes d'Andrews, représentant la pression p d'une mole d'un fluide en fonction du volume V occupé, pour différentes températures, (diagramme de Clapeyron).

1°/ Déterminer les coordonnées (p_C , V_C) du point critique C .

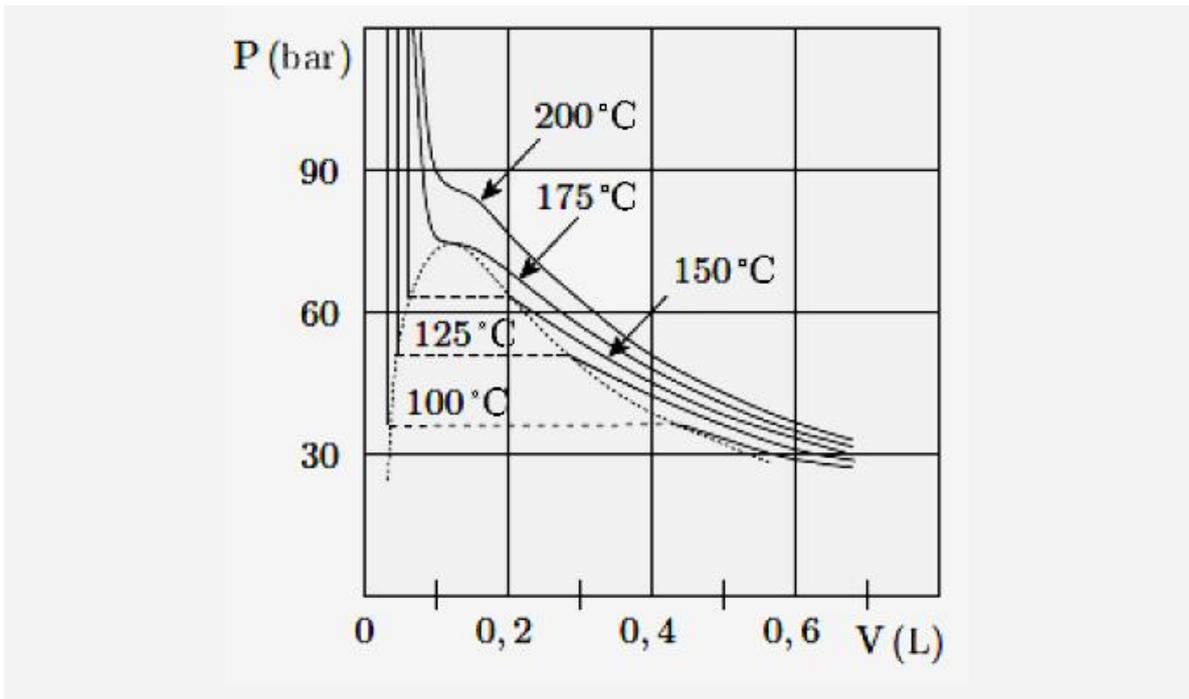
2°/ Préciser l'état physique du fluide et calculer les titres molaires x_v , et x_l de la vapeur et du liquide pour :

2.a) $V = 0,6 \text{ litre}$ et $T = 110 \text{ °C}$

2.b) $p = 110 \text{ bar}$ et $T = 200 \text{ °C}$

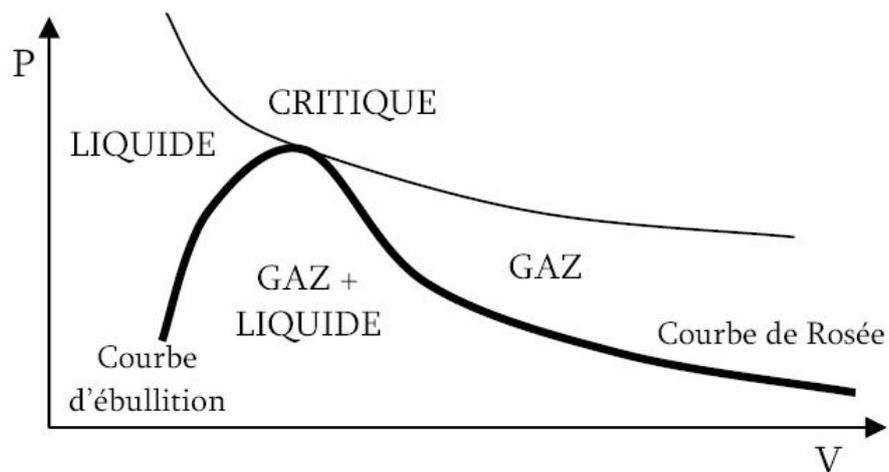
2.c) $V = 0,2 \text{ litre}$ et $T = 125 \text{ °C}$

3°/ Que vaut le volume molaire de la vapeur saturante sèche à la pression de 40 bar ?



Solution :

1°/ Mise en évidence des états du fluide sur le diagramme ci-dessous.



Le point critique est le point au sommet de la courbe, reliant la courbe de rosée et la courbe d'ébullition. on lit : $p_c = 75$ bars et $V_c = 0,1$ litre .

2°/ Etat physique du fluide :

2.a) Pour : $V = 0,6$ litre et $T = 110$ °C, forme gazeuse non saturée, avec $x_v = 1$ et $x_l = 0$.

2.b) Pour : $p = 110$ bar et $T = 200$ °C, forme critique, les titres en vapeur et en liquide ne sont pas définis.

2.c) Pour : $V = 0,2$ litre et $T = 125$ °C, mélange liquide + vapeur, avec $x_v = 0,6$ et $x_l = 0,4$.

3°/ Pour une vapeur saturante sèche = située sur la courbe de rosée. A la pression de 40 bars, on lit $V=0,39$ litre.

Exercice 07 :

Trouver les valeurs des variables d'état d'une vapeur humide de degré de sécheresse $x-1 = 0,06$ correspondant à la pression $p = 6$ bars et température de $T_s = 158$ °C.

Solution :

On a : $x = 1 - 0,06 = 0,94$

A la température : $T_s = 158$ °C et d'après la table des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau saturante, on tire :

$$v'' = 0,3214 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$h' = 159,4 \text{ kcal/kg}$$

$$s' = 0,4594 \text{ kcal/kg.K}$$

1°/ Le volume spécifique :

$$v_x = x.v'' = 0,94.0,3214 = 0,302 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

2°/ Enthalpie de la vapeur humide :

$$h_x = h' + L_v \cdot x$$

3°/ Pour une pression $p=6$ bars, et d'après la table des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau saturante, on tire la chaleur latente de vaporisation : $L_v=498,9$ kcal/kg.

$$h_x = 159,4 + 498,9.0,94 = 629,4 \text{ kcal/kg}.$$

4°/ Entropie :

$$s_x = s' + x \cdot \frac{L_v}{T_s} = 0,4594 + 0,94 \cdot \frac{498,9}{158,08 + 273} = 1,526 \frac{\text{kcal}}{\text{kg.K}}$$

5°/ Energie interne :

$$U_x = h_x - p.v_x = 629,4 - \frac{6.10^5 \cdot 1,013.0,302}{4186,8} = 585,7 \text{ kcal/kg}.$$

Exercice 08 :

Pour amener une vapeur d'eau à la pression de 12 bars. On effectue une opération d'échauffement sur de l'eau initialement à 0 °C. L'échauffement s'effectue sous une pression constante, et a consommé une quantité de chaleur de 650 kcal/kg. Dans quel état est devenue cette vapeur ?

Solution :

La chaleur fournie à l'eau à pour expression :

$$Q = h_2 - h_1$$

Dans l'état initial (l'eau à 0 °C), on a : $h_1 = 0$.

D'autre part, si la vapeur dans l'état final était saturante sèche, son enthalpie est :

$$h'' = 664,9 \text{ kcal/kg}$$

Tirée de la table des propriétés thermodynamiques de l'eau en ébullition et de la vapeur d'eau saturante.

L'enthalpie de la vapeur considérée étant inférieure à h'' (état de saturation), cette vapeur est donc humide. Son titre est : $h_x = h' + x.L_v$

D'après la table des propriétés thermodynamiques de l'eau en ébullition et de la vapeur d'eau saturante, les valeurs de L_v et de h' sont :

$$L_v = 474,3 \text{ kcal/kg}$$

$$h' = 190,6 \text{ kcal/kg}$$

D'où :

$$x = \frac{h_x - h'}{L_v} = \frac{650 - 190,6}{474,3} = 0,968$$

Série de TD N°01**Exercice 01 :**

Dans les conditions normales, une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22.4 L. Calculer la constante des gaz parfaits :

- Dans le système MKSA.
- Si la pression est exprimée en atm et le volume en litre.
- Si la pression est exprimée en mmHg et le volume en litre.
- Si la pression est exprimée en bar et le volume en m³.
- En cal.mol⁻¹.K⁻¹.

$$R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, \quad R=0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}, \quad R=2 \text{ cal. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Exercice 02 :

Un récipient de volume 3L contient 2.73 moles d'oxygène, 3 moles d'hydrogène et 1.23 moles de carbone solide.

- Sachant que la température des gaz est de 25°C, calculer la pression totale dans le récipient.
- A température constante, le carbone réagit avec l'oxygène en donnant le CO₂ et l'hydrogène réagit avec l'oxygène en donnant la vapeur d'eau. Quelle serait la valeur de la pression totale ? Calculer les pressions partielles des gaz dans le mélange.

Exercice 03 :

A la température constante de 300 K, on considère une mole d'oxygène que l'on comprime de 20 L à 2 L selon un processus réversible. Calculer le travail de cette compression :

- Si l'on considère le gaz comme parfait.
- Si l'on considère le gaz comme réel dont l'équation suit la relation de Vander Waals.
- Déterminer les variables d'état du gaz dans les deux cas.

Données : $A= 0.13 \text{ J.m}^3$; $B= 3.8.10^{-5} \text{ m}^3$

Exercice 04 :

- On comprime de façon isotherme et réversible (à 25°C) 48 g d'oxygène de 1atm jusqu'à 10 atm. Calculer le travail fourni à ce système en Joules et en calories.
- Le système revient à son état initial sous la pression atmosphérique ? Quel est le travail fourni au gaz ? le comparer à celui obtenu en (1).

$$1) : W_{\text{rév}} = 8547.62 \text{ J}, \quad 2) : W_{\text{irr}} = -3276 \text{ J}$$

Exercice 05 :

Calculer la quantité de chaleur mise en jeu lors de la transformation faisant passer, à pression atmosphérique, 1 kg d'eau d'un état solide à l'état gazeux.

Données : $T_{\text{initiale}}= 263\text{K}$; $T_{\text{finale}}= 390 \text{ K}$; $C_P (\text{H}_2\text{O})_s= 38 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
 $C_P (\text{H}_2\text{O})_l= 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_P (\text{H}_2\text{O})_g= 33 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $L_{\text{fus}} (\text{H}_2\text{O}) = 6 \text{ KJ.mol}^{-1}$;
 $L_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) = 40.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

$$Q = 3057.4 \text{ kJ}$$

Série de TD N°02
(1^{er} principe de la thermodynamique)

Exercice 01 :

On introduit 3 moles d'oxygène, que l'on considère comme parfait, dans un cylindre fermé par un piston mobile. L'état initial A est défini par : $P_A = 1 \text{ atm}$; $T_A = 300 \text{ K}$.

- Le système est comprimé réversiblement et de façon isotherme. Au cours de cette compression, le système fournit une énergie égale à 3500 cal (état B).
- Le système est réchauffé à pression constante au contact d'une source à 450K (état C).
- On calorifuge le système et on relâche réversiblement le piston contre la pression atmosphérique (état D).
- A pression constante, on laisse le système revenir à son état initial A.

- 1) Représenter ce cycle de transformation dans un diagramme de Clapeyron.
- 2) Calculer pour chaque transformation le travail et la quantité de chaleur échangés avec le milieu extérieur, ainsi que la variation de l'énergie interne et la variation d'enthalpie.
- 3) Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés lorsque le système décrit une fois le cycle.

On donne : $C_p = 7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$W_{\text{cycle}} = 7989.107 \text{ cal}$$

Exercice 02 :

Soit une mole d'un gaz parfait se trouvant dans un état initial pour lequel : $P_1 = 10 \text{ atm}$ et $T_1 = 400 \text{ K}$. On fait subir successivement à ce système les 03 transformations réversibles suivantes :

- Une compression diminuant son volume de moitié vérifiant l'équation de Boyle-Mariotte.
- Une transformation diminuant sa température de moitié pour laquelle la variation de l'énergie interne est nulle.
- Enfin, une détente isobare ramenant le système à son état initial.

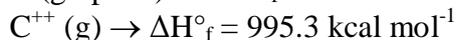
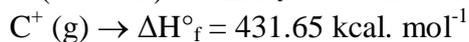
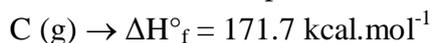
- 1) Déterminer les variables d'état P, V et T pour les 03 états du gaz.
- 2) Représenter ce cycle de transformation par un diagramme de Clapeyron.
- 3) Calculer pour chaque transformation et pour le cycle: W, Q, ΔU , ΔH et ΔS .

On donne : $C_p = 7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$Q_{\text{cycle}} = - 631.13 \text{ J}$$

Exercice 03 :

On donne les enthalpies de formation standards suivantes :



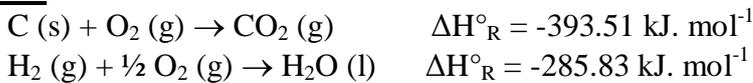
- 1) Quelle est l'espèce la moins stable ?
- 2) Calculer les variations d'enthalpie standard des réactions suivantes et donner les significations physiques de chacune d'elles :

- $C^+ (g) \rightarrow C^{++} (g) \quad \Delta H^\circ_1$
- $C (g) \rightarrow C^+ (g) \quad \Delta H^\circ_2$
- $C (g) \rightarrow C^{++} (g) \quad \Delta H^\circ_3$
- $C (\text{diamant}) \rightarrow C (g) \quad \Delta H^\circ_4$
- $C (\text{graphite}) \rightarrow C (g) \quad \Delta H^\circ_5$
- $C (\text{graphite}) \rightarrow C (\text{diamant}) \quad \Delta H^\circ_6$
- $C (\text{diamant}) \rightarrow C^+ (g) \quad \Delta H^\circ_7$

Exercice 04 :

Sachant que la combustion de 18 g de l'acide lactique ($C_3H_6O_3$) fournit une énergie égale à 272.54 KJ dans les conditions standards. Calculer l'enthalpie standard de formation de cet acide.

Données :



$$\Delta H^\circ_f = -688.745 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Exercice 05 : On connaît l'enthalpie standard de combustion du méthane :

Soit $\Delta H^\circ_{298} = -890.34 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Déterminer l'enthalpie standard de combustion à 100 °C dans le cas où l'eau formée est (i) liquide et (ii) gazeuse ?

Données :

$$C_P (CO_2)_g = 37.12 \text{ J.K}^{-1} . \text{ mol}^{-1} ; C_P (CH_4)_g = 8.5 \text{ J. K}^{-1} . \text{ mol}^{-1} ;$$

$$C_P (O_2)_g = 29.4 \text{ J. K}^{-1} . \text{ mol}^{-1} ; C_P (H_2O)_l = 75 \text{ J. K}^{-1} . \text{ mol}^{-1} ; C_P (H_2O)_g = 33 \text{ J. K}^{-1} . \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} (H_2O) = 40.6 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Exercice 06 :

Sachant que la combustion d'une mole de benzène liquide à 20°C, sous pression atmosphérique, cède une énergie égale à 3265 KJ, calculer l'énergie libérée au cours de la combustion d'une mole du benzène vapeur à 80°C et sous pression atmosphérique.

Données :

$$C_P (C_6H_6)_l = 1.9 \text{ J. K}^{-1} . \text{ g}^{-1} ; C_P (H_2O)_l = 4.2 \text{ J. K}^{-1} . \text{ g}^{-1} ;$$

$$C_P (O_2)_g = C_P (CO_2)_g = 29.4 \text{ J. K}^{-1} . \text{ mol}^{-1} ; \Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{benzène}) = 395.4 \text{ J. g}^{-1}$$

Exercice 07 :

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse à 400°C à partir des données suivantes :

$$\Delta H^\circ_{f,298} (H_2O)_l = -285.83 \text{ kJ. mol}^{-1} ; \Delta H^\circ_{\text{vap}} (H_2O) = 40.6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

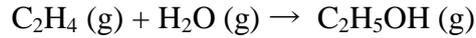
$$C_P (H_2O)_l = 75 \text{ J. K}^{-1} . \text{ mol}^{-1} ; C_P (H_2O)_g = 29.59 + 11.37.10^{-3} \text{ T} ;$$

$$C_P (H_2)_g = 27.71 + 3.34.10^{-3} \text{ T} ; C_P (O_2)_g = 34.58 + 1.10.10^{-3} \text{ T}$$

$$\Delta H^\circ_{f,400} = -247.906 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Exercice 08 :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



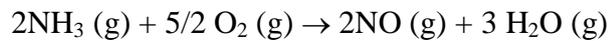
- 1) A partir des enthalpies standards de formation.
- 2) A partir des énergies de liaisons.
- 3) Comparer et conclure.

Données :

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_4)_g &= 33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_g = -275,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O})_g &= -242,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \\ \Delta H_{(H-H)}^\circ &= -434,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{(C-H)}^\circ = -413,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{(C-C)}^\circ = -263,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_{(O-H)}^\circ &= -459,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{(C-O)}^\circ = -313,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{(C=C)}^\circ = -611,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 09 :

On considère la réaction d'oxydation de l'ammoniac en phase gazeuse par le dioxygène :



- 1) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
- 2) En déduire la chaleur de cette réaction à volume constant.
- 3) Calculer l'énergie de dissociation de la liaison N-H dans NH_3 .

Données :

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O})_l &= -68,38 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{f,298}^\circ (\text{NH}_3)_g = -11,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} ; \\ \Delta H_{f,298}^\circ (\text{NO})_g &= 21,52 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{\text{vap}}^\circ (\text{H}_2\text{O}) = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \\ \epsilon_{(N-N)} &= 225 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} ; \epsilon_{(H-H)} = 104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 10 : (Détermination de la température de flamme)

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.



On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

Données :

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ (\text{CO}_2)_g &= -94,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H_{f,298}^\circ (\text{CO})_g = -26,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_P (\text{CO}_2)_g &= 7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T ; C_P (\text{N}_2)_g = 6,5 + 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$T = 2555 \text{ K}$$

Série de TD N°03
(2^{ème} et 3^{ème} principe de la thermodynamique)

Exercice 01 :

Dans un four préalablement chauffé à 900°C, on introduit une mole d'une substance solide prise à 25°C. Sachant qu'entre 25°C et 900°C, cette substance reste solide et que sa chaleur molaire à pression constante est égale à 30 J.K⁻¹.mol⁻¹

- 1) Calculer la variation d'entropie du solide.
- 2) Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
- 3) En déduire la variation d'entropie créée au cours du chauffage.

Exercice 02 :

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à 25°C avec 36 g de glace à 0°C.

- 1) Calculer la température d'équilibre thermique.
- 2) Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

Données :

$$C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 75 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H^\circ_{\text{fus}} = 6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Exercice 03 :

Calculer la variation d'entropie qui se produit en mélangeant 4 moles d'azote et une mole d'oxygène à température constante sous pression atmosphérique.

$$\Delta S = 4.97 \text{ cal.K}^{-1}$$

Exercice 04 :

Quelle est la variation d'entropie qui accompagne le chauffage d'une mole d'hydrogène, occupant un volume de 10 dm³ à 100K, jusqu'à une température de 600K. Le volume final étant à 100 dm³.

On donne : $C_V = 4.960 - (0.19999 \cdot 10^{-3}) T + (4.808 \cdot 10^{-2}) T^2 \text{ cal.K}^{-1}$

$$\Delta S = 13.47 \text{ cal.K}^{-1}$$

Exercice 05 :

- 1) Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide à 25 °C se vaporise à 180 °C sous la pression atmosphérique.

Données :

$$C_p(\text{I}_2)_s = 54.6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; C_p(\text{I}_2)_l = 81 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ \Delta H^\circ_{\text{fus}} = 15.633 \text{ kJ.mol}^{-1}; T_{\text{fus}} = 113 \text{ °C}; \Delta H^\circ_{\text{vap}} = 25.498 \text{ kJ.mol}^{-1}; T_{\text{vap}} = 184 \text{ °C}$$

- 2) Calculer l'entropie absolue d'une mole de potassium gazeux à 1039K.

Données :

$$S^\circ_{298}(\text{K})_s = 64.7 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; T_{\text{fus}} = 1039\text{K}; \Delta H^\circ_{\text{fus}} = 2324 \text{ J. mol}^{-1}; \\ T_{\text{vap}} = 1039\text{K}; \Delta H^\circ_{\text{vap}} = 79.56 \text{ kJ. mol}^{-1}; C_p(\text{K})_s = C_p(\text{K})_l = 30 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 06 :

A 0K, la formule stable de de Na_2SO_4 est : Na_2SO_4 (V). Calculer l'entropie standard à 0K S°_{0K} pour le composé Na_2SO_4 (III).

Données :

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{V} \rightarrow \text{III}) = 716 \text{ cal.mol}^{-1};$$

$$S^\circ_{298} - S^\circ_{0K} = 37.027 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ pour } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (III)};$$

$$S^\circ_{298} - S^\circ_{0K} = 35.75 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ pour } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (V)}.$$

$$S^\circ_{0K} \text{ (III)} = 1.127 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 07 :

Calculer la variation de l'entropie standard ΔS°_{298} au cours de la formation d'une mole de H_2O dans le cas où l'eau formée est (i) liquide et (ii) gazeuse ? Comparer et conclure.

Données :

$$S^\circ_{298} (\text{H}_2)_g = 31.208 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S^\circ_{298} (\text{O}_2)_g = 49 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O})_l = 16.71 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O})_g = 45.10 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

Série de TD N°04
(L'enthalpie libre, les équilibres chimiques)
Exercice 01 :

Sachant que la combustion de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dans les conditions standards libère $637.87 \text{ kJ.mol}^{-1}$, calculer l'enthalpie libre standard de cette combustion. Conclure.

Données :

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{H}_2\text{O})_l = -285.83 \text{ kJ.mol}^{-1}; \quad \Delta H^\circ_{f,298} (\text{CO}_2)_g = -393.51 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (\text{urée})_s = 104.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S^\circ_{298} (\text{O}_2)_g = 204.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ_{298} (\text{CO}_2)_g = 213.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O})_l = 69.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ_{298} (\text{N}_2)_g = 91.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 02 :

Soit la réaction chimique suivante : $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2 (\text{g})$

Est-elle thermodynamiquement possible sous pression atmosphérique à 25°C ? Si non, à quelle température se produit-elle spontanément ?

Données :

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{N}_2\text{O}_4)_g = 9.61 \text{ kJ.mol}^{-1}; \quad \Delta H^\circ_{f,298} (\text{NO}_2)_g = 33.25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (\text{N}_2\text{O}_4)_g = 305.14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S^\circ_{298} (\text{NO}_2)_g = 240.35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 03 :

Considérons la transformation suivante : $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- 1) Calculer ΔG°_{298} .
- 2) Donner l'expression de ΔG^P_{298} et en déduire la valeur de la pression de vaporisation de l'eau à 298K.

Données :

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{H}_2\text{O})_l = -68.3 \text{ kcal.mol}^{-1}; \quad \Delta H^\circ_{f,298} (\text{H}_2\text{O})_g = -57.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O})_l = 16.7 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O})_g = 45.1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$2): P = 0.033 \text{ atm}$$

Exercice 04 :

A 25°C et sous 1 atm, on étudie la transformation graphite (C_{gr})/diamant (C_d).

- 1) Calculer ΔG°_{298} de cette transformation. Laquelle des 02 formes est stable dans ces conditions ?
- 2) De combien faut-il accroître la pression, à température constante, pour que l'autre forme devienne stable ? (On admettra que le volume d'un solide est indépendant de la pression).

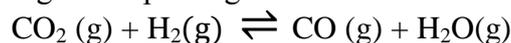
Données :

	Chaleur de combustion $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (kJ.mol ⁻¹)	Entropie S°_{298} (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (g.cm ⁻³)
Diamant : C _d	-394.93	2.38	3.513
Graphite : C _{gr}	-393.05	5.74	2.260

$$2): P = 1.50.10^9$$

Exercice 05 :

Considérons l'équilibre homogène en phase gazeuse :

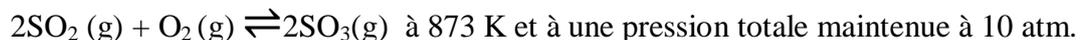


A 417°C : $\Delta H^\circ_{\text{R}} = 11.2$ kJ et la constante d'équilibre K_{P} est égale à 0.100.

Calculer la constante d'équilibre K_{P} à 500°C, sachant qu'entre 417 et 500°C, la valeur de $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ ne varie pratiquement pas.

Exercice 06 :

Le trioxyde de soufre est préparé selon la réaction :



- 1) Sachant que la constante K_{P} de cet équilibre est égale à 20, calculer la variation d'enthalpie libre standard à 873 K.
- 2) Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 298 K. On supposera que les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle [298, 873 K]. En déduire la valeur de la constante K_{P} à 298 K.

Données :

$$S^\circ_{298}(\text{O}_2)_\text{g} = 204.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; S^\circ_{298}(\text{SO}_2)_\text{g} = 247.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ_{298}(\text{SO}_3)_\text{g} = 256.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Exercice 07 :

La chaux CaO est obtenue par calcination du carbonate de calcium CaCO₃ dans un four à l'air libre selon l'équilibre :



- 1) Exprimer la constante K_{P} puis la constant K_{C} que l'on reliera à K_{P} .
- 2) Déterminer la variance du système.
- 3) Calculer K_{P} à 298 K.
- 4) En supposant que $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{R}}$ sont indépendants de la température, dans le domaine considéré, déterminer la température du four à chaud.
- 5) A 1000K, les réactions étant rapides, que donne une augmentation de pression ?

Données :

	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
$\Delta H^\circ_{f,298}$ (kJ.mol ⁻¹)	-1207	-635	-393.51
S°_{298} (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	92.5	40	213.64

5): $T > 835^\circ\text{C}$

Exercice 08 :

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse :

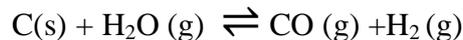


- Déterminer la variance du système
- La réaction est réalisée à 298K et la valeur de l'enthalpie libre standard est égale à -156.10 kJ. Calculer la constante d'équilibre K_P , en déduire K_C .
- Dans une enceinte portée à 700K, on introduit une certaine quantité de NO₂ gazeux. A l'équilibre, le degré de dissociation de NO₂ est égal à 20%. Sachant que K_P est égale à $2.1 \cdot 10^{-4}$, calculer la pression totale et les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

3): $P_{\text{tot}} = 3.69 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

Exercice 09 :

Soit l'équilibre hétérogène réalisée à 800K sous une pression totale atmosphérique :



- Calculer la constant d'équilibre K_{800} .
- Sachant qu'au départ, on avait 100 moles de vapeur d'eau et 200 moles de graphite, déterminer la composition du système à l'équilibre.
- Si l'on veut, à la température 800 K, avoir 25% de la vapeur d'eau réduite, sous quelle pression totale faudrait-il travailler ?

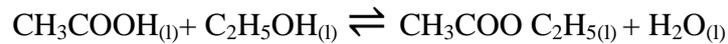
Données :

	$\Delta H^\circ_{f,298}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^\circ_{f,298}$ (kJ.mol ⁻¹)	S°_{298} (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_P (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CO(g)	-110.52	-137.27	197.915	29.14
H ₂ O(g)	-241.8	-228.59	188.72	33.58
H ₂ (g)	0	0	130.59	28.84
C(s)	0	0	5.69	8.64

2): $[\text{CO}] = [\text{H}_2] = 22.6 \text{ M}$, $[\text{C}_{gr}] = 177 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 77.4 \text{ M}$ 3): $P_{\text{tot}} = 0.80 \text{ atm}$

Exercice 10 :

Soit l'équilibre homogène en phase liquide à une température T :



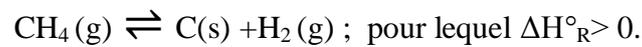
Si on part d'un mélange de 2 moles d'alcool et 3 moles d'acides, à l'équilibre 78% de l'alcool a été estérifié.

- 1) Déterminer la constante d'équilibre K_C .
- 2) Calculer le pourcentage d'acide estérifié si pour 2 moles d'acides, on utilise 2 moles d'alcool.
- 3) Quelle quantité d'alcool doit-on ajouter à 2 moles d'acide pour que celui-ci soit estérifié à 99%.

1): $K_C = 3.84$ 2) : $\alpha = 0.66$ 3) : $n = 53.03$

Exercice 11 :

Soit l'équilibre hétérogène suivant :



Comment évolue la réaction quand on modifie un paramètre à la fois :

- a) on élève la température ;
- b) on élève la pression ;
- c) on ajoute du CO_2 à volume constant ;
- d) on ajoute du carbone ;
- e) on ajoute de l'argon à volume constant ;
- f) On ajoute un gaz inerte à pression constante.

CHAPITRE I

**LOI DES GAZ PARFAITS ET LE PREMIER
PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

Définitions et notions devant être acquises : Loi de Mariotte - Premier principe de la thermodynamique - Travail (W) - Quantité de chaleur (Q) - Variation d'énergie interne (ΔU) - Variation d'enthalpie (ΔH) - Capacité thermique - Relation de Meyer – Détente - Compression – Réversible – Irréversible – Isotherme – Isochore – Isobare – Adiabatique – Sublimation – Condensation – Vaporisation – Liquéfaction – Fusion – Solidification - Enthalpie molaire standard de formation (Δh_f°) - Enthalpie standard d'une réaction (ΔH_r°) - Loi de Hess - Loi de Kirchhoff - Energie de liaison - Méthode de cycle.

A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits :

Exercice I. A. 1.

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée :

1. en L. atm.mol⁻¹. K⁻¹
2. en J. mol⁻¹. K⁻¹
3. en L. mm de Hg.mol⁻¹. K⁻¹
4. en cal. mol⁻¹.K⁻¹

Exercice I. A. 2.

On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm³ à la pression de 730 mm de Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

Exercice I. A. 3.

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H₂; 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°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

Exercice I. A. 4.

L'air ordinaire est un mélange gazeux qui contient des impuretés variables selon le lieu de prélèvement. On peut ainsi citer comme constituants toujours présents :

N_2 (78%) ; O_2 (21%) ; Ar (0,94%) ; CO_2 (0,03%) ; H_2 (0,01%)

Ne (0,0012%) et He (0,0004%)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages volumiques approximatifs dans l'air sec (sans vapeur d'eau). La proportion de vapeur d'eau est très variable (ordre de grandeur de 1%).

Calculer les masses de O_2 et de CO_2 contenues dans un litre d'air sec à 300K sous une atmosphère, d'après les pourcentages indiqués ci-dessus et en supposant que les gaz sont parfaits.

Exercice I. A. 5.

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

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

Exercice I. A. 6.

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

- a) de façon réversible.
- b) de façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue

- c) de façon réversible.
- d) de façon irréversible.

Exercice I. A. 7.

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Dans chacun des cas suivants :

1. détente isotherme et réversible
2. détente isotherme et irréversible
3. détente adiabatique et réversible
4. détente adiabatique et irréversible

Calculer :

- a) la température finale du gaz
- b) la variation de l'énergie interne du gaz
- c) le travail effectué par le gaz
- d) la quantité de chaleur mise en jeu
- e) la variation d'enthalpie du gaz

On donne : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$

Remarque : Pour les cas des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles (cas 3 et 4), on établira les relations servant aux calculs.

B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs :

Exercice I. B. 1.

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p (\text{I}_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) :

$$\Delta h^\circ_{\text{vaporisation}, 475\text{K}} = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion}, 387\text{K}} = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. B. 2.

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad V (\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 19,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad V (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$$\Delta H_{\text{fusion, 273K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 80 \text{ cal.g}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vaporisation, 373K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 539 \text{ cal.g}^{-1}$$

Exercice I. B. 3.

Une mole de $\text{N}_2(\text{g})$, considérée comme un gaz parfait est portée de 20°C à 100°C .

- Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :
 - lorsque la transformation est isochore
 - lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 33 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice I. B. 4.

Calculer la température finale de l'eau liquide lorsqu'on mélange de façon adiabatique une mole de glace à -15°C avec quatre moles d'eau à 25°C .

On donne : L'enthalpie de fusion de glace :

$$\Delta h_{\text{fusion, 273K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6,056 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Les capacités thermiques molaires :

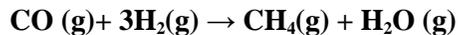
$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{glace}) = 37,62 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 75,24 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques :

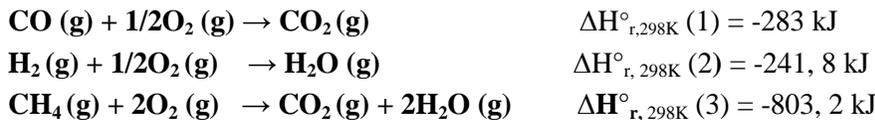
Exercice I. C. 1.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_{\text{r, 298K}}^{\circ}$ de la réaction suivante :



- a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U_{\text{r, 298K}}^{\circ}$ de la même réaction.
- b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

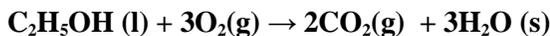
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H_{\text{r, 298K}}^{\circ}$ de CO , de H_2 et de CH_4 :



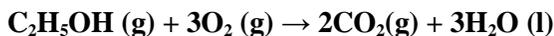
Exercice I. C. 2.

Calculer la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante dans les deux cas suivants :

a) à la température de 0°C :

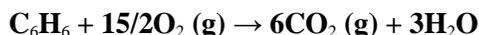


b) à la température de 25°C :



Exercice I. C. 3.

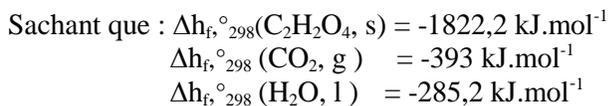
Nous avons trouvé pour la réaction suivante, à la température de 18°C et à la pression atmosphérique, une différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction ($\Delta H - \Delta U$) de -0,9 kcal.



Le benzène et l'eau ont-ils été pris à l'état gazeux ou liquide ?

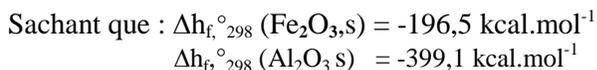
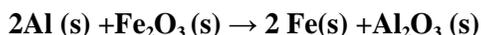
Exercice I. C. 4.

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H_{r,298\text{K}}^\circ$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.



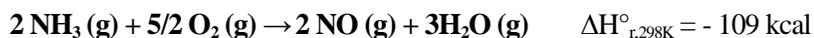
Exercice I. C. 5.

Calculer l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 25°C.



Exercice I. C. 6.

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



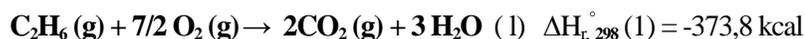
Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3 (\text{g})$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO} (\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$.

On donne :

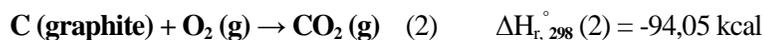
$$\Delta h_{f,298\text{K}}^\circ (\text{NO},\text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ et } \Delta h_{f,298\text{K}}^\circ (\text{H}_2\text{O},\text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 7.

Considérant la combustion de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ à 25°C et sous une atmosphère :



Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du dioxyde de carbone et de l'eau liquide :

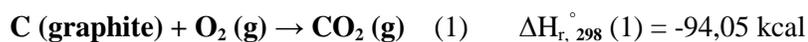


En déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$

Exercice I. C. 8.

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

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4,\text{g})$.
- Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K , en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

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

$$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

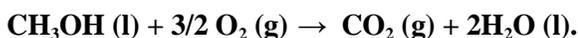
$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Exercice I. C. 9.

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et de $\text{CO}_2(\text{g})$.

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C.
3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{vap}, 337,5}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

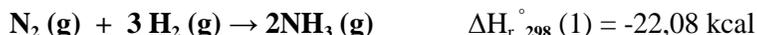
$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Exercice I. C. 10.

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,8 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont :

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{NH}_3, \text{g}) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

Exercice I. C. 11.

Détermination approchée d'une température de flamme.

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.

On donne les enthalpies molaires standards de formation.

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -94,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}, \text{g}) = -26,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On donne également les chaleurs molaires à pression constante en $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,5 + 10^{-3} T$$

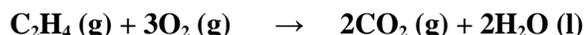
On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

On prend pour réaction de combustion la réaction suivante :



Exercice I. C. 12.

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 $C(s) \rightarrow C(g)$

$$\Delta h_{\text{sub}}^{\circ}(C, s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta h_{f,298}^{\circ}(CO_2, g) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et}$$

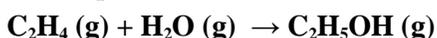
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(H_2O, l) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

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

Liaison	H-H	C-H	C-C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3

Exercice I. C. 13.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- a) à partir des enthalpies molaires standards de formation.
- b) à partir des énergies de liaisons.
- c) donner une explication aux résultats trouvés.

On donne : $\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_4, g) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

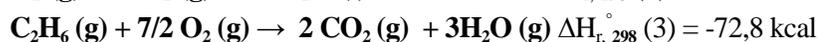
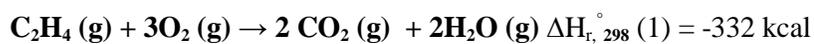
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_5OH, g) = -275,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(H_2O, g) = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

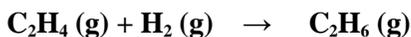
Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8

Exercice I. C. 14.

On donne dans les conditions standards les réactions de combustion suivantes :



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H_{r,298}^{\circ}(4)$ de la réaction suivante :



2. Calculer la chaleur de la formation de C_2H_6 (g).

On donne : $\Delta h_{f,298}^\circ (C_2H_4, g) = 8,04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. En utilisant le cycle de Hess, déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C

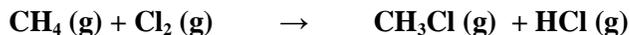
On donne : $\Delta h_{\text{sublimation}}^\circ (C,s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-H) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (C-H) = -99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 15.

Soit la réaction suivante à 298K



1. Calculer son enthalpie standard de réaction $\Delta H_{r,298}^\circ$

2. Calculer l'énergie de la liaison C-H à 298 K

3. Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone à 298K.

On donne :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (CH_4, g) = -17,9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (CH_3Cl, g) = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (HCl, g) = -22 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (Cl-Cl) = -58 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (C-Cl) = -78 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-Cl) = -103 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-H) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercices corrigés

du premier principe de la thermodynamique

A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits :

Exercice I. A. 1.

D'après la loi du gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1\text{atm}$, $T = 273\text{K}$), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres.

$$PV = nRT \text{ avec } n = 1\text{mol}, T = 273\text{K}, \\ P = 1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg et } V = 22,4 \text{ L}$$

1. Constante R en $\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1\text{atm} \cdot 22,4\text{L}}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}} \\ R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

2. Constante R en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec $1\text{joule} = 1\text{Pa.m}^3$

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,410^{-3} \text{ m}^3}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

3. Constante R en $\text{L.mm de Hg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{760\text{mmHg} \cdot 22,4\text{L}}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}} \\ R = 62,36 \text{ L.mmHg mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

4. Avec $1\text{cal} = 4,18 \text{ J} \Rightarrow R = 8,31 / 4,18 \quad R = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice I. A. 2.

La masse molaire du composé gazeux est : $M_i = m_i / n_i$

m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles

Soit

$$n_i = \frac{RT}{PV} \quad M_i = m_i / n_i$$
$$M = \frac{mRT}{PV} \quad M = \frac{0,896.62,36.(273 + 28)}{730.0,524}$$
$$M = 43,97 \text{ g/mol.}$$

Le composé a pour formule chimique N_xO_y avec $M = 14.x + 16.y$
x et y étant des entiers, le couple qui convient est $x = 2$ et $y = 1 \Rightarrow$
La formule chimique est N_2O

Exercice I. A. 3.

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles
avec $n_i = m_i / M_i$

1. Nombre de moles de H_2	$n_{H_2} = 0,2/2 = 0,1 \text{ mol.}$
Nombre de moles de N_2	$n_{N_2} = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mol}$
Nombre de moles de NH_3	$n_{NH_3} = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol}$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i ; \quad \sum_i n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$
$$\sum_i n_i = 0,1375 \text{ mol.} \quad \sum_i \chi_i = 1$$

(χ_i = fraction molaire de chaque gaz et $\sum_i n_i$ = nombre de moles total)

Fraction molaire de H_2 est : $\chi_{H_2} = n_{H_2} / \sum_i n_i$
 $\chi_{H_2} = 0,1 / 0,1375$
 $\chi_{H_2} = 0,727$

Fraction molaire de N_2 est : $\chi_{N_2} = n_{N_2} / \sum_i n_i$
 $\chi_{N_2} = 0,0075 / 0,1375$
 $\chi_{N_2} = 0,055$

Fraction molaire de NH_3 est : $\chi_{NH_3} = n_{NH_3} / \sum_i n_i$
 $\chi_{NH_3} = 0,03 / 0,1375$
 $\chi_{NH_3} = 0,218$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i est :
 $P_i = \chi_i P_T ;$
Avec $P_T = \sum_i P_i = 1 \text{ atm.}$

La pression partielle de H_2 est : $P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T$
 $P_{H_2} = 0,727 \text{ atm}$

La pression partielle de N_2 est : $P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P_T$
 $P_{N_2} = 0,055 \text{ atm.}$

La pression partielle de NH_3 est : $P_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot P_T$
 $P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm.}$

3. En supposant que le mélange est un gaz parfait on a : $PV = \sum_i n_i RT$

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{P} \quad V = 3,38 \text{ litres.}$$

Exercice I. A. 4.

Calculons le nombre de moles de O_2 et de CO_2 contenu dans un litre d'air.

En général, le pourcentage volumique d'un gaz à pression et à température constantes est égal au pourcentage molaire :

$$PV_i = n_i RT, \quad PV_t = n_t RT \quad \Rightarrow V_i / V_t = n_i / n_t$$
$$\Rightarrow (V_i / V_t) \cdot 100 = (n_i / n_t) \cdot 100$$

$$n(O_2) = \left(\frac{V_i}{V_t}\right) \cdot n_t = \left(\frac{V_i}{V_t}\right) \frac{P_t V_t}{RT}$$

$$n(O_2) = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot n_t = \left(\frac{21}{100}\right) \frac{1.1}{0,082 \cdot 300} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(O_2) = n(O_2) \cdot M(O_2)$$

$$m(O_2) = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,27 \text{ g}$$

$$m(O_2) = 0,27 \text{ g}$$

$$m(CO_2) = \left(\frac{0,03}{100}\right) \frac{1.1}{0,082 \cdot 300} \cdot 44 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$m(CO_2) = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Dans un litre d'air il y a 0,27 g d'oxygène et $5,4 \cdot 10^{-4}$ g de dioxyde de carbone

Exercice I. A. 5.

On suppose que le mélange est un gaz parfait :

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

1. $n_t = n_{N_2} + n_{CH_4}$

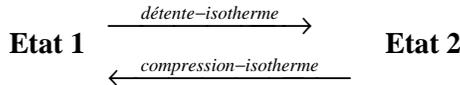
Dans une masse de 80g du mélange, nous avons 31,14% en poids d'azote ce qui correspond à 24,912 g de N₂ et (80- 24,912)g de CH₄.

Avec n_{N₂} = 0,88mol et n_{CH₄} = 3,44mol => P_t = 151,049 atm.

$$2. P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot P_t}{n_t}$$

P_{N₂} = 31 atm. ; P_{CH₄} = 120,06 atm.

Exercice I. A. 6.



V₁ = 2 litres

V₂ = 10 litres

T₁ = 298K

T₂ = T₁ = 298K

P₁ = 5atm.

P₂ = ? atm.

à T = constante, nous avons : P₁ V₁ = P₂ V₂ = nRT₁

=> P₂ = P₁ V₁ / V₂ = 1 atm. => P₂ = 1 atm.

a) Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme :

P_{ext} = P_{gaz} à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = (-5 \cdot 1,013 \cdot 10^5) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 10/2 = -1630,4J$$

P en Pascal et V en m³ => P.V en Joules

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -1630,4J$$

b) Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme :

P_{ext} = P_{final} = Constante (transformation rapide)

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV = -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$P_{ext} = P_{final} = P_2 = \text{Cte}$$

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -1.1013 \cdot 10^5 \cdot (10 - 2) \cdot 10^{-3} = -810,4 \text{ J}$$

Remarque : On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irréversible.

c) Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme :

$$P_{ext} = P_{gaz} \text{ à chaque instant (transformation très lente)}$$

$$W_{rev}(2 \rightarrow 1) = -\int_2^1 P_{ext} dV = -\int_2^1 P_{gaz} dV = -\int_2^1 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev}(2 \rightarrow 1) = 1630,4 \text{ J}$$

d) Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme :

$$P_{ext} = P_{final} \text{ transformation rapide} = \text{Cte}$$

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -\int_2^1 P_{ext} dV = -\int_2^1 P_{gaz} dV = -\int_2^1 P_{final} dV = -P_{final} \int_2^1 dV = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{irrev}(2 \rightarrow 1) = 4052 \text{ J}$$

La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Exercice I. A. 7.

1. Détente isotherme et réversible :

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K} \quad \text{transformation isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \quad \text{transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme :

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev} = -\int_1^2 P_1 dV = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$W_{rev} = 8,31 \cdot 298 \ln 1/5$$

$$W_{rev} (1 \rightarrow 2) = -3985,6 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q (1 \rightarrow 2) = 3985,6 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Or } d(PV) = 0 \text{ (détente isotherme)} \quad \Rightarrow \Delta H = 0$$

2. Détente isotherme et irréversible

a) Température finale du gaz est :

$$T_2 = T_1 = 298\text{K (transformation isotherme)}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = 0 \text{ transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible:

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV$$

$$= -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -P_2 (RT/P_2 - RT/P_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -1981 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q = 1981 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

3. Détente adiabatique réversible

a) Température finale du gaz :

$$dU = C_v dT = \delta W + \delta Q \text{ car } \delta Q = 0$$

$$C_v dT = -PdV = -\frac{RT}{V} dV \text{ pour une mole}$$

$C_v dT = -(C_p - C_v) T dV/V$ car pour un gaz parfait $C_p - C_v = R$ et $\gamma = C_p/C_v$

$$dT/T = -((C_p - C_v)/C_v) dV/V = (1 - \gamma) dV/V$$

$$dT/T = (1 - \gamma) dV/V$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (PV/R)V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$PV^\gamma = R \text{ constante} \Rightarrow PV^\gamma = \text{constante.}$$

b) En remplaçant V par $\frac{RT}{P}$, dans l'expression PV^γ , nous obtenons :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{Soit } T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{1/\gamma}$$

Pour le gaz monoatomique, nous avons : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2 \Rightarrow \gamma = 5/3$

$$T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{0,4} = 156,5K$$

c) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 3/2(156,5 - 298).8,31 = -1764 \text{ J.mol}^{-1}$$

d) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique réversible est : $Q = 0$

e) Le travail mis en jeu pendant pour la détente adiabatique réversible est : $\Delta U = W$

$$W = -1764 \text{ J.mol}^{-1}$$

f) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = -2940 \text{ J.mol}^{-1}$$

4. Détente adiabatique irréversible

a) Température finale du gaz:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow C_v dT = -PdV$$

$$C_v (T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 R (T_2/P_2 - T_1/P_1)$$

$$\Rightarrow T_2 = 203K (T_{\text{irr}} > T_{\text{rev}})$$

b) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique irréversible est : $\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$

$$\Delta U = 3/2. 8,31 (203 - 298) = -1184 \text{ J.mol}^{-1}$$

c) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique irréversible est :

$$Q = 0$$

d) Travail mis en jeu pour la détente adiabatique réversible

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = W$$

$$W = - 1184 \text{ Jmol}^{-1}$$

e) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

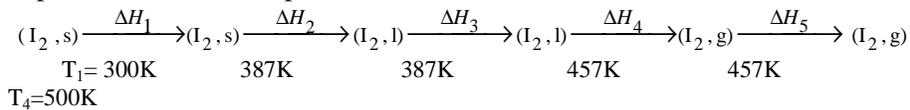
$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = - 1974 \text{ J.mol}^{-1}$$

B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs :

Exercice I. B. 1.

La variation d'enthalpie lorsque une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère.



L'enthalpie d'échauffement d'iode solide est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{300}^{387} n C_p (I_2, s) dT$$

$$\Delta H_1^\circ = 5,4 (387-300) = 469,8 \text{ kcal} = 0,4698 \text{ kcal}$$

L'enthalpie de fusion est : $\Delta H_2^\circ = n \Delta h_{\text{fusion}}^\circ (I_2, s)$

$$\Delta H_2^\circ = 3,74 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{387}^{457} n C_p (I_2, l) dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 19,5 (457 - 387) = 1,365 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie de vaporisation est : $\Delta H_4^\circ = n \Delta h_{\text{vaporisation}}^\circ (I_2, l)$

$$\Delta H_4^\circ = 6,10 \text{ kcal.}$$

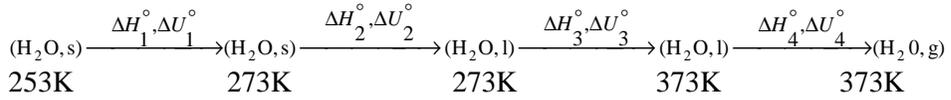
L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est : $\Delta H_5^\circ = \int_{457}^{500} n C_p (I_2, g) dT$

$$\Delta H_5^\circ = 9 (500-457) = 0,387 \text{ kcal.}$$

La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i$

$$\Delta H^\circ = 12,062 \text{ kcal.}$$

Exercice I. B. 2.



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H^\circ_1 = 10.0,5.(273-253) = 100\text{cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}$

$$\Delta H^\circ_2 = 10.80 = 800\text{cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} m C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dt$$

$$\Delta H^\circ_3 = 10.1. (373-273) = 1000\text{cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H^\circ_4 = m \Delta H^\circ_{\text{vap}}$

$$\Delta H^\circ_4 = 10.539 = 5390\text{cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i = 7290 \text{ cal.}$

a) $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta (PV) \Rightarrow \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta (PV)$

$$\begin{aligned}
 \Delta (PV) &= P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(\text{s})_{273} \\
 &- V(\text{s})_{253} = 0 \quad \Rightarrow \Delta H^\circ_1 = \Delta U^\circ_1 = 100 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

b) $\Delta U^\circ_2 = \Delta H^\circ_2 - P [V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273}]$

$$\begin{aligned}
 V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273} &= (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta U^\circ_2 &= 800 - [1,013 \cdot 10^5 (-1,6 \cdot 10^{-6})] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H^\circ_2 \\
 \Delta U^\circ_2 &\approx 800 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

c) $\Delta U^\circ_3 = \Delta H^\circ_3 = 1000 \text{ cal.}$

On néglige $\Delta (PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides)

$$d) \Delta U^\circ_4 = \Delta H^\circ_4 - P (V_g - V_1)$$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 373 = 16,99L$$

$$V_g - V_1 \approx V_g = 16,99 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$\Delta U^\circ_4 = \Delta H^\circ_4 - P V_g$$

$$\Delta U^\circ_4 = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3}) / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$

$$P V_g \text{ en calorie } \quad 1 \text{ cal.} = 4,18J$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau ΔU° est

$$\Delta U^\circ = \sum \Delta U^\circ_i = 6879 \text{ cal.}$$

Exercice I. B. 3.

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

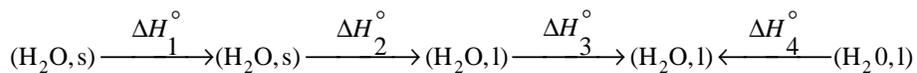
2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$Q_p = 2640 \text{ J}$$

Exercice I. B. 4.



258K

273K

273K

Te

298K

1mol

1mol

1mol

5mol

4mol

La transformation est adiabatique nous avons : $\sum Q_i = \sum \Delta H_i = 0$

a) L'enthalpie d'échauffement d'une mole de glace de $-15^{\circ}\text{C}(T_1)$ à $0^{\circ}\text{C}(T_2)$ est :

$$Q_1 = \Delta H_1^{\circ} = n_1 \int_{T_1}^{T_2} C_p(H_2O, s) dT$$

$$Q_1 = \Delta H_1^{\circ} = \int_{258}^{273} 37,62 dT$$

$$Q_1 = 564,3 \text{ J}$$

b) L'enthalpie de fusion de glace est :

$$\Delta H^{\circ}_2 = Q_2 = 6,0510^3 \text{ J.}$$

c) L'enthalpie d'échauffement d'une mole l'eau de T_2 à T_{eq} est :

$$Q_3 = \Delta H_3^{\circ} = n_1 \int_{T_2}^{T_{eq}} C_p(H_2O, l) dT$$

$$Q_3 = \Delta H_3^{\circ} = 1. \int_{273}^{T_{eq}} 75,24 dT$$

$$Q_3 = 75,24 (T_e - 273) \text{ J}$$

d) L'enthalpie de refroidissement d'une mole d'eau de 298K à la température d'équilibre

$$\Delta H^{\circ}_4 = Q_4 = 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

La transformation étant adiabatique, nous avons $Q = \sum \Delta H_i = 0$

$$\sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$\sum Q_i = 564,3 + 6,05 \cdot 10^3 + 75,24 (T_{eq} - 273) + 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

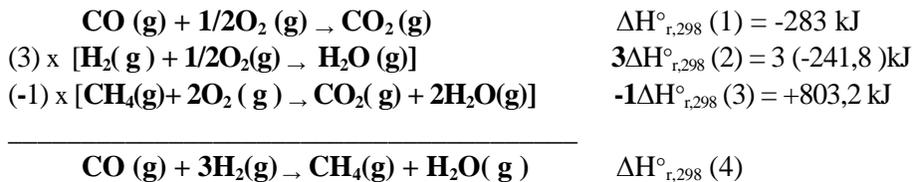
$$\Rightarrow T_{eq} = 275,4\text{K}$$

C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques :

Exercice I. C. 1.

L'enthalpie $\Delta H^{\circ}_{r,298}$ de la réaction :

Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = \Delta H^\circ_{r,298} (1) + 3\Delta H^\circ_{r,298} (2) - \Delta H^\circ_{r,298} (3)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -283 + 3 (-241,8) + 803,2 = -206,23 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -206,23 \text{ kJ}$$

a) L'énergie interne $\Delta H^\circ_{r,298}$ de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta U^\circ_{r,298} + RT \Delta n_g ;$$

Δn_g est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta U^\circ_{r,298} = -206,23 - (8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2) = -201,28 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ_{r,298} = -201,28 \text{ kJ}$$

b) La réaction est exothermique car $\Delta H^\circ_{r,298} (4) < 0$

Exercice I. C. 2.

La différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction est :

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

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

a) On suppose qu'à la température de 273K, l'eau est à l'état solide, donc $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$

$$\Delta n_g (273\text{K}) = -1$$

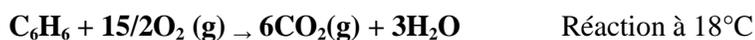
$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,31 \cdot 273 = -2268,63\text{J} = -2,268\text{kJ}$$

b) $\Delta n_g (298\text{K}) = 2 - 4 = -2$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = (-2) \cdot 8,31 \cdot 298 = -4952,76\text{J} = -4,952\text{kJ}$$

Les valeurs sont différentes pour la même réaction. C'est pourquoi il est toujours important de préciser l'état physique des corps des réactions chimiques.

Exercice I. C. 3.



$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g \cdot RT$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = \Delta n_g \cdot RT$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -0,9 \cdot 10^3 = \Delta n_g \cdot 2 \cdot 291$$

$$\Rightarrow \Delta n_g = -900/582 = -1,54$$

Si on prend l'eau et le benzène à l'état liquide, on aura : $\Delta n_g = -1,5$ moles

Le benzène et l'eau sont pris à l'état liquide.

Exercice I. C. 4.



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})$, on applique la loi de Hess

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

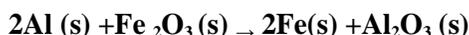
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta h_{f,298}^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) + \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 (-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ kJ}$$

Exercice I. C. 5.



L'enthalpie molaire standard de réduction de l'oxyde de fer est :

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

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}, \text{s}) + \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}, \text{s}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

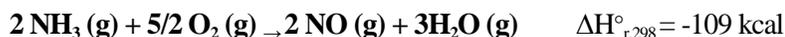
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}, \text{s}) = 0 \text{ et } \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}, \text{s}) = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -202,6 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 6.

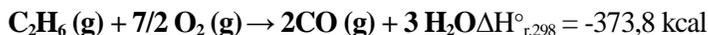


Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac (voir exercices précédents).

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NO} (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NH}_3 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NH}_3 (\text{g})) = -11 \text{ kcal/mol}$$

Exercice I. C. 7.



Appliquons la loi de Hess pour calculer la chaleur de formation de l'éthane à pression constante :

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

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - 7/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))$$

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

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 0$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2(-94,05) + 3(-68,3) - (-373,8) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 8.



a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

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

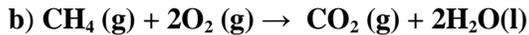
On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = \Delta H_{1}^\circ$ et $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = \Delta H_{2}^\circ$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))$$

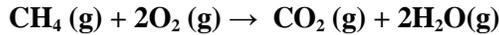
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

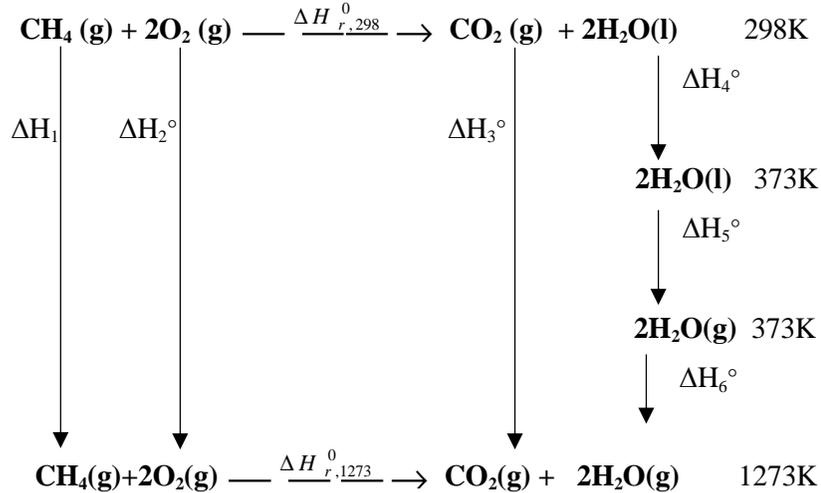
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{r,1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_{r,298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_3^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_4^\circ = \int_{298}^{373} 2[\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dT$$

$$\Delta H_4^\circ = 2,18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_5^\circ = 2\Delta h_v^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_6^\circ = \int_{373}^{1273} 2[C_p(\text{HO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_6^\circ = 2.9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h_{vap,373}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C_p' dT$$

Où $\Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$

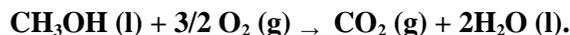
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p (\text{O}_2 (\text{g}))$$

$$\Delta C_p' = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p (\text{O}_2 (\text{g}))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 9.



$$\Delta H_{r,298}^\circ = -725,2 \text{ kJ car la chaleur est libérée } (\Delta H_{r,298}^\circ < 0)$$

$$1. \Delta H_{r,298K}^\circ = \sum_i \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{produits}) - \sum_j \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

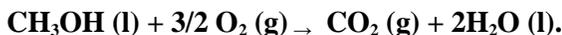
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\text{On trouve } \Delta H_{r,333}^\circ = -723,34 \text{ kJ}$$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.

3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

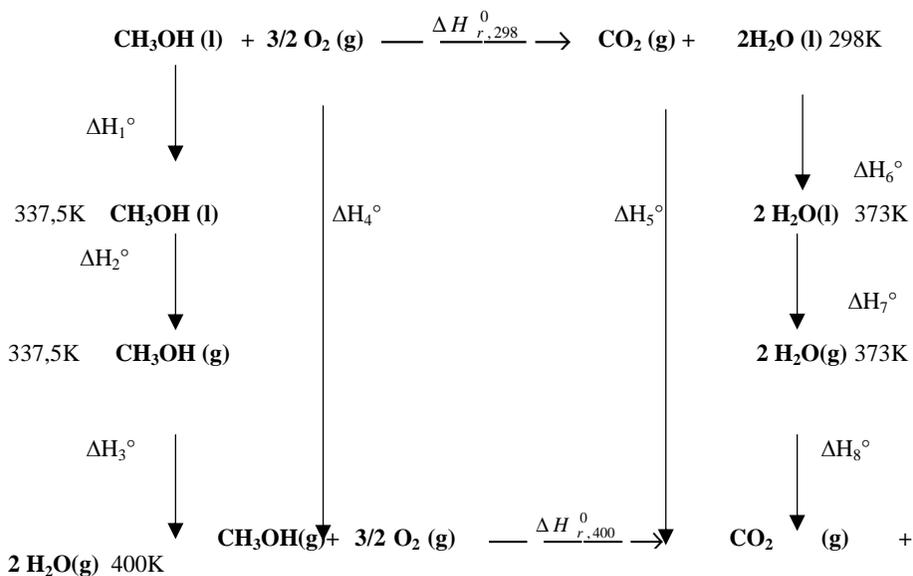
Connaissant $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$ de la réaction :



On calcul $\Delta H_{r,400K}^{\circ}$.

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.

On forme le cycle suivant :



$$\sum \Delta H_i \text{ (cycle)} = 0$$

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_{400\text{K}}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_6^{\circ} - \Delta H_7^{\circ} - \Delta H_8^{\circ} = 0$$

$$\Delta H_{r,400\text{K}}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta H_5^{\circ} + \Delta H_6^{\circ} + \Delta H_7^{\circ} + \Delta H_8^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH, l}) dT$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2\text{J}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = n \cdot \Delta h_{\text{vap},337,5}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH, l}) \quad \Delta H_2^{\circ} = 1,35,4 \cdot 10^3 = 35400\text{J}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) dT \quad \Delta H_3^{\circ} = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75\text{J}$$

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(O_2, g) dT \quad \Delta H_4^0 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{1273} C_p(CO_2, g) dT \quad \Delta H_5^0 = 36,4 (400-298) = 3712,8J$$

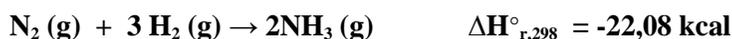
$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2 C_p(H_2O, l) dT \quad \Delta H_6^0 = 2.75,2 (373-298) = 11280J$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \Delta h_{\text{vap},373}^{\circ}(H_2O, l) \quad \Delta H_7^0 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2 C_p(H_2O, g) dT \quad \Delta H_8^0 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors $\Delta H_{r,400}^{\circ} = -667420,45J = -667,42kJ$

Exercice I. C. 10.



On applique la loi de **Kirchhoff**

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

On trouve $\Delta C_p = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T) dT$$

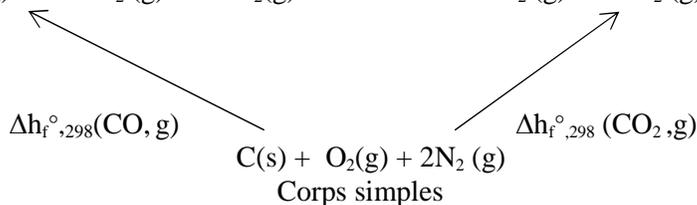
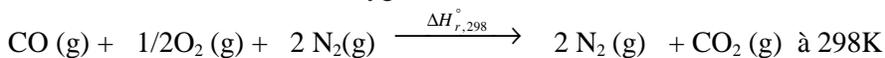
$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \cdot 10^{-3} T + 8,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 11.

Température de flamme de CO brûlant dans l'air

L'air est constitué de 1/5 d'oxygène et 4/5 d'azote



Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion on peut utiliser :

a) La loi de Hess

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ et } \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = 0$$

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

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g})$$

b) La méthode du cycle : $\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g}) + \Delta H_r^{\circ},_{298} - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) = 0$$

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g})$$

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = -94,05 + 26,4 = -67,65 \text{ kcal}$$

Toute la chaleur dégagée pendant la combustion totale sert à élever la température des produits.

Cette chaleur est donc absorbée par les produits. Dans ce cas l'enthalpie devient positive.

$$-\Delta H_{r,298}^{\circ} = \int_{298}^T [C_p(\text{CO}_2, \text{g}) + C_p(\text{N}_2, \text{g})] dT > 0$$

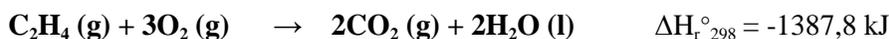
$$67650 = \int_{298}^T [7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T + 2,65 + 2,10 \cdot 10^{-3} T] dT$$

$$\int_{298}^T [20,3 + 6,7810^{-3} T] dT = 20,3(T - 298) + \frac{6,78 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2)}{2}$$

$$67650 = 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 20,3 \cdot T - 6350,445$$

$$\Rightarrow T = 2555 \text{K}$$

Exercice I. C. 12.



1. On applique la loi de Hess :

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ est :

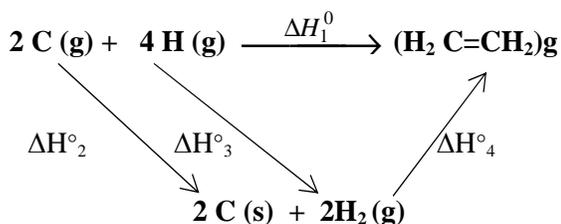
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_r^{\circ},_{298}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2(-392,9) + 2(-284,2) + 1387,8$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. L'énergie de liaison C=C dans C₂H₄ (g) :

On applique la méthode du cycle : $\sum \Delta H_i$ (cycle) = 0



Pour le cycle nous avons : $\Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} = 0$

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) + 4 \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H_2^{\circ} = -2 \Delta h_{\text{sub},298}^{\circ}(\text{C},\text{s})$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 2 \Delta h_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{H})$$

$$\Delta H_4^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g})$$

Nous trouvons : $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) = -611,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice I. C. 13.



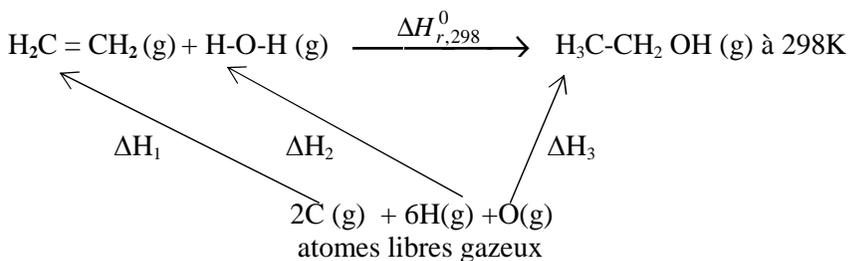
a) D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{g})$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

b) Tous les corps sont à l'état gazeux. Donc pour calculer l'enthalpie de réaction, on peut appliquer la loi de Hess en fonction des énergies de liaison ou la méthode du cycle.

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaisons des produits gazeux}) - \sum n_j \Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaisons des réactifs gazeux})$$



La méthode du cycle

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 4\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C=C)$$

$$\Delta H_1^{\circ} = [4(-413,8) - 611,8] = -2267 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2\Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2(-459,8) = -919,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 5\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-O) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-C) + \Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_3^{\circ} = -3105,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} = 79 \text{ kJ}$$

c) La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées. On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules.

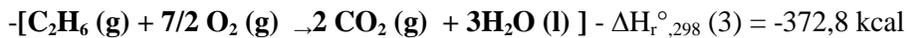
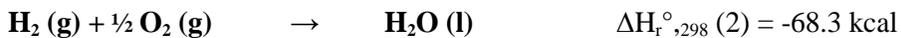
En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.

Exercice I. C. 14.

1) Pour calculer l'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ de la réaction on applique :

La méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.

$$P = 1 \text{ atm et } T = 298\text{K}$$



----- :



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (1) + \Delta H_{r,298}^{\circ} (2) - \Delta H_{r,298}^{\circ} (3)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -332,0 - 68,3 + 372,8 = -27,5 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -27,5 \text{ kcal}$$

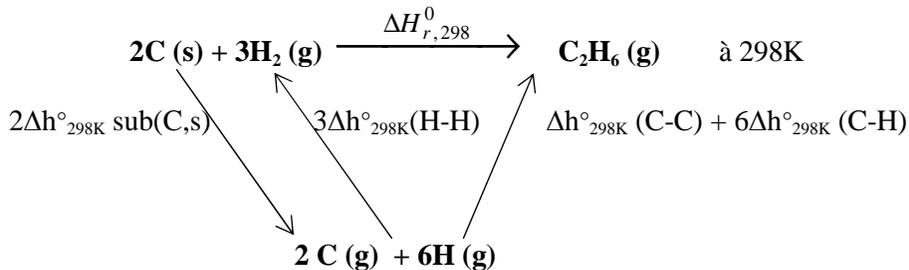
2) La chaleur de formation de C₂H₄ (g) est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (4) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

3) La chaleur de formation de la liaison C - C est :

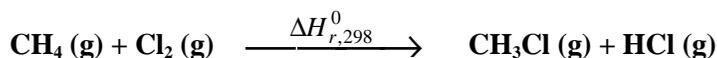


$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta h_{\text{sub},298}^{\circ} (\text{C,s}) - 3\Delta h_{298}^{\circ} (\text{H-H}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-C}) + 6\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-H})$$

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-C}) = -76,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 15. :



1) L'enthalpie de la réaction en utilisant la loi de Hess est :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{réactifs})$$

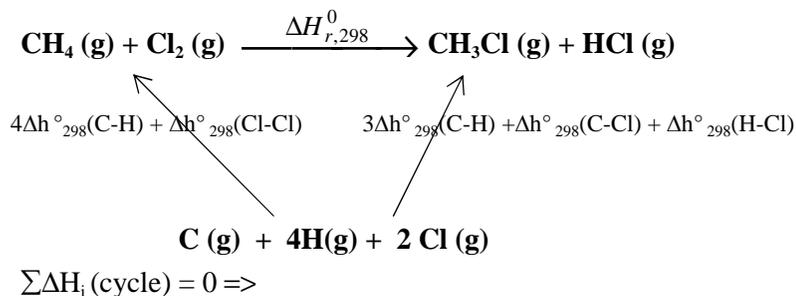
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{Cl,g}) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{HCl,g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_4,\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{Cl}_2,\text{g})$$

$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{Cl}_2,\text{g}) = 0$ car l'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = (-20) + (-22) - (-17,9)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -24,1 \text{ kcal.}$$

2. Pour calculer l'énergie de liaison C-H on peut appliquer la méthode du cycle ou la loi de Hess directement car tous les corps sont à l'état gazeux :

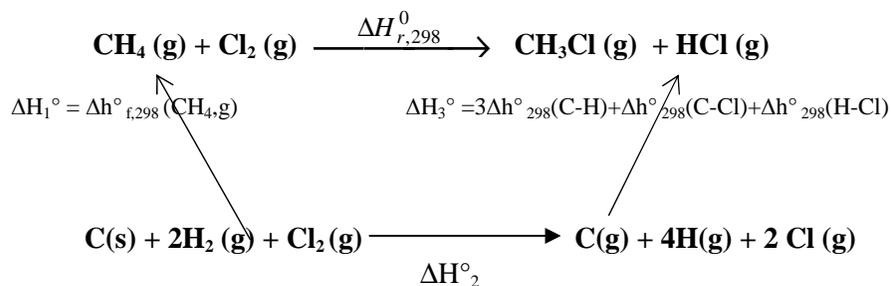


$$4\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_{r,298}^\circ - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) = 0$$

$$\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) = -\Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) = -99 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3. L'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone est :



$$\Delta H_2^\circ = \Delta h_{298\text{K}}^\circ \text{ sub}(\text{C},\text{s}) - 2\Delta h_{298\text{K}}^\circ(\text{H-H}) - \Delta h_{298\text{K}}^\circ(\text{Cl-Cl})$$

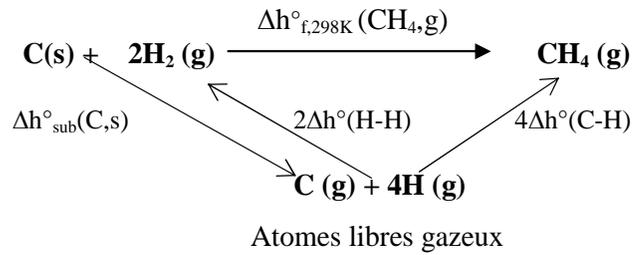
$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \quad \Delta H_1^\circ + \Delta H_{r,298}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ + \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4,\text{g}) - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl})$$

$$- \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C},\text{s}) + 2\Delta h_{298}^\circ(\text{H-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C},\text{s}) = 170 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Si nous avons l'enthalpie molaire standard de formation du méthane $\Delta h^\circ_{f,298}(\text{CH}_4, \text{g})$, nous pouvons écrire le cycle suivant :



$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) + 4\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{C-H}) - 2\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{H-H}) - \Delta h^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CH}_4, \text{g}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{H-H}) - 4\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{C-H}) + \Delta h^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2(-104) - 4(-99) + (-17,9)$$

$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 170 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

CHAPITRE II

**SECOND PRINCIPE DE LA
THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE**

Définitions et notions devant être acquises : Fonction d'entropie - Entropie du système $\Delta S_{\text{système}}^{\circ}$ - Entropie échangée $\Delta S_{\text{échangée}}^{\circ}$ - Entropie créée $\Delta S_{\text{créée}}^{\circ}$ - Entropie molaire standard de formation $\Delta S_{f,298K}^{\circ}$ - Entropie molaire standard absolue S_{298K}° - Entropie de réaction ΔS_r° - Enthalpie libre (relation de Gibbs) ΔG_r° .

A. Entropie

Exercice II. A. 1.

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

On donne $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice II. A. 2.

Dans un four préalablement chauffé à 900°C, on introduit une mole d'une substance solide prise à 25°C.

Sachant qu'entre 25°C et 900°C, cette substance reste solide et que sa chaleur molaire à pression constante est égale à $30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Calculer la variation d'entropie du solide.
2. Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
3. En déduire la variation d'entropie créée au cours du chauffage.

Exercice II. A. 3.

Un kilogramme de glace sorti du réfrigérateur à -5°C, est transporté dans une salle à 25°C. Il se met en équilibre.

Calculer l'entropie créée.

On donne : $\Delta H_{\text{fusion},273K}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 334 \text{ J.g}^{-1}$

Les chaleurs spécifiques massiques sont : $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice II. A. 4.

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à 25°C avec 36 g de glace à 0°C.

1. Calculer la température d'équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace :

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 5,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice II. A. 5.

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

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

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

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

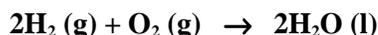
2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C, sachant que :

$$s^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = 31,21 \text{ u.e.}$$

$$s^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ u.e.}$$

(Unité d'entropie : u.e = cal.mol⁻¹.K⁻¹)

3. Calculer la variation d'entropie standard accompagnant la réaction suivante à 25°C :

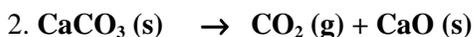
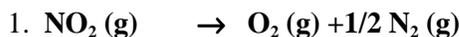


a) En utilisant les entropies molaires standards de formation $\Delta s^\circ_{f,298}$.

b) En utilisant les entropies molaires standards absolues s°_{298} .

Exercice II. A. 6.

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés NO₂ (g) et CaCO₃ (s) selon les schémas réactionnels suivants :



Comparer ces variations d'entropie et commenter.

On donne : $\Delta s_f^{\circ},_{298}(\text{NO}_2, \text{g}) = -14,35 \text{ u.e}$

$$s^{\circ}_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = 51,1 \text{ u.e.}$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{CaO}, \text{s}) = 9,5 \text{ u.e}$$

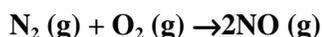
$$s^{\circ}_{298}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22,2 \text{ u.e.}$$

(Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

B. L'Enthalpie Libre

Exercice II. B. 1.

1. Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante :



Sachant que :

$$s^{\circ}_{298}(\text{NO}, \text{g}) = 50,34 \text{ u.e} ;$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ u.e.}$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ u.e} ;$$

$$\Delta h_f^{\circ},_{298}(\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

(Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Exercice II. B. 2.

L'oxyde de vanadium IV (V_2O_4) existe sous de variétés allotropiques notées α et β .

Le composé $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$ est stable au-dessus de 345K .

La chaleur spécifique molaire du composé $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$ est supérieure de $1,25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à celle du composé $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha)$ à toute température.

Calculer l'enthalpie libre molaire standard de la transformation (Δg°_{298}) :
 $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4(\beta)$

Sachant que pour cette transformation $\Delta h^{\circ}_{345} = 8610 \text{ J.mol}^{-1}$

Exercice II. B. 3.

Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se décompose selon la réaction :



- a) Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les

conditions standards ?

- b) A partir de quelle température devient-elle possible ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

On donne : les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires absolues à l'état standard :

	CaCO ₃ (s)	CaO (s)	CO ₂ (g)
Δh_f° (kJ. mol ⁻¹)	-1210,11	-393,14	-634,11
s°_{298} (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	92,80	213,60	39,71

Exercice II. B. 4.

Les deux formes allotropiques de CaCO₃(s) sont : la calcite et l'aragonite.

Dans les conditions standards, les entropies molaires absolues de la calcite et de l'aragonite sont respectivement : 92,80J.mol⁻¹ et 88,62 J.mol⁻¹.

Leurs enthalpies molaires standards de formation sont respectivement :

-1205,72kJ.mol⁻¹ et -1205,90kJ.mol⁻¹. La transition de la calcite à l'aragonite se fait avec diminution de volume de 2,75cm³.mol⁻¹.

1. Déterminer l'accroissement d'enthalpie libre pour la transition calcite → aragonite à 25°C sous une atmosphère.
2. Laquelle des deux formes est la plus stable dans ces conditions?
3. De combien faut-il accroître la pression, la température restant constante, pour que l'autre forme devienne stable ?

Exercice II. B. 5.

L'étain (Sn) existe sous deux formes allotropiques, l'étain blanc et l'étain gris. Quelle est la forme la plus stable à 25°C, sachant que l'entropie molaire standard absolue (s°_{298}) de l'étain blanc est égale à 26,33J.mol⁻¹.K⁻¹ et que celle de l'étain gris est égale à 25,75J.mol⁻¹.K⁻¹ et que la variation de l'enthalpie ΔH°_{298} due à la transformation d'étain blanc en étain gris est égale à 2,21 kJ. mol⁻¹.

Exercice II. B. 6.

On considère la réaction :



1. Dans quel sens cette réaction se produit-elle à 298K et sous une pression de 1atm ?
2. A quelle température ces trois composés coexistent à la pression atmosphérique ?

On suppose que les valeurs $\Delta h_{f,298}^0$ et s_{298}^0 ne varient pas avec la température.

On donne :

	$\Delta h_{f,298}^0$ (kcal.mol ⁻¹)	s_{298}^0 (cal.mol ⁻¹)
<u>CuBr₂(s)</u>	<u>-33,2</u>	<u>30,1</u>
<u>CuBr(s)</u>	<u>-25,1</u>	<u>21,9</u>
<u>Br₂(l) → Br₂(g)</u>	<u>7,34</u>	<u>58,64</u>

Exercices corrigés du second principe de la Thermodynamique

A. L'entropie

Exercice II. A. 1

1. ΔS système = ΔS échangée + ΔS créée

Quelque soit la transformation : $dS_{\text{syst}} = \frac{\delta Q}{T}$

- Pour une transformation réversible ΔS créée = 0

=> ΔS système = ΔS échangée

- Pour une transformation irréversible ΔS créée > 0

=> ΔS système > ΔS échangée

a) La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible

$$dS_{\text{syst}} = \frac{\delta Q_{\text{syst}}}{T} \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne $dU = n C_v dT = 0$ car $T = \text{constante}$ (transformation isotherme)

$$\delta Q = -\delta W = p dV$$

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT dV}{TV} = \frac{nR dV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = 2.2 \ln \frac{50}{30} = 2,04 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_1^2(\text{échangée}) = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = P_{\text{final}} \frac{\Delta V}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = 2.2 \cdot \frac{20}{50} = 1,6 \text{ cal.K}^{-1}$$

b) Entropie créée : ΔS créée = ΔS système - ΔS échangée

$$\Delta S_1^2 \text{ créée} = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal.K}^{-1}$$

$$2. dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = n \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{RTdV}{V} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = 2 \left(5 \ln \frac{290}{300} + 2 \ln \frac{50}{30} \right) = 1,70 \text{ cal.K}^{-1}$$

Exercice II. A. 2.

$$\Delta S(\text{système}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S \text{ système} = \Delta S \text{ échangée} + \Delta S \text{ créée}$$

$$1. \Delta S(\text{système}) = S_{1173}^0 - S_{298}^0 = \int_{298}^{1173} \frac{nC_p}{T} dT$$

$$\Delta S \text{ système} = 1.30 \cdot \ln(1173/298)$$

$$\Delta S \text{ système} = 41,11 \text{ JK}^{-1}$$

$$2. \Delta S(\text{échangée}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{four à } 900^\circ\text{C (source de chaleur)}$$

La transformation étant spontanée, nous avons :

$$\Delta S(\text{échangée}) = \frac{1}{T} \int_{298}^{1173} nC_p dT$$

$$\Delta S \text{ échangée} = 1.30 \cdot (1173 - 298) / 1173$$

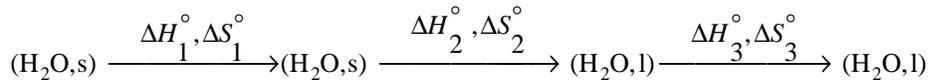
$$\Delta S \text{ échangée} = 22,38 \text{ JK}^{-1}$$

$$3. \Delta S \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$$

$$\Delta S \text{ créée} = 41,11 - 22,38$$

$$\Delta S \text{ créée} = 18,73 \text{ JK}^{-1}$$

Exercice II. A. 3.



268K

273K

273K

298K

Variation de l'entropie du système est:

$$\Delta S^\circ \text{ système} = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \Delta S^\circ_3$$

$$\Delta S_1 = m C_p (H_2O, s) \int_{268}^{273} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^\circ_1 = 1000 \cdot 9 \cdot \ln(273/268) = 166,36 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}(H_2O, s) / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S^\circ_2 = 1000 \cdot (334/273) = 1223,44 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = m C_p (H_2O, l) \int_{273}^{298} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^\circ_3 = 1000 \cdot 18 \cdot \ln(298/273) = 1577,20 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{ système} = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \Delta S^\circ_3$$

$$\Delta S^\circ \text{ système} = 166,36 + 1223,44 + 1577,20 = 2967 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{ échangée} = Q / T = \sum Q_i / T$$

T = constante = 298K (température de la salle : source de chaleur)

$$Q_1 = \Delta H^\circ_1 = m C_p (H_2O, s) \Delta T$$

$$Q_1 = 1000 \cdot 9 \cdot (273 - 268) = 45 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta H^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}, 273} (H_2O, s)$$

$$Q_2 = 1000 \cdot 334 = 334 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q_3 = \Delta H^\circ_3 = m C_p (H_2O, l) \Delta T$$

$$Q_3 = 1000 \cdot 18 \cdot (298 - 273) = 450 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$$

$$\sum Q_i = 829 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ \text{ échangée} = \sum Q_i / T = 829 \cdot 10^3 / 298 = 2782 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$$

$$\Delta S^\circ \text{ créée} = 2967 - 2782 = 185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

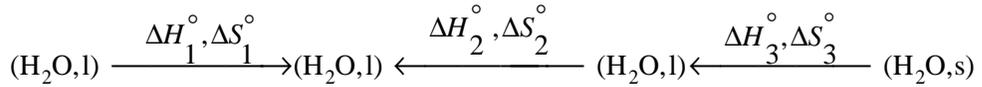
Exercice II. A. 4.

1. Calcul de la température d'équilibre T_{eq}

Le nombre de mole est $n_i = m_i/M_i$

On a $n_1 = 360/18 = 20$ moles d'eau à 25°C

$n_2 = 36\text{g}/18\text{g} = 2$ moles de glace à 0°C



20 moles

(20+2) moles

2 moles

2 moles

298K

à T_{eq}

à 273K

à 273K

La transformation se fait dans un milieu adiabatique à pression constante

A pression constante la quantité de chaleur dégagée est égale à la variation de l'enthalpie $\Rightarrow Q_i = (Q_p)_i = \Delta H_i^\circ$

Transformation adiabatique \Rightarrow

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow \sum \Delta H_i^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = 0$$

L'enthalpie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta H_1^\circ = n_1 C_p \Delta T$$

$$\Delta H_1^\circ = 20.75,24 (T_{eq} - 298) = 1504,8 (T_{eq} - 298) \text{ J}$$

L'enthalpie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta H_2^\circ = n_2 C_p \Delta T$$

$$\Delta H_2^\circ = 2.75,24 (T_{eq} - 273) = 150,48 T_{eq}$$

L'enthalpie de fusion du corps froid est :

$$\Delta H_3^\circ = n_2 \Delta h_{\text{fusion}}$$

$$\Delta H_3^\circ = 2.5,94.10^3 = 11880 \text{ J.}$$

A partir de $\sum \Delta H_i^\circ = 0$ on trouve $T_{eq} = 288,5 \text{ K} = 15,46^\circ\text{C}$

2. Calcul de la variation d'entropie de la transformation

$$\Delta S_{\text{sys}}^\circ = \sum S_i^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ$$

L'entropie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta S_1^0 = \int_{298}^{288,5} n_1 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_1^0 = 20,75,25 \cdot \ln \frac{288,5}{298}$$

$$\Delta S_{1}^{\circ} = -48,7 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta S_2^0 = \int_{273}^{288,5} n_2 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2^0 = 2,75,25 \cdot \ln \frac{288,5}{273}$$

$$\Delta S_2^{\circ} = 8,31 \text{ JK}^{-1}$$

L'entropie de fusion du corps froid est :

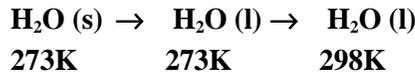
$$\Delta S_3^{\circ} = n_2 \Delta h^{\circ}_{\text{fusion}} / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S_3^{\circ} = 43,5 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{\text{sys}} = \sum \Delta S_i^{\circ} = 3,1 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice II. A. 5.

1. L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298K est $s^{\circ}_{298}(H_2O, l)$



$$s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = s^{\circ}_{273}(H_2O, s) + \Delta s^{\circ}_{273}(\text{fusion}) + \Delta s^{\circ}(\text{d'échauffement})$$

$$\Rightarrow s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = s^{\circ}_{273}(H_2O, s) + \frac{\Delta h^{\circ}_{273, \text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} n_2 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

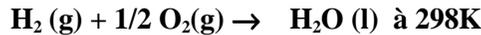
$$\Rightarrow s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = 10,28 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) dT$$

$$s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = 10,28 + (1440/273) + 11,2 \ln(298/273) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273)$$

$$s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = 16,71 \text{ u.e}$$

2. L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298K est :

$$\Delta S_{f, 298}^{\circ}(H_2O, l)$$



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l})$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) = s_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) - s_{298}^{\circ} (\text{H}_2,\text{g}) - 1/2 s_{298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 16,17 - 31,21 - 1/2 (49,00) = -39,00 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -39,00 \text{ u.e.}$$

3. a) Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards de formation :



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) - 2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2,\text{g}) - \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l})$$

$$\text{Car } \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2,\text{g}) = 0$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g}) = 0$$

$\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ sont des corps simples

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \cdot (-39) = -78 \text{ u.e.}$$

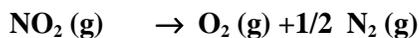
b) Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards absolues :

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = -2 s_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) - 2 s_{298}^{\circ} (\text{H}_2, \text{g}) - s_{298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \cdot (16,71) - 2 (31,21) - 49 = -78 \text{ u.e.}$$

Exercice II. A. 6.

1. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{NO}_2 (\text{g})$ à 298K.



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g}) - 1/2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{N}_2,\text{g}) - \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = - \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 14,35 \text{ u.e.}$$

2. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$:



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = s_{298}^{\circ} (\text{CaO},\text{s}) + s_{298}^{\circ} (\text{CO}_2, \text{g}) - s_{298}^{\circ} (\text{CaCO}_3,\text{s})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 38,4 \text{ u.e.}$$

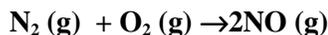
La variation d'entropie standard accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ est supérieure à celle accompagnant la réaction de

dissolution de NO_2 (g). Pour ces deux réactions les variations d'entropie sont positives car le désordre augmente avec la dissociation.

B. L'enthalpie libre

Exercice II. B. 1.

1. Enthalpie libre standard $\Delta G_{r,298}^\circ$ de la réaction :



$$\Delta G_{r,298}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ - T\Delta S_{r,298}^\circ$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{NO,g}) = 2 \cdot (21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2 s_{298}^\circ(\text{NO,g}) - s_{298}^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - s_{298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2 \cdot (50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ u.e.}$$

$$\rightarrow \Delta G_{r,298}^\circ = 43,2 - (298 \cdot 5,91 \cdot 10^{-3}) = 41,439 \text{ kcal}$$

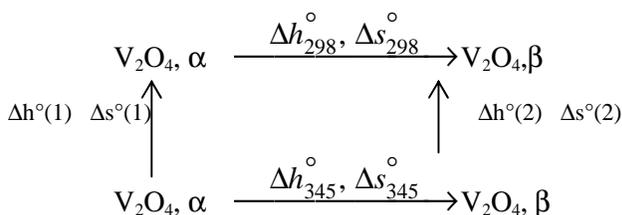
$$\Delta G_{r,298}^\circ = 41,439 \text{ kcal}$$

$\Delta G_{r,298}^\circ$ est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de NO (g))

Exercice II. B. 2.

L'enthalpie libre molaire standard Δg_{298}° de la transformation de l'oxyde de vanadium est :

$$\Delta g_{298}^\circ = \Delta h_{298}^\circ - T\Delta s_{298}^\circ$$



Calcul de l'enthalpie molaire standard de la transformation à 298K

$$\Delta h_{345}^\circ = \Delta h_1^\circ + \Delta h_{298}^\circ - \Delta h_2^\circ$$

$$\Delta h_{298}^\circ = \Delta h_{345}^\circ - \Delta h_1^\circ + \Delta h_2^\circ$$

$$\Delta h_{298}^\circ = \Delta h_{345}^\circ - \int_{298}^{345} \Delta C_p dT = \Delta h_{345}^\circ - \int_{298}^{345} [C_p(\beta) - C_p(\alpha)] dT$$

avec $\Delta C_p = 1,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta h_{298}^\circ = 8610 - 1,25(345-298)$$

$$\Delta h_{298}^\circ = 8551,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de l'entropie molaire standard Δs°_{298} de la transformation à 298K :

$$\Delta s^\circ_{298} = \Delta s^\circ_{345} - \int_{298}^{345} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta s^\circ_{345} - \int_{298}^{345} [C_p(\beta) - C_p(\alpha)] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta s^\circ_{298} = 24,81 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta g^\circ_{298} = \Delta h^\circ_{298} - T\Delta s^\circ_{298}$$

$$\Delta g^\circ_{298} = 1166,81 \text{ J.mol}^{-1}$$

Exercice II.B. 3.



Pour savoir si la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions standards, il faut calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta G^\circ_{r,298}$:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CaO,s}) + \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CO}_2,\text{g}) - \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CaCO}_3,\text{s})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -634,11 - 393,14 + 1210,11 = 182,86 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = s^\circ_{298}(\text{CaO,s}) + s^\circ_{298}(\text{CO}_2,\text{g}) - s^\circ_{298}(\text{CaCO}_3,\text{s})$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 213,60 + 39,71 - 92,80 = 160,51 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ_{r,298} = 135,00 \text{ kJ}$$

La décomposition CaCO_3 est impossible car l'enthalpie libre standard de la réaction est positive.

$\Delta G^\circ_{r,298} > 0$ à 25°C et sous une atmosphère.

b) Pour que la décomposition de CaCO_3 devienne possible, il faut que : $\Delta G \leq 0$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} = 0$$

$$\text{D'où } T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}}$$

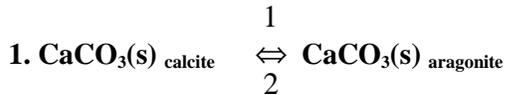
On trouve $T = 1139,24\text{K} = 866,24^\circ\text{C}$

\Rightarrow A pression atmosphérique, le composé CaCO_3 se décompose à partir de 866,24°C.

A noter qu'on a supposé que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_T \text{ et } \Delta S^\circ_{298} = \Delta S^\circ_T$$

Exercice II. B. 4.



Calculons l'enthalpie libre standard de la transformation ΔG°_{298} dans le sens 1 : calcite \rightarrow aragonite

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta h^\circ_{f, 298} (\text{aragonite}) - \Delta h^\circ_{f, 298} (\text{calcite})$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -0,180 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = s^\circ_{298} (\text{aragonite}) - s^\circ_{298} (\text{calcite})$$

$$\Delta S^\circ_{298} = -4,18 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = -180 - 298(-4,18) = 1065,64 \text{ J}$$

2. $\Delta G^\circ_{298} > 0$ dans le sens 1 donc l'équilibre se déplace dans le sens 2 (sens de la transformation aragonite \rightarrow calcite). C'est la calcite qui est stable à 25°C sous une atmosphère.

3. Pour que l'autre forme soit stable, il faudrait que ΔG_{298} soit inférieur ou égale à 0. Pour cela nous devons faire varier la pression en gardant la température constante.

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + d(PV) \quad \rightarrow dG = dU + d(PV) - TdS - SdT$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{et} \quad d(PV) = PdV + VdP$$

$$\rightarrow dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\delta W = -PdV \quad \text{et} \quad \delta Q = TdS$$

$$\rightarrow dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\rightarrow dG = VdP - SdT$$

$$T = \text{constante} \Rightarrow dG = VdP$$

$$d(\Delta G) = (\Delta V)dP \leq 0$$

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V \cdot \Delta P \rightarrow \Delta P = -\Delta G_1 / \Delta V \text{ car } \Delta G_2 = 0$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pascal.}$$

$$\text{Joule} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{m}^3$$

$$\Delta v = v_{\text{ar}} - v_{\text{cal}} = -2,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta P = -1065,64J / -2,7510^{-6} m^3 = (1065,64J \cdot 1,013 \cdot 10^5 / 2,75 \cdot 10^{-6})$$

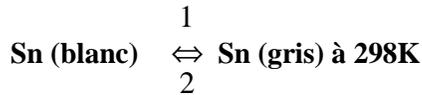
$$= 3925.4 \text{ atm.}$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 3925.4 \text{ atm.}$$

Pour que l'aragonite soit stable il faut accroître la pression de 3925.4 atm.

Exercice II. B. 5.

Dans les conditions standards de pression et de température on a l'équilibre suivant :



Pour connaître qu'elle est la forme la plus stable il faut calculer ΔG°_T de la transformation :

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

$$\Delta G^\circ_{298} = 2,21 - [298 (25,75 - 26,33) 10^{-3}] = 2,037 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ_{298} > 0 \text{ la transformation est impossible dans le sens 1}$$

$$\Rightarrow \text{A 298K, c'est l'étain blanc qui est le plus stable.}$$

Exercice II. B. 6.



a) Pour connaître le sens de la réaction à la température 298K et à la pression d'une atmosphère il faut calculer ΔG°_{298} :

$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CuBr,s}) + 1/2 \Delta h^\circ_{f,298}(\text{Br}_2,\text{g}) - \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CuBr}_2,\text{s})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -25,1 + 3,67 + 33,2 = 11,77 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = s^\circ_{298}(\text{CuBr,s}) + 1/2 s^\circ_{298}(\text{Br}_2,\text{g}) - s^\circ_{298}(\text{CuBr}_2,\text{s})$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 21,9 + 29,32 - 30,1 = 21,12 \text{ cal}$$

$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{r,298} = 11800 - 298 \cdot 21,1 = 5500 \text{ cal} = 5,47 \text{ kcal} > 0$$

La réaction de formation $\text{CuBr}_r(\text{s})$ est impossible.

Donc la réaction se déplace dans le sens de formation de $\text{CuBr}_2 (\text{s})$:



b) Les trois composés coexistent à l'équilibre lorsque :

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ} = 0$$

Comme l'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ et l'entropie $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ ne varient pas avec la température nous avons :

$$T = \Delta H_{r,298}^{\circ} / \Delta S_{r,298}^{\circ}$$

$$T = 11800/21,1 = 557,3 \text{ K} = 284,3^{\circ}\text{C}.$$

CHAPITRE III
LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Définitions et notions devant être acquises : Diagramme de phase d'un corps pur – Relation de Clapeyron – Loi d'action de masse (Guldberg et Waage)- Constantes d'équilibres K_p , K_c , K_χ –Loi de Le Chatelier – Relation de Van't Hoff – Equilibre homogène – Equilibre hétérogène – Variance – Règles de phases (Gibbs) - Coefficient de dissociation

A. Calcul des constantes d'équilibres

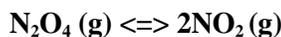
Exercice III. A. 1.

Soit la réaction $n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftharpoons m_1 B_1 + m_2 B_2$

Quelles sont les constantes K_p , K_c , et K_χ de cet équilibre. En déduire les réactions liant K_p , K_c , et K_χ .

Exercice III. A. 2.

On introduit 1,15 g du composé N_2O_4 à l'état solide dans un récipient initialement vide, de capacité d'un litre et de température $25^\circ C$. N_2O_4 se vaporise totalement et se dissocie en partie selon la réaction :



Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale se fixe à 0,4 atm.

Calculer :

1. Le degré de dissociation α et en déduire le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre.
2. La constante K_p de l'équilibre avec les pressions exprimées en atmosphère.
3. L'enthalpie libre molaire standard de formation de $N_2O_4 (g)$ à $25^\circ C$, sachant que :

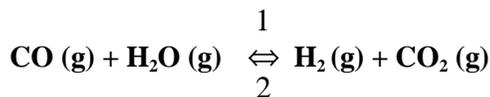
$$\Delta g_{f,298}^0(NO_2, g) = 52,3 kJ.mol^{-1}$$

Les gaz seront considérés comme parfaits.

On donne : $R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$, $M(N) = 14g.mol^{-1}$, $M(O) = 16g.mol^{-1}$

Exercice III. A. 3.

Lorsqu'on envoie dans un four à la température de $900^\circ C$, 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 :



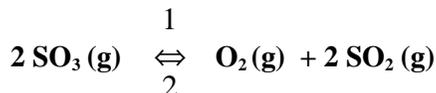
1. Donner les variations d'enthalpie ($\Delta H_{r, 298}^\circ$) et d'entropie ($\Delta S_{r, 298}^\circ$) standards de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre K_p à 900°C
3. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900°C de 20 moles de CO, 15 moles de CO₂ et 25 moles H₂.
4. Calculer la température d'inversion de l'équilibre pour favoriser la formation de l'eau.

On donne :

	CO (g)	H ₂ O (g)	H ₂ (g)	CO ₂ (g)
$s_{298}^\circ (J.mol^{-1}.K^{-1})$	197,7	188,7	130,6	213,4
$\Delta h_{f,298}^\circ (kJ.mol^{-1})$	-110,4	-241,6	0	-393,1

Exercice III. A. 4.

Soit l'équilibre suivant :

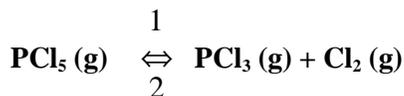


La constante K_p relative à cet équilibre est égale à $3,14 \cdot 10^{-4}$ à la température de 900K et $3,52 \cdot 10^{-3}$ à 1000K

1. Calculer la variance du système.
2. En déduire, dans ce domaine de température, si la réaction est exothermique ou endothermique.
3. Quelle est la variation d'enthalpie ΔH_T° de cette réaction, en supposant qu'elle reste constante dans le domaine de température considéré ?

Exercice III. A. 5.

On introduit une mole de PCl₅ 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 PCl_5 (g) initialement introduit s'est dissociée, calculer :
 - a) La pression totale du mélange.
 - b) La constante K_p à 200°C .
3. Calculer K_p à 320°C sachant que l'enthalpie molaire de dissociation de PCl_5 (g), qu'on suppose constante entre 200 et 320°C , est de $28,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. Le mélange étant ramené à 200°C , calculer sa composition lorsqu'on réduit le volume à 30 litres.
5. Montrer que la loi de Le Chatelier est vérifiée lorsque l'équilibre subit :
 - a) Une variation de température.
 - b) Une variation de volume.

B. Lois qualitatives d'équilibres

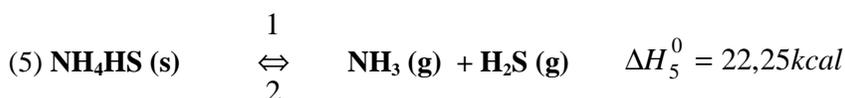
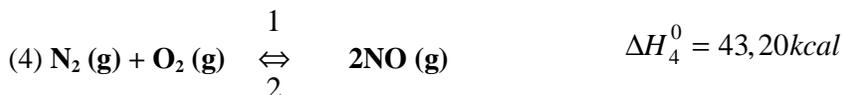
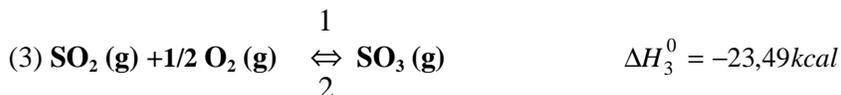
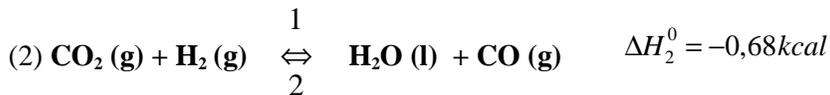
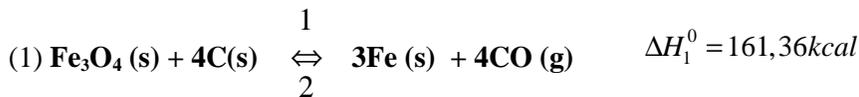
Exercice III. B. 1.

Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression.

Prévoir, sur les équilibres suivants :

a) L'effet d'une élévation de température.

b) L'effet d'une élévation de pression.

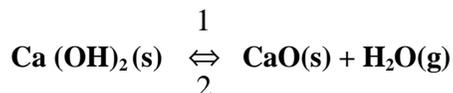


Exercice III. B. 2.

Déplacement d'un équilibre avec modifications de la quantité des constituants.

Chaque constituant est seul dans sa phase.

On considère le système en équilibre suivant à la température T dans un récipient clos de volume V :



Que se passe-t-il si, en maintenant la température T constante:

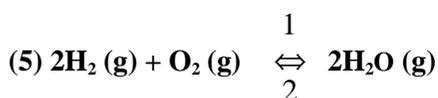
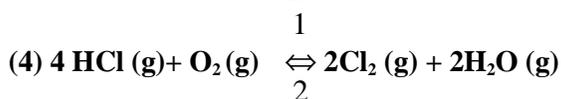
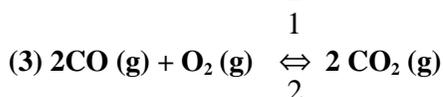
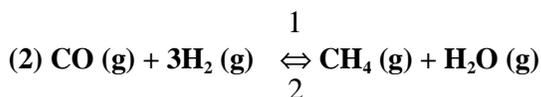
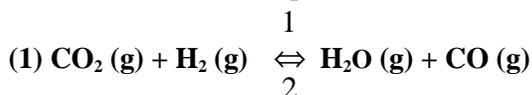
1. On ajoute une mole d'hydroxyde de calcium Ca (OH)₂.
2. On retire le 1/3 de la quantité de l'oxyde de calcium CaO présent dans l'équilibre précédent.
3. On ajoute une mole de vapeur d'eau, en supposant que l'oxyde de calcium est en excès.

Dans (1) et (2), on considère que la variation des quantités d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de calcium ne modifie pas le volume de la phase gazeuse.

Exercice III-B-3.

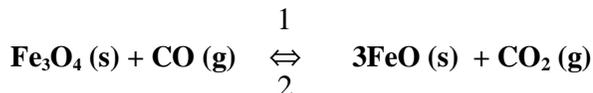
Plusieurs constituants sont présents dans une même phase.

a) On considère les équilibres suivants :



Dans quel sens se déplace chacun de ces équilibres si en maintenant constant le volume total (équilibre 1), on augmente la concentration du méthane (équilibre 2), d'oxyde de carbone (équilibre 3), on diminue celle du chlore (équilibre 4) et celle d'oxygène (équilibre 5)

b) On réalise en vase clos l'équilibre suivant :

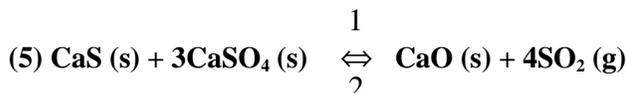
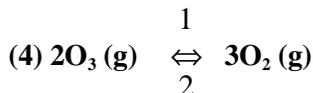
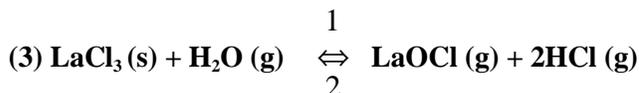
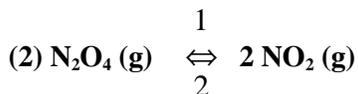
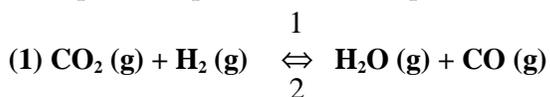


Nommer les constituants dont les variations de concentration entraîneront un déplacement d'équilibre.

Exercice III. B. 4.

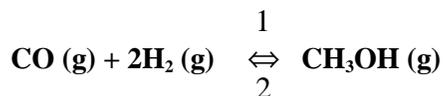
Application de la loi d'action des masses

Donner l'expression de la constante d'équilibre en faisant usage des pressions partielles pour chacun des équilibres suivants :



Exercice III. B. 5.

On considère l'équilibre de synthèse et de dissociation du méthanol :



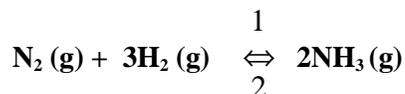
χ_{CO} , χ_{H_2} et $\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ sont les fractions molaires des trois gaz à l'équilibre.

1. Trouver la relation entre K_χ et K_p .
2. Préciser de quel facteur physique dépend K_χ
3. Généraliser la relation trouvée en (1) en l'écrivant pour un équilibre quelconque.

En déduire le cas où la constante K_χ est uniquement fonction de la température.

Exercice III. B. 6.

Dans une enceinte de volume constant, on réalise la synthèse de l'ammoniac suivant la réaction:



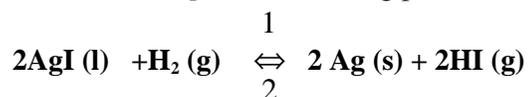
On introduit, à la température T , un nombre de moles a d'azote et un nombre de moles b d'hydrogène. Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est P atm. et x le nombre de moles d'azote qui ont été consommées.

Trouver :

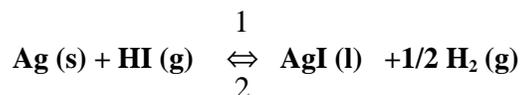
1. L'expression de la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre en fonction de a , b , x et P .
2. L'expression de K_p à la température T pour $a = 1$ et $b = 3$

Exercice III. B. 7.

A 1115K la constante $K_p = 0,168$ mm Hg pour la réaction suivante :



1. Exprimer K_p .
2. Calculer la valeur de la constante K_c de cet équilibre à cette température.
3. Déterminer K'_p et K'_c lorsque l'équilibre est écrit de la façon suivante :

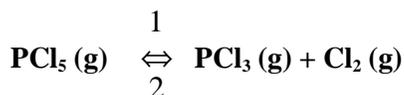


Exercice III. B. 8.

Influence d'un diluant inerte

On réalise successivement les trois expériences suivantes :

1. Dans un récipient vide d'air, indilatable et de volume V , on introduit une mole de pentachlorure de phosphore PCl_5 . On porte ce récipient dans un four à 525K. L'équilibre suivant s'établit :



La constante K_p à cette température est de 1,85atm et la pression mesurée est égale à 2 atmosphères.

2. Dans une seconde expérience on introduit dans le même récipient une mole de pentachlorure de phosphore PCl_5 et une mole d'argon. On porte à nouveau le récipient à 525K et on laisse s'établir l'équilibre de dissociation.
3. Enfin l'équilibre obtenu en (b) étant atteint, on maintient la température constante et on augmente le volume du récipient de façon à ramener la pression à 2 atmosphères.

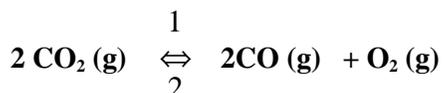
Calculer, dans les trois cas, le nombre de moles de trichlorure de phosphore et de chlore formé à 525K.

Préciser l'influence du gaz inerte sur l'équilibre de dissociation de PCl_5 .

Exercice III. B. 9.

Coefficient de dissociation

Calculer à 2500K, le coefficient de dissociation du gaz carbonique d'après l'équilibre :



Sachant qu'à cette température et sous la pression atmosphérique, un litre du mélange gazeux pèse 0,2 g.

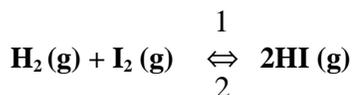
On néglige la dissociation de dioxygène en molécules monoatomiques (les gaz sont supposés parfaits).

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice III. B. 10.

Dans un récipient indilatable d'un volume de quatre litres où l'on a préalablement fait le vide, on introduit une certaine quantité de dihydrogène de sorte que la pression de ce gaz dans le récipient, porté à 800K, soit de 0,82 atmosphère.

On introduit ensuite 0,2 moles d'iodure d'hydrogène HI, l'équilibre s'établit :



On sait qu'à 800K la constante K_p de cet équilibre est 37,2.

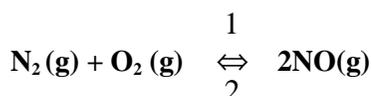
On demande de calculer :

1. La pression totale avant l'équilibre.
2. Le coefficient de dissociation de HI.
3. Les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ;

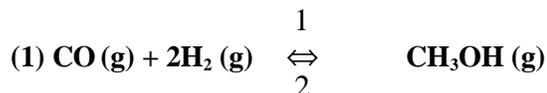
Exercice III. B. 11.

Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température

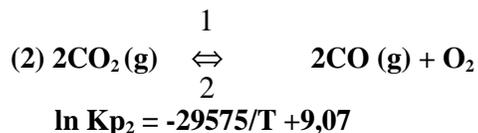
1. La constante K_p a pour valeur $6,84 \cdot 10^{-9}$ à 1000K et $3,61 \cdot 10^{-4}$ à 2000K, pour l'équilibre suivant :



- a) Calculer la variation d'enthalpie de cette réaction en supposant que cette valeur est constante dans le domaine de température considérée.
 - b) Calculer la variation d'enthalpie de dissociation d'une mole de monoxyde d'azote en supposant que cette valeur est constante dans le domaine de température considérée.
2. Pour chacun des équilibres suivants, on donne la variation de la constante K_p en fonction de la température absolue T.



$$\ln K_{p1} = 4790/T - 11,63$$

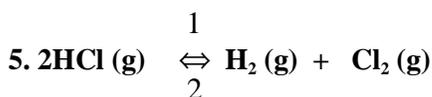
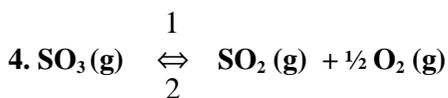
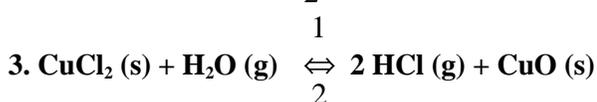
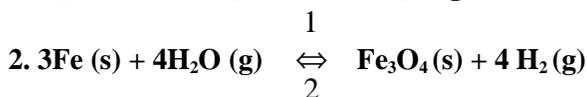


- a) Calculer pour chacun de ces équilibres, la variation d'enthalpie de la réaction dans le sens 1 en supposant ΔH° constant dans le domaine de température compris entre T_1 et T_2 .
- b) Peut-on préciser sans faire aucun calcul, si les réactions considérées dans le sens 1 sont exothermique ou endothermique ?

Exercice III. B. 12.

Application de la règle des phases

Indiquer l'ordre et la variance des systèmes suivants à l'équilibre. Expliquer dans chaque cas la signification de la variance.

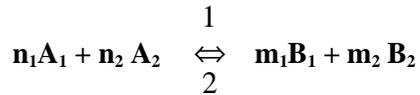


Exercices corrigés des équilibres chimiques

A. Calcul de la constante d'équilibre

Exercice III. A. 1.

Calcul des constantes K_p , K_c et K_χ de l'équilibre suivant :



Soit K_p , la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles

$$K_p = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2}}$$

Soit K_c , la constante d'équilibre en fonction des concentrations

$$K_c = \frac{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2}}{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}}$$

Soit K_χ , la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires χ_i

$$K_\chi = \frac{(\chi_{B_1})^{m_1} (\chi_{B_2})^{m_2}}{(\chi_{A_1})^{n_1} (\chi_{A_2})^{n_2}}$$
$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{P_t}$$

où n_i , P_i et P_t sont respectivement le nombre de moles, la pression partielle de chaque constituant et la pression totale.

En phase gazeuse, si les gaz sont parfaits, nous avons : $P_i V = n_i R T$

$$[A_1] = \frac{n_{A_1}}{V} = \frac{P_{A_1}}{RT}$$

$$[A_2] = \frac{n_{A_2}}{V} = \frac{P_{A_2}}{RT}$$

$$[B_1] = \frac{n_{B_1}}{V} = \frac{P_{B_1}}{RT}$$

$$[B_2] = \frac{n_{B_2}}{V} = \frac{P_{B_2}}{RT}$$

[A] et [B] sont les concentrations des constituants A et B

$$\Rightarrow K_C = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{RT}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{RT}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{RT}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{RT}\right)^{n_2}}$$

$$K_C = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2}} \cdot \frac{(RT)^{n_1+n_2}}{(RT)^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_C = (K_p) RT^{-\Delta v}$$

$$\Delta v = (m_1 + m_2) - (n_1 + n_2)$$

Δv = la différence de nombres de moles des composés gazeux entre l'état final et l'état initial

$$P_i V = n_i RT$$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i = P_i / P_t$$

$$P_t V = (\sum_i n_i) RT \text{ avec } P_t = \text{pression totale}$$

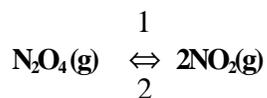
$$\Rightarrow K_\chi = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{P_t}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{P_t}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{P_t}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{P_t}\right)^{n_2}}$$

$$K_\chi = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2}} \cdot \frac{P_t^{n_1+n_2}}{P_t^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p (P_t)^{-\Delta v}$$

Exercice III. A. 2.

1. Degré de dissociation α :



Etat initial à $t=0$ n_0 0

À l'équilibre $n_0(1 - \alpha)$ $2 n_0 \alpha$ $\sum n_i = n_0(1 + \alpha)$

$n = m/M$ avec m la masse de chaque constituant et M la masse molaire de chaque constituant

$$\sum n_i = n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT}$$

d'où $(1 + \alpha) = \frac{PV}{RTn_0}$

$$\alpha = \frac{PV}{RTn_0} - 1$$

avec $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $n_0 = 1,15/92 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ moles,

$T = 298\text{K}$, $V = 1$ litre et $P_T = 0,4 \text{ atm}$.

$$\alpha = \frac{0,4 \cdot 1}{0,082 \cdot 298 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2}} - 1 = 0,31$$

Le nombre de mole de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ à l'équilibre est :

$$n(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = n_0(1 - \alpha)$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Le nombre de mole de $\text{NO}_2(\text{g})$ à l'équilibre est :

$$n(\text{NO}_2, \text{g}) = 2 n_0 \alpha$$

$$n(\text{NO}_2, \text{g}) = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$2. K\chi = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot n_t}$$

$$K\chi = 0,42$$

$$\mathbf{Kp} = \mathbf{K\chi} (P_t)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = 1 \text{ et } P_t = 0,4 \text{ atm.}$$

$$\rightarrow K_p = 0,168 \text{ atm.}$$

$$\text{Avec l'expression : } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_t,$$

On obtient le même résultat : $K_p = 0,168 \text{ atm.}$

$$3. \text{ On calcul } \Delta G^\circ_{298} \text{ de l'équilibre : } \Delta G_T = \Delta G^\circ_{298} + RT \ln K_p = 0$$

$$\Rightarrow \ln K_p = -\Delta G^\circ_{298} / RT$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = 4417,34 \text{ J}$$

Pour calculer l'enthalpie libre molaire standard de formation de $N_2O_4(g)$, on applique l'expression suivante :

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum n_i \Delta g^\circ_{f,298}(\text{produits}) - \sum n_j \Delta g^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

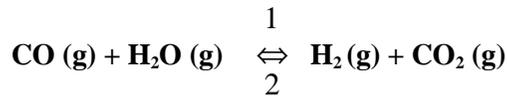
$$\Delta G^\circ_{298} = 2\Delta g^\circ_{f,298}(NO_2,g) - \Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4,g)$$

$$\Rightarrow \Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4,g) = 2\Delta g^\circ_{f,298}(NO_2,g) - \Delta G^\circ_{298}$$

$$\Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4,g) = (2.52,3) - 4,417 = 100,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice III. A. 3.

Soit l'équilibre à 298K :



1. Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction, on applique la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(H_2,g) + \Delta h^\circ_{f,298}(CO_2,g) - \Delta h^\circ_{f,298}(CO,g) - \Delta h^\circ_{f,298}(H_2O,g)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 0 + (-393,1) - (-110,4) - (-241,6) = -41,10 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = s^\circ_{298}(H_2,g) + s^\circ_{298}(CO_2,g) - s^\circ_{298}(CO,g) - s^\circ_{298}(H_2O,g)$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 130,6 + 213,4 - 197,7 - 188,7 = -42,4 \text{ J.K}^{-1}$$

2. Appliquons la loi d'action de la masse (Loi de Guldberg et Waage), pour calculer la constante d'équilibre.

A l'équilibre $\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln K_p = 0$

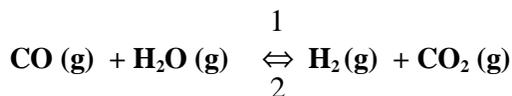
$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p =$$

$$\Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T = -41100 - 1173 \cdot (-42,4) = 8635,2\text{J}$$

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ_T / RT = -8635,2 / 8,31 (273 + 900) = -0,8859$$

$$K_p = 0,412 \text{ à la température de } 1173 \text{ K}$$

3. Nombre de moles de différents constituants du mélange à l'équilibre.



État initiale	$n_o(\text{CO})$	$n_o(\text{H}_2\text{O})$	$n_o(\text{H}_2)$	$n_o(\text{CO}_2)$
	20	0	25	15
A l'équilibre	$20 - x$	$0 - x$	$25 + x$	$15 + x$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{(25 + x)(15 + x)}{(20 - x)(-x)} = 0,412$$

$$\Rightarrow 0,6 x^2 + 32 x + 375 = 0$$

$$\Rightarrow x = -8,7 \text{ mole}$$

$$n(\text{CO}) = 28,7 \text{ moles} ; n(\text{H}_2) = 16,3 \text{ moles} ;$$

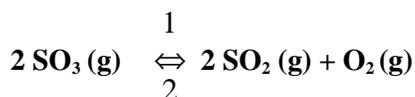
$$n(\text{CO}_2) = 6,3 \text{ moles} ; n(\text{H}_2\text{O}) = 8,7 \text{ moles}$$

4. Par définition, c'est la température T_i pour laquelle $\Delta G^\circ = 0$, ou $K_p = 1$.

$$T_i \text{ vérifie la relation : } T_i = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T_i = \frac{-41,10 \cdot 10^3}{-42,4} = 969,3\text{K}$$

Exercice III. A. 4.



1. La règle des phases détermine dans quelles conditions les phases d'un système hétérogène se trouvent en équilibre.

La règle des phases s'écrit : $V = C + p - \varphi$

Avec $V =$ variance

$C =$ nombre de constituants indépendants ($C = N - r - s$)

$V = N - r - s + p - \varphi$

$N =$ nombre de constituants de l'équilibre.

$r =$ nombre de transformations ou de réactions réversibles entre les constituants (nombre de relations)

$s =$ nombre de relations particulières.

$p =$ nombre de facteurs physiques qui intervient dans l'équilibre en général $p = 2$ (pression et température)

si $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$, $p = 1$ (température, la pression n'est plus un facteur d'équilibre)

Pour les systèmes condensés (systèmes composés seulement des phases solides et liquides), nous avons également $p = 1$.

$\varphi =$ nombre de phase

$V = N - r - s + p - \varphi$

$V = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$ Le système est trivariant : P , T et χ_i

ou P , T et P_i .

$$2. K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$$

à $T = 900^\circ \text{C}$, $K_p = 3,14 \cdot 10^{-4}$

à $T = 1000^\circ \text{C}$, $K_p = 3,52 \cdot 10^{-3}$

On constate que la constante K_p de cet équilibre augmente quand la température augmente de 900°C à 1000°C . L'équilibre se déplace vers le sens 1. La formation de $\text{SO}_2(\text{g})$ et celle de $\text{O}_2(\text{g})$ sont favorisées.

Dans ces conditions la pression de SO₃ diminue et celles de SO₂ (g) et de O₂ (g) augmentent.

D'après la loi de Le Chatelier, si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique.

En effet, on a d'après la relation de Van't Hoff,

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \approx \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad (\Delta H \text{ varie peu avec la pression})$$

$\ln K_p$ augmente lorsque la température augmente $\Rightarrow \Delta H_T > 0$ dans le sens 1

\Rightarrow La réaction est donc endothermique dans le sens 1.

2. Sachant que ΔH_T^0 est constant entre 900°C et 1000°C, l'intégration de la relation de Van't Hoff donne :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

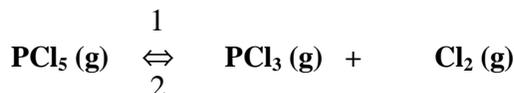
$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \ln \left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = 72,17 \text{ kcal}$$

Exercice III. A. 5



A l'état initial	n	0	0
A l'équilibre	n(1 - α)	nα	nα
Fraction molaire	(1 - α) / (1 + α)	α / (1 + α)	α / (1 + α)
Pression partielle	(1 - α) P _t / (1 + α)	(α P _t) / (1 + α)	(α P _t) / (1 + α)

$$n_t = n(1 + \alpha) \text{ à l'équilibre}$$

$$Kp = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2 P_T}{1 - \alpha^2}$$

2. $\alpha = 0,5 \Rightarrow \sum n_i = n(1 + \alpha)$

avec $n = 1$, nous avons : $n_t = 1 + 0,5 = 1,5$

a) $P_t V = \sum n_i RT \Rightarrow P_t = (\sum n_i RT) / V$

$$P_t = (1,5 \cdot 0,082 \cdot 473) / 59 = 0,986 \text{ atm.}$$

b) $Kp_{473} = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2}$

$$Kp_{473} = \frac{0,5^2 \cdot 0,986}{1 - 0,5^2} = 0,329$$

3. Kp à 320°C

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

$$\ln Kp_{T_2} = \ln Kp_{T_1} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln Kp_{T_2} = \ln Kp_{T_1} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$Kp_{(T_2)} = \mathbf{165,87}$$

4. On calcul α :

$$Kp = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2} = \frac{\alpha^2 (1 + \alpha) RT}{(1 - \alpha^2) V} = \frac{\alpha^2 RT}{(1 - \alpha) V}$$

$$\Rightarrow \alpha^2 + \frac{\alpha Kp V}{RT} - \frac{Kp V}{RT} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha^2 + 0,2545 \alpha - 0,2545 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = (-0,245 \pm 1,0405) / 2 = 0,393$$

$$\chi_{PCl_5} = (1 - \alpha) / (1 + \alpha) = 0,436$$

$$\chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = 0,282$$

5. Toute perturbation, qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un équilibre chimique entraîne un déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à cette perturbation (loi de Le Chatelier).

a) Variation de la température:

L'augmentation de température entraîne un apport de chaleur :

$$K_p(T_2) > K_p(T_1)$$

PCl_5 se dissocie d'avantage et l'équilibre se déplace dans le sens 1 en absorbant une partie de la chaleur.

b) Variation du volume :

$$P_t = (n_t RT) / V = n (1 + \alpha) RT / V$$

Si le volume diminue, la pression augmente. L'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution de nombres de moles gazeuses (sens 2).

Or si α diminue, $n_t = n (1 + \alpha)$ diminue, ce qui tend à s'opposer à l'augmentation de la pression.

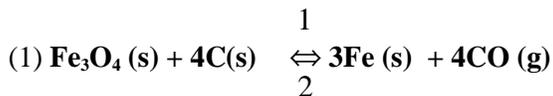
B. Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression

Exercice III. B. 1.

Lois qualitatives des équilibres

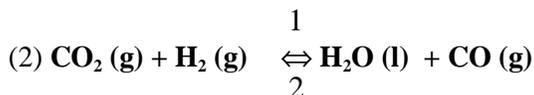
- a) Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens où la réaction est endothermique.
 b) Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution des nombres de moles gazeuses.

Pour chacun des équilibres suivants, l'évolution est indiquée ci-après.



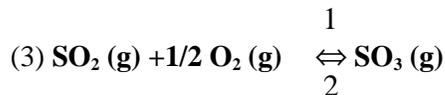
Si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_1^\circ > 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 2.



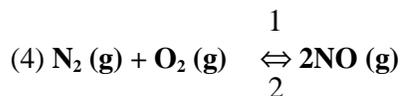
Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car $\Delta H_2^\circ < 0$

Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1.



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car $\Delta H_3^\circ < 0$

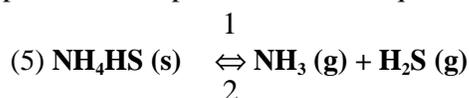
Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1.



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_4^\circ > 0$

Si la pression augmente l'équilibre ne change pas car $\Delta n (\text{gaz}) = 0$

=> la pression n'est plus un facteur d'équilibre



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_5^\circ > 0$

Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2.

Exercice III. B. 2.

Déplacement d'un équilibre avec changement de la quantité des constituants.

Le système est constitué de trois phases et chaque constituant est seul dans sa phase. Dans ce cas, on peut ajouter une certaine quantité de n'importe lequel des trois constituants sans modifier l'équilibre, à condition de ne lui faire subir aucune variation de pression.

Pour les questions (1) et (2) la variation des quantités d'hydroxyde et d'oxyde de calcium ne change pas le volume de la phase gazeuse => L'équilibre ne sera pas modifié.

Pour la question (3) on opère dans un récipient clos (V est constant), par conséquent l'équilibre se déplace dans le sens 2 si on ajoute une mole d'eau à l'état gazeux.

Exercice III. B. 3.

Plusieurs constituants présents dans une même phase

a) Puisque on opère ici à volume constant :

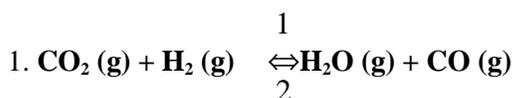
1. Rien ne se passe car la variation des nombres de moles des constituants gazeux entre l'état final et l'état initial est : $\Delta n_g = 0$
2. L'augmentation de concentration du méthane déplace l'équilibre dans le sens 2 où il y a consommation du gaz ajouté.
3. Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 si on augmente la concentration de CO
4. Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 si on diminue la concentration de Cl_2
5. Déplacement de l'équilibre dans le sens 2 si on diminue la concentration de O_2

b) Une modification de la quantité de Fe_3O_4 ou FeO n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre puisque chacun de ces constituants est seul dans sa phase. Par contre la phase gazeuse est un mélange de CO et CO_2 . On déplacera l'équilibre en agissant sur la concentration de l'un de ces gaz.

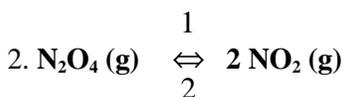
Exercice III. B. 4.

Application de la loi d'action des masses

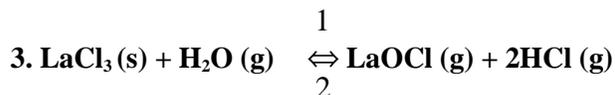
K_p est la constante d'équilibre en fonction de la pression



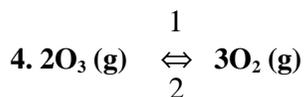
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}$$



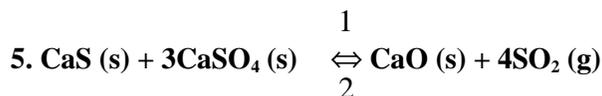
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{LaOCl}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

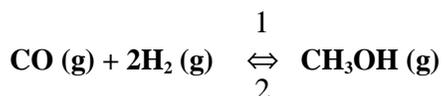


$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{O}_3}^2}$$



$$K_p = P_{\text{SO}_2}^4$$

Exercice III. B. 5.



$$1. K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

La fraction molaire : $\chi_i = n_i / \sum n_i$

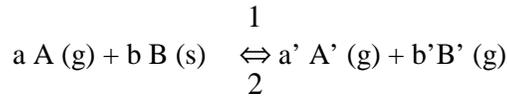
La pression partielle : $P_i = \chi_i P_t$

$$K_p = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}} P_t}{\chi_{\text{CO}} P_t \cdot \chi_{\text{H}_2}^2 P_t^2} = \frac{K_\chi}{P_t^2}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p \cdot P_t^2$$

2. K_χ est fonction de la température et de la pression totale.

3. Considérons un équilibre quelconque :



$$K_p = \frac{P_{A'}^{a'} P_{B'}^{b'}}{P_A^a}$$

$$K_p = \frac{\chi_{A'}^{a'} \chi_{B'}^{b'}}{\chi_A^a} P^{(a'+b'-a)}$$

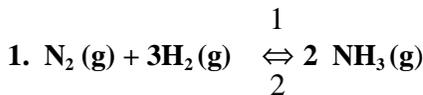
$$K_\chi = K_p \cdot P^{-\Delta n}$$

$$\text{avec } \Delta n (\text{gaz}) = a' + b' - a$$

si $\Delta n (\text{gaz}) = 0$, K_χ sera uniquement fonction de la température

$$\Rightarrow K_\chi = K_p = K_c$$

Exercice III. B. 6.



La solution de cet exercice type très schématique peut être présentée sous la forme du tableau suivant :

	N_2	$3H_2$	$2 NH_3$	mélange gazeux
Nombre de moles à $t = 0$	a	b	0	a+b
Nombre de moles à t_{eq}	a-x	b-3x	2x	$n_t = a + b - 2x$
Fraction molaire	$a-x / n_t$	$b-3x / n_t$	$2x / n_t$	
Pression partielles	$(a-x) P_t / n_t$	$(b-3x) P_t / n_t$	$2x P_t / n_t$	

$$2. K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

Pour $a = 1$ et $b = 3$, nous avons : $n_t = 1 + 3 - 2x = 4 - 2x = 2(2 - x)$

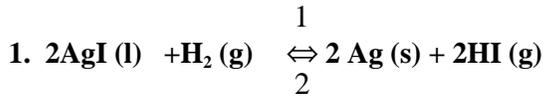
$$P_{N_2} = \frac{(1-x)P_t}{2(2-x)}$$

$$P_{H_2} = \frac{3(1-x)P_t}{2(2-x)}$$

$$P_{NH_3} = \frac{xP_t}{2-x}$$

$$\Rightarrow Kp = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4 P_t^2}$$

Exercice III. B. 7



$$Kp = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}} \quad (Kp \text{ a la dimension d'une pression})$$

1 atm = 760mm de Hg ;

$$Kp = 0,168/760 = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ atm.}$$



Si on exprime Kp en mm de Hg, on prend : $R = 62,36L \cdot \text{mm de Hg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$Kc = 0,168 (62,36 \cdot 1115)^{-1}$$

$$Kc = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La nouvelle écriture de l'équilibre nous conduit à :

$$Kp' = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}}$$

$$\Rightarrow Kp' = (Kp)^{-1/2} = (2,22 \cdot 10^{-4})^{-1/2} = 67,1 \text{ atm}^{-1/2}$$

$$\text{et } Kc' = (2,4 \cdot 10^{-6})^{-1/2} = 645 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/2}$$

Exercice III. B. 8.

Influence d'un diluant inerte

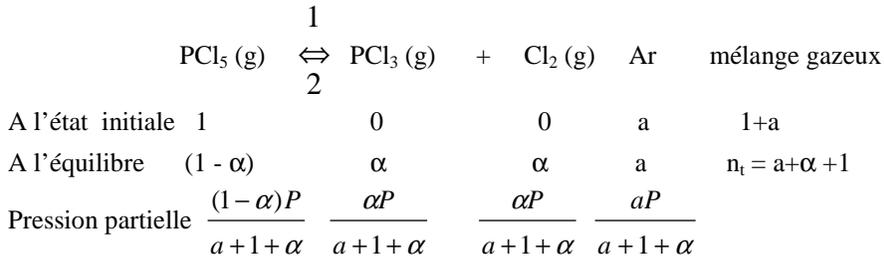
- Cherchons l'expression de Kp valable dans les trois cas :

Soit : x : le nombre de moles de PCl_3 et Cl_2 à l'équilibre

a : le nombre de moles d'argon à l'équilibre

n_t : le nombre totale de moles du mélange gazeux et P la pression totale.

A l'équilibre, on aura :



avec $\sum n_i = n_t = a + \alpha + 1$

L'expression de K_p est toujours la suivante :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

L'argon, gaz inerte n'intervient pas dans la réaction. On a donc :

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{n_t (1 - \alpha)}$$

Avec $K_p = 1,85$

1^{ère} expérience : $a = 0$; $n_t = 1 + \alpha$; $P = 2$ atm.

$$\text{On a donc : } 1,85 = \frac{2\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \quad \rightarrow \alpha = 0,69$$

2^{ème} expérience : L'addition de l'argon augmente la valeur de n et évidemment celle de P . Toutefois, nous n'avons pas modifié ni la température, ni le volume V fixé dans la 1^{ère} expérience. Le rapport p/n restera le même (Appliquer aux deux cas la formule $PV = nRT$). Par conséquent, la valeur de α ne change pas. Nous avons comme précédemment : $\alpha = 0,69$.

3^{ème} expérience : On augmente le volume, le rapport P/n prend par conséquent une valeur inconnue. Toutefois, nous connaissons la valeur de P (2 atm.) et nous pouvons exprimer n en fonction de α .

$$n = a + 1 + \alpha = 1 + 1 + \alpha = 2 + \alpha$$

$$\text{d'où } K_p = 1,85 = \frac{2\alpha^2}{(1 - \alpha)(2 + \alpha)}$$

$$\Rightarrow 3,85 \alpha + 1,85 \alpha - 3,70 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,77$$

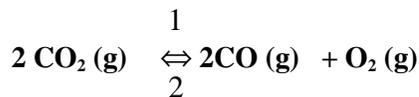
Conclusion : Si on ajoute au mélange gazeux à l'équilibre, un diluant inerte sans modifier le volume de la phase gazeuse, l'équilibre ne change pas.

Si le diluant inerte est ajouté en maintenant la pression constante, l'équilibre est déplacé dans le sens où il y a accroissement du nombre des moles gazeuses, c'est à dire que la dissociation de PCl_5 est favorisée.

N.B : α représente également le coefficient de dissociation de PCl_5 .

Exercice III. B. 9.

Coefficient de dissociation



A l'état initial	n	0	0	
A l'équilibre	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha/2$	$n_t = n(1+\alpha/2)$

Considérons une mole de CO_2 , si α est son coefficient de dissociation à 2500K, nous avons à cette température $(1-\alpha)$ mole de CO_2 , α mole de CO et $(\alpha/2)$ mole de O_2 . Soit $(1+\alpha/2)$ moles gazeuses à l'équilibre.

Le volume occupé par $(1+\alpha/2)$ moles gazeuses dans les conditions de T et P indiquées est :

$$V = \frac{(1 + \frac{\alpha}{2})RT}{P}$$

Loi du gaz parfait $\Rightarrow PV = nRT$

$$\Rightarrow V = nRT/P$$

1 litre du mélange pèse 0,2 g donc V pèse 44g (masse d'une mole de CO_2) :

Loi de conservation de la matière.

Dans les conditions normales de pression et de température

($T = 273\text{K}$ et $P = 1 \text{ atm.}$) une mole de gaz parfait occupe 22,4L.

D'où :

$$(1 + \frac{\alpha}{2}) \cdot \frac{22,4}{1} = V_{273K}$$

A 2500K on a

$$\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot \frac{22,4}{1} \cdot \frac{2500}{273} = V_{2500K}$$

Donc :

$$\begin{aligned} (1 + \alpha/2) \cdot (22,4 \cdot 2500/273) \cdot 0,2 &= 44 \\ \rightarrow \alpha &= 0,0363 \end{aligned}$$

3,63% de moles de dioxyde de carbone sont dissociés dans les conditions de température et de pression indiquées.

Exercice III. B. 10.

1. La dissociation de l'iodure d'hydrogène n'entraîne pas de modification de pression car le nombre de mole totale ne change pas

$$\Rightarrow P_t = P_{HI} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} RT$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V}$$

$$P_{H_2} = 0,82 \text{ atm.}$$

$$P_{HI} = \frac{n_{HI} RT}{V}$$

$$P_{HI} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 800}{4} = 3,28 \text{ atm.}$$

$$P_t = 3,28 + 0,82 = 4,1 \text{ atm.}$$

2. Avant l'équilibre $n_{H_2} = \frac{0,82 \cdot 4}{0,082 \cdot 800} = 0,05 \text{ mol.}$

Calculons le nombre de moles de chaque gaz à l'équilibre, les fractions molaires et les pressions partielles, en appelons α le coefficient de dissociation de HI

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$	n_g
				$\frac{1}{2}$		
A l'état initial	0,05		0		0,2	0,25
A l'équilibre	$0,05 + 0,1\alpha$		$0,1\alpha$		$0,2(1-\alpha)$	0,25
Pression partielle	$\frac{(0,05 + 0,1\alpha)4,1}{0,25}$		$\frac{(0,1\alpha)4,1}{0,25}$		$\frac{0,2(1-\alpha)4,1}{0,25}$	

$$K_p = 37,2 = \frac{0,04(1-\alpha)^2}{0,1\alpha(0,05 + 0,1\alpha)}$$

$$\Rightarrow 0,332\alpha^2 + 0,266\alpha - 0,04 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,13$$

$$3. P_{\text{H}_2} = 4,1 \cdot (0,050 + 0,013) / 0,25 = 1,0332 \text{ atm.}$$

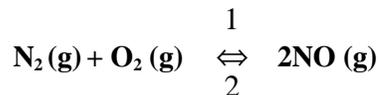
$$P_{\text{I}_2} = 4,1 \cdot 0,013 / 0,25 = 0,2132 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{HI}} = 4,1 - (1,0332 + 0,2132) = 2,8536 \text{ atm.}$$

Exercice III. B. 11.

1. Variation de la constante d'équilibre avec la température

Connaissant la valeur de la constante K_p de l'équilibre



A deux températures différentes, l'équation isobare de Van't Hoff est :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

Cette équation va nous permettre de calculer la variation de l'enthalpie de la réaction (ΔH).

$\Delta H'$ est la variation de l'enthalpie de dissociation d'une mole de NO avec :

$$\Delta H' = -\Delta H/2$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H dT}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 3,61 \cdot 10^{-4} - \ln 6,84 \cdot 10^{-9} = \frac{\Delta H}{2} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} \right)$$

$$\Delta H = 43500 \text{ cal} = 43,5 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ = -\Delta H/2$$

$$\Delta H^\circ = -43,5/2 = -21,75 \text{ kcal.}$$

$$2. \text{ On sait que } \ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(formule intégrée de Van't Hoff) (voir exercice précédent)

$$\text{On a : } \ln(K_p)_T = 4790/T - 11,63$$

$$\text{La fonction } \ln(K_p)_T \text{ est de la forme } \ln(K_p)_T = \frac{a}{T} + b$$

$$\text{D'où : } \ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow -a = \Delta H / R$$

$$\Rightarrow \Delta H = -a R$$

ΔH a le signe inverse de a

$$\text{a. Réaction 1 : } a = 4790 \Rightarrow \Delta H_1 = -9580 \text{ cal}$$

$\Delta H_1 < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique

$$\text{Réaction 2 : } a = -29575 \Rightarrow \Delta H_2 = 29575,2 \text{ cal}$$

$\Delta H_2 > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique

$$\text{c. On a dans chaque cas } \ln(K_p)_T = a/T + b$$

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{ou } \Delta H = -a \cdot R$$

Par conséquent, ΔH aura le signe inverse de a

1. Réaction exothermique dans le sens 1
2. Réaction endothermique dans le sens 1

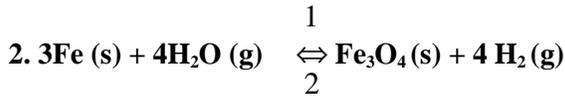
Exercice III. B. 12.

Application de la règle de phase

Voir exercice IIIA.



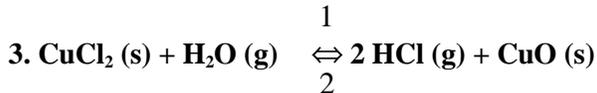
$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 2 - 0 + 2 - 3 = 0$ indique que le système est invariant



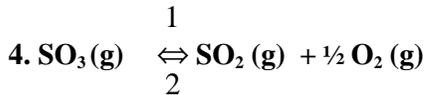
$V = N - r - s + p - \phi = 4 - 1 - 0 + 1 - 3 = 1$ ici $p = 1$

car $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ la pression n'a aucune influence sur l'équilibre

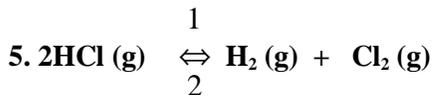
Le système est considéré ternaire ($C = 3$) et monovariant ($V = 1$)



$V = N - r - s + p - \phi = 4 - 1 - 0 + 2 - 3 = 2$ indique que le système est bivariant.



$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$ indique que le système est trivariant.



$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 1 - 1 + 1 - 1 = 1$ indique que le système est monovariant.

$s = 1$ car $P_{\text{H}_2(\text{g})} = P_{\text{Cl}_2(\text{g})}$ et $p = 1$ car $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$