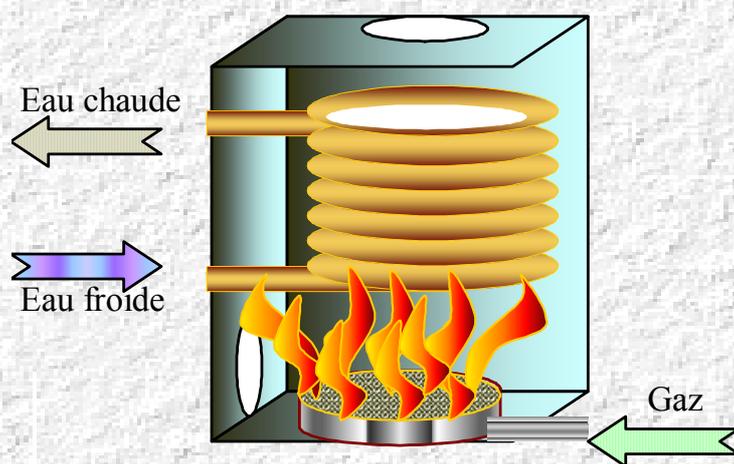


A. BOUGUELIA

THERMODYNAMIQUE



Thermodynamique

Ce cours est conforme au programme de thermodynamique enseigné à l'ENPEI

A. BOUGUELIA

Septembre 2006

Table des matières

CHAPITRE 1 : Quelques notions de mathématiques

1. Dérivée d'une fonction à une seule variable	19
2. Règles de dérivation	19
3. Différentielle d'une fonction à une seule variable	20
4. Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles	20
5. Différentielle d'une fonction à plusieurs variables	20
6. Formes différentielles	21
7. Intégrale d'une fonction à une variable	21
8. Cas des différentielles totales exactes	21
9. Cas des formes différentielles non totales exactes	22

CHAPITRE 2 : Expression du travail. Notions de réversibilité. Gaz parfait.

1. Définition d'un système	23
2. Variables d'état	23
3. Travail mécanique effectué par une force de pression	24
4. Transformations réversibles	25
5. Transformations irréversibles	25
6. Propriétés des gaz réels	26
7. Echelle absolue des températures	26
8. Modèle du gaz parfait	27
9. Equation d'état de Van Der Waals	28
10. Représentation des différentes transformations de gaz parfait	29
11. Changement de phase des corps purs	30
12. Définition de la fraction molaire	31
13. Définition de la Pression partielle	31

CHAPITRE 3 : Principe zéro. Notion d'échelles thermométriques

1. Principe zéro	34
2. Température et chaleur	34
3. Thermomètre et thermostat	34
4. Définition d'une échelle de température	35
5. Thermomètre à gaz et échelles usuelles de température	35

CHAPITRE 4 : Premier principe de la thermodynamique. L'énergie interne

1. L'énergie interne	38
2. Enoncé du premier Principe	39

3. Enthalpie d'un système.	39
4. Capacités calorifiques d'un système	40
5. Application aux gaz parfaits.	40
6. Relation entre CP et CV.	41
7. Propriétés thermodynamiques du gaz parfait	41
8. Transformations d'un gaz parfait	42
9. Etude du cycle de Carnot d'un gaz parfait.	44
10. Le travail et la chaleur. Ces deux formes d'énergie sont-elle équivalentes ?	45
11. Nécessité d'un second principe	46

CHAPITRE 5 : Calorimétrie

1. Capacité calorifique des corps condensés (solides et liquides)	47
2. Chaleur latente L (L_v ou L_f)	47
3. Méthode des mélanges. Cas des solides	48
4. Résultats concernant les C_p des solides	49
5. Méthode électrique. Cas des liquides	50
6. Cas des gaz	50
7. Expressions de la quantité de chaleur dQ - Coefficients calorimétriques d'un gaz	51
8. Coefficients thermoélastiques	53

CHAPITRE 6 : Second principe – entropie

1. Etude du cycle de Carnot d'un gaz parfait	54
2. Le travail et la chaleur. Ces deux formes d'énergie sont-elle équivalentes ?	55
3. Nécessité d'un second principe.	56
4. Caractéristiques générales du second principe.	56
5. Existence de la fonction entropie S.	57
6. Expressions de $\delta Q_{\text{rév.}}$ pour un gaz parfait	57
7. Définition de la fonction entropie S	57
8. Expressions différentielles de la fonction entropie	58
9. Entropie d'un corps pur. Troisième principe	59
10. Exemples de calcul de ΔS	60

CHAPITRE 7 : Les réactions chimiques - Thermochimie

1. Variable chimique (ξ)	63
2. Grandeurs molaires partielles	63
3. Grandeurs de réaction	64
4. Les chaleurs de réaction	65

5. Enthalpies de formation d'un corps composé. Loi de Hess	67
6. La loi de Kirchhoff	68
7. L'enthalpie (où énergie) de liaison	69

CHAPITRE 8 : Les équilibres chimiques – Enthalpie libre

1. Enthalpie libre d'une réaction chimique	71
2. Condition d'équilibre. Loi d'action de masse.	72
3. Facteurs influençant un équilibre chimique en phase homogène	73
4. Variance d'un système en équilibre. Règle des phases	76

CHAPITRE 9 : Les machines thermiques

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Sujets d'examens

Epreuve de synthèse USTHB 2003/04
Epreuve de rattrapage USTHB 2001/02
Correction de l'épreuve de synthèse USTHB 2003/04
Correction de l'épreuve de rattrapage USTHB 2001/02

Données thermodynamiques relatives à quelques substances

La thermodynamique est l'étude des transformations d'énergie sous toutes ses formes (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique,...) et en particulier aux transformations de la chaleur en travail et inversement.

La thermodynamique semble à première vue éloignée de l'objet principal de la chimie et a été à l'origine développée par des physiciens (Carnot, Joule, Kelvin, Clausius,...) préoccupés à augmenter le rendement des machines Thermiques. Cependant, c'est une science qui s'est avérée très importante en chimie, non seulement parce qu'elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques, mais également parce qu'elle traite de sujets qui font l'objet de la chimie moderne, comme par exemple l'étude des réactions à l'équilibre.

La thermodynamique classique a un caractère phénoménologique puisqu'elle ne repose que sur des mesures de grandeurs facilement mesurables (comme la température, la pression, le volume, la composition chimique,...) qui caractérisent l'état macroscopique des systèmes.

C'est donc par sa méthode plutôt que par son objet que l'on peut le mieux situer la thermodynamique classique : elle permet de relier entre elles les propriétés macroscopiques de la matière. On peut la définir comme la science des variations corrélées de ces propriétés. Pour exprimer ces variations, la thermodynamique utilise des notions mathématiques comme les différentielles.

Ce sont les principes de la thermodynamique qui permettent le rapprochement de cette science et avec les mathématiques. C'est autour de ces principes que s'articule l'ensemble des déductions logiques en thermodynamique.

La thermodynamique, s'applique de façon concrète à de nombreux domaines; citons par exemple,

- la chimie
- les machines thermiques (moteurs, pompes à chaleur,...)
- le raffinage des produits pétroliers.
- l'Astrophysique.
- la biochimie ainsi que de nombreux autres domaines.

Les principes sur lesquels repose la thermodynamique sont :

Principe zéro : Il précise la notion de température et définit le zéro absolu (0 Kelvin),

Premier principe : Il établit une équivalence entre les différentes formes d'énergie. L'énergie se transforme d'une forme à une autre et se conserve.

Deuxième principe : Il existe une dissymétrie profonde et fondamentale dans la nature: bien que la quantité totale d'énergie se conserve lors d'une transformation (premier principe), la distribution de l'énergie change de façon irréversible (elle se disperse de façon chaotique). Clausius a introduit le concept d'entropie qui montre que pour transformer de la chaleur en travail, une partie de l'énergie se dégrade en créant de l'entropie (augmentation de l'entropie de l'Univers).

Troisième principe : Il fixe la référence pour l'entropie. (Entropie nulle à 0 K pour les corps purs cristallisés)

Quelques notions de mathématiques

1. Dérivée d'une fonction à une seule variable

Soit $y = f(x)$ une fonction à une variable, on appelle dérivée de f , la limite du taux d'accroissement $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ quand Δx tend vers zéro. $f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta y}{\Delta x} \right)$

Exemple : $y = f(x) = x^2$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{(x+\Delta x)^2 - x^2}{\Delta x} = 2x + \Delta x$$

$$\text{et, } y' = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x ; \text{ dérivée de } y \text{ par}$$

rapport à x que l'on note également $\frac{dy}{dx}$

2. Règles de dérivation

Le calcul des dérivées, appelé dérivation, est régi par différentes règles qui en simplifient l'utilisation.

Soient deux fonctions u et v définies et dérivables sur un intervalle I , on peut alors énoncer les résultats suivants :

- Les fonctions constantes ont des dérivées nulles.
- La somme $(u + v)$ est dérivable sur I , et a pour dérivée $(u + v)' = u' + v'$.
- Si λ est un réel, alors λu est dérivable sur I , et a pour dérivée $(\lambda u)' = \lambda u'$.
- Le produit $u \cdot v$ est dérivable sur I , et a pour dérivée $(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$.
- Si v n'est pas nulle sur I , alors le quotient u/v est dérivable sur I , et a pour dérivée $(u/v)' = (u' \cdot v - u \cdot v') / v^2$.
- Si u est dérivable sur l'intervalle $v(I)$ (image de l'intervalle I par v), alors $u \circ v = u(v(x))$ est dérivable sur I , et a pour dérivée : $(u \circ v)' = u'(v) \cdot v'(x)$.

3. Différentielle d'une fonction à une seule variable

A la fonction d'une variable $f(x)$ on associe, pour chaque valeur de x , la différentielle $df = y'.dx = \left(\frac{df}{dx}\right).dx$

4. Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles

Soit f une fonction de deux variables x et y , dérivable selon x et y . Si l'on considère provisoirement y comme une constante, f peut être dérivée par rapport à x : On obtient alors la dérivée partielle de f par rapport à x , notée $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$

De même, en fixant x et en dérivant f par rapport à y , on obtient la dérivée partielle de f par rapport à y , notée $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$

Par exemple, si $f(x,y) = x^2 - xy + 3y^2$, alors f est dérivable par rapport à x et à y :
 $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x - y$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -x + 6y$.

De manière analogue, on peut déterminer les dérivées partielles de fonctions de plus de deux variables, en fixant temporairement toutes les variables sauf celle par rapport à laquelle on désire dériver la fonction. On peut également définir les dérivées partielles d'ordre supérieur en réitérant l'opération de dérivation.

Exemple : étant donné $f(x,y) = x^2 - xy + 3y^2$, par exemple, il est possible de définir deux dérivées distinctes, une par variable :

$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = f'(x)$ dérivée partielle de $f(x, y)$ par rapport à x .

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x - y$ dérivée partielle de $f(x, y)$ par rapport à x .

De même $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -x + 6y$ dérivée partielle de $f(x, y)$ par rapport à y .

5. Différentielle d'une fonction à plusieurs variables

Si on veut connaître la variation $df(x,y)$ lorsqu'on passe du point (x,y) au point infiniment voisin $(x + dx, y + dy)$, on doit faire varier d'abord x de dx en laissant y constant, puis opérer de même avec y . On peut donc poser par définition la différentielle :

$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$ Différentielle totale exacte (D.T.E.) de $f(x, y)$. Pour $f(x, y) = x^2 - xy + 3y^2$, on aura :

$$df(x, y) = (2x - y) dx + (-x + 6y) dy$$

6. Formes différentielles

Les expressions de la forme : $\delta f(x, y) = V(x, y) dx + W(x, y) dy$ ne sont pas toujours des différentielles totales exactes. L'égalité des dérivées secondes croisées permet de reconnaître les D.T.E.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial W(x, y)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial V(x, y)}{\partial y}$$

La forme différentielle, $\delta f(x, y)$ est totale exacte si et seulement si, on a :

$$\left[\frac{\partial V(x, y)}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial W(x, y)}{\partial x} \right]_y ; \text{ dans ce cas, on la notera par } df(x, y).$$

7. Intégrale d'une fonction à une variable

Considérons une fonction f définie et continue sur un intervalle $[a, b]$. Cette fonction admet donc une primitive F sur cet intervalle, définie à une constante près. On appelle alors intégrale de a à b de la fonction f le réel :

$$\int_a^b f(x) dx = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a)$$

Soit à calculer par exemple :

$$\int_{x_A}^{x_B} x^2 dx = \left[\frac{x^3}{3} \right]_{x_A}^{x_B} = \frac{x_B^3}{3} - \frac{x_A^3}{3} = F(x_B) - F(x_A) = \Delta F_A^B$$

où $F(x) = \frac{x^3}{3}$ est la fonction primitive de $dF = x^2 dx$. Pour l'extension de cette méthode aux fonctions à plusieurs variables, on doit distinguer les différentielles totales exactes des autres formes différentielles dont les dérivées secondes croisées ne sont pas égales.

8. Cas des différentielles totales exactes

$$df(x, y) = V(x, y) dx + W(x, y) dy$$

$$\int_{x_A, y_A}^{x_B, y_B} df(x, y) = [f(x, y)]_{x_A, y_A}^{x_B, y_B} = f(x_B, y_B) - f(x_A, y_A)$$

Pour faire ce calcul, il suffit de connaître les borne; $f(x, y)$ est une fonction d'état.

9. Cas des formes différentielles non totales exactes

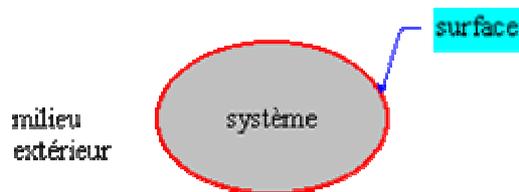
Dans ce cas, on est obligé de se ramener à un problème à une variable en fixant une relation entre x et y dans le cas de deux variables, en fixant $(n-1)$ relations dans le cas de n variables. La valeur de l'intégrale dépendra des relations adoptées (ou imposées) qui définissent le chemin d'intégration.

Le résultat dépend des bornes et du chemin parcouru pour effectuer l'intégration.

Expression du travail. Notions de réversibilité. Gaz parfait.

1. Définition d'un système

Un système macroscopique est une portion de l'Univers délimitée par une enveloppe (surface) réelle ou fictive.



Un système est dit :

- Fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système.
- Ouvert s'il échange de la matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système.
- Isolé s'il n'échange ni énergie (travail, chaleur, ...) ni matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système.

Remarque : un système fermé peut être isolé ou non.

2. Variables d'état

On peut décrire l'état d'un système macroscopique par des grandeurs physiques mesurables, telles que la température (T), la pression (P) ou le volume (V). Si l'on veut décrire plus précisément le système, on peut lui associer d'autres variables, comme la densité, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation ...

Toutes ces variables, dites variables d'état, peuvent être classées en deux groupes : les variables **extensives** qui dépendent de la taille du système (volume, masse, etc.) et les variables **intensives** qui n'en dépendent pas (température, pression, etc.).

Prenons deux morceaux de fer ayant même forme et même masse à $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Si on les réunit, on obtient un bloc de fer dont la masse et le volume ont doublé, mais la température θ est toujours la même.

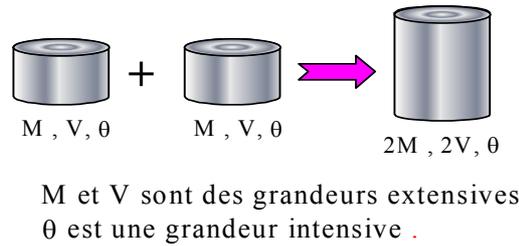


Figure 2.1

3. Travail mécanique effectué par une force de pression

Soit un gaz enfermé dans un cylindre par un piston, si on le comprime sous l'action d'une force extérieure F_e , le travail reçu par le système au cours d'un déplacement dx , infiniment petit est : $\delta W = F_e \cdot dx$.

Dans le cas d'une compression par exemple, la variation de volume engendrée par le déplacement du piston est négative : $dV = -S \cdot dx$ où S est l'aire de la section du piston. $dx = -dV / S$

$$\delta W = -F_e \cdot \frac{dV}{S} = -\left(\frac{F_e}{S}\right) dV = -P_e dV \text{ où } P_e = F_e/S \text{ est la pression exercée par la force } F_e.$$

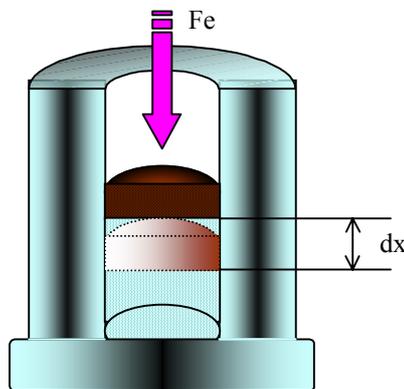


Figure 2.2

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

Convention de signe :

$\delta W > 0$ si le travail est reçu par le système ($dV < 0$, compression)

$\delta W < 0$ si le travail est perdu (ou cédé) par le système ($dV > 0$, détente)



Certaines transformations sont réversibles, d'autres sont en revanche irréversibles.

4. Transformations réversibles

Pour effectuer une transformation réversible, on part d'un état d'équilibre stable A et arrive à un autre état d'équilibre B en passant successivement par une infinité d'états d'équilibres stables.

Ceci peut être schématisé par une masse de gaz enfermée dans un cylindre obturé par un piston et subissant une succession de transformations élémentaires, en l'absence de tout frottement.

Si l'on change le sens de ces actions, le système évolue en sens inverse et on peut revenir de l'état B à l'état A en repassant successivement par les mêmes états d'équilibres

Tous les états successifs sont des états d'équilibre donc à tout instant d'une transformation réversible (où quasi-statique), la pression extérieure P_e reste égale à la pression intérieure P du gaz. ($P_e = P$). L'expression du travail des forces extérieures lors d'une telle transformation devient alors :

$$\delta W_{\text{rév}} = -P.dV$$

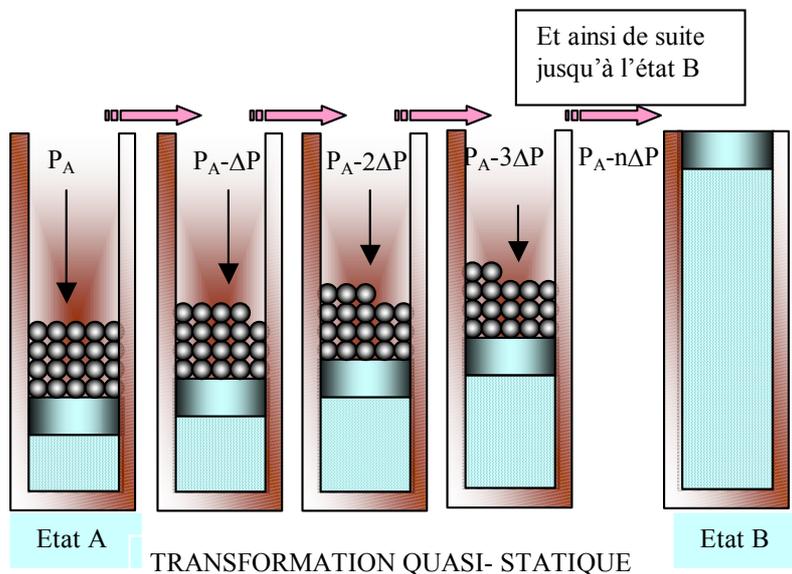


Figure 2.3

5. Transformations irréversibles

Une transformation est dite irréversible quand, elle s'effectue rapidement (ou spontanément). Donc sa vitesse est très grande, et les frottements peuvent être importants ; il en résulte alors des pertes d'énergie.

Par exemple au cours d'une détente irréversible d'un gaz enfermé dans un cylindre, la transformation est tellement rapide que la pression intérieure du gaz n'arrive pas à s'égaliser avec la pression extérieure qui est généralement constante lors du passage de l'état A à l'état B. Dans ces conditions, l'expression du travail devient :

$$\delta W_{irr.} = -P_e.dV \text{ avec } P_e = c^{te}, \Rightarrow W_{irr.} = \int_{V_A}^{V_B} -P_e.dV = -P_e(V_B - V_A).$$

6. Propriétés des gaz réels

L'étude expérimentale d'un système gazeux montre que le produit $P(V/n)$ tend vers une limite finie non nulle lorsque la pression P tend vers zéro ; la température étant fixée à une valeur (θ_i) . Cette limite $Y(\theta)$ ne dépend pas de la nature du gaz, elle est par contre une fonction linéaire croissante de la température (θ) .

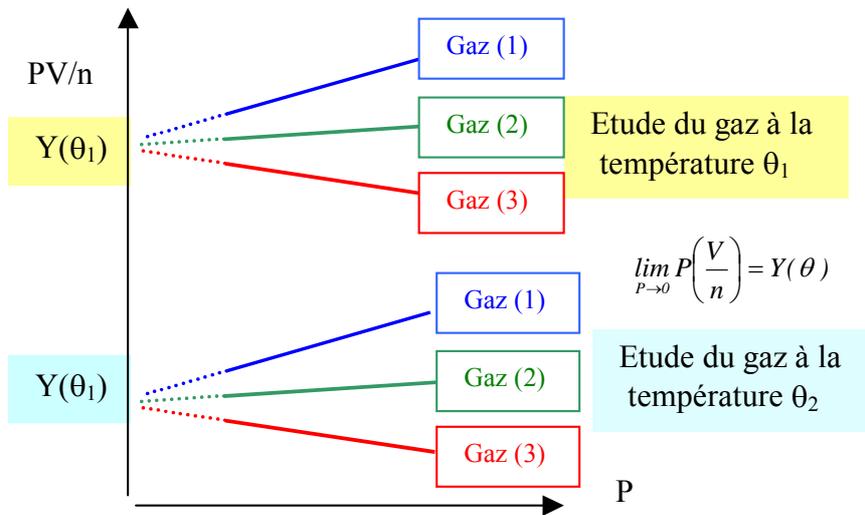


Figure 2.4

7. Echelle absolue des températures

$Y(\theta) = \lim_{P \rightarrow 0} P \left(\frac{V}{n} \right)$ est une fonction linéaire croissante de la température (θ) exprimée en °C.

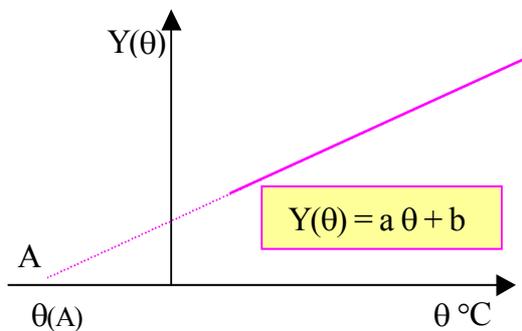


Figure 2.5

Les coordonnées du point A sont :

- $\theta(A)$ température du zéro absolue (°C)

- $Y(\theta(A)) = a \theta(A) + b = 0$; d'où $\theta(A) = -\frac{b}{a}$, ce rapport est une grandeur intensive qui représente la température limite lorsque $Y(\theta)$ devient nulle.

Si on effectue un changement d'origine de l'axe des températures (θ en $^{\circ}\text{C}$), on définit une nouvelle échelle de température. Pour cela on pose :

$T = \theta + (b/a)$. La valeur de (b/a) est : 273,15, donc :

$$T = \theta + 273,15$$

T température absolue en Kelvin (K)

θ température en $^{\circ}\text{C}$

Le zéro absolu correspond donc à $-273,15$ $^{\circ}\text{C}$. Remarquons que l'intervalle entre deux températures s'exprime par le même nombre dans les deux échelles ΔT (K) = $\Delta \theta$ ($^{\circ}\text{C}$).

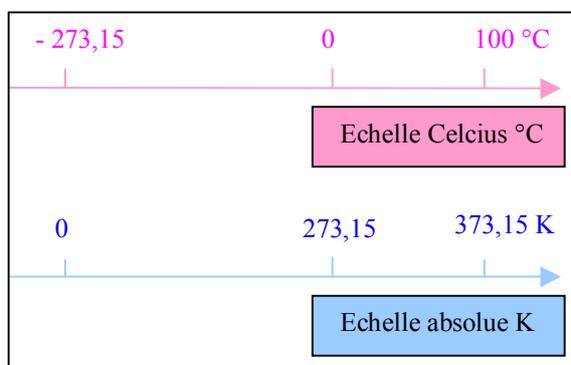


Figure 2.6

8. Modèle du gaz parfait

8.1 Constante du gaz parfait

Si on exprime la température en Kelvin (K) on aura :

$$Y(T) = a (T - 273,15) + b = aT ;$$

$Y(T)$ est indépendant de la nature du gaz donc le coefficient (a) est une constante universelle que l'on note (R) et appelée constante des gaz parfaits. La valeur de R est donnée ci-dessous dans différents systèmes d'unités :

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad ; \quad R = 1,987 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad ; \quad R = 0,082 \text{ l.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

8.2 Equation d'état d'un gaz parfait

Il s'agit d'un modèle dans lequel on néglige les interactions moléculaires du gaz, à l'exception des collisions entre les molécules, et dont le volume propre est négligeable devant le volume du récipient. Lorsqu'un gaz est à faible pression, les interactions entre ses molécules sont faibles. Ainsi, les propriétés d'un gaz réel à basse pression se rapprochent de celles d'un gaz parfait. On peut alors décrire le comportement du gaz par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = n R T$$

n : nombre de moles de gaz

P : pression du gaz

R : constante des gaz parfaits

V : volume occupé par les n moles

T : température absolue du gaz

Cette équation montre que :

à température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression (loi de Boyle-Mariotte) $PV = \text{constante}$;

à pression constante, le volume est proportionnel à la température absolue du gaz (loi de Gay-Lussac) $V/T = \text{constante}$;

à volume constant, la pression du gaz est proportionnelle à sa température absolue (loi de Charles) $P/T = \text{constante}$.

9. Equation d'état de Van Der Waals

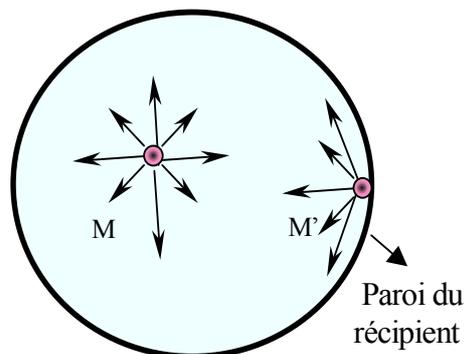
L'équation d'état des gaz parfaits devient très approximative à pression élevée. Elle doit être rectifiée pour prendre en considération les forces attractives ou répulsives et tenir compte du volume propre des molécules.

Considérons une molécule M au sein du gaz ; elle est sollicitée par les molécules voisines par des forces qui s'annulent en moyenne. Une autre molécule très proche de la paroi sera soumise à des forces admettant une résultante normale à cette paroi et dirigée vers le gaz si les forces sont en moyenne attractives.

Donc le gaz exerce sur la paroi une pression moins grande que le gaz parfait qui lui est associé.

L'écart entre la pression qui serait exercée par le gaz parfait et la pression P exercée par le gaz réellement est appelée pression interne. Elle est notée ϖ : $P_{\text{gaz parfait}} - P = \varpi$

D'autre part, si on tient compte du volume propre des molécules, le volume dont dispose les molécules pour se déplacer est inférieur au volume du récipient.



L'équation des gaz parfaits est rectifiée en prenant pour pression : $(P_{\text{gaz parfait}} + \varpi)$ et pour le volume :

$$(V_{\text{récepteur}} - V_{\text{molécules}}) = (V_{\text{gaz parfait}} - b)$$

Pour une mole de gaz, l'équation corrigée devient :

$$(P + \varpi)(V - b) = RT$$

La pression interne diminue lorsque le volume augmente ; en effet les forces attractives diminuent puisque les distances mutuelles augmentent. La pression interne ϖ est donc inversement proportionnelle V^2 ; $\varpi = \frac{a}{V^2}$. L'équation de Van Der Waals s'écrit donc :

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

a et b sont des constantes relatives à 1 mole. Leurs valeurs dépendent de la nature du gaz. $a = 0,36 \text{ Nm}^4$ et $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ pour le CO_2 .

Pour un nombre de moles n, l'équation de Van Der Waals devient :

$$\left(P + \frac{na}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

10. Représentation des différentes transformations de gaz parfait

Une transformation isotherme d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à température constante $T = C^{\text{te}}$. Elle est représentée par :

une droite horizontale en coordonnées d'Amagat (PV, P)

une hyperbole en coordonnées de Clapeyron (P, V)

Une transformation isobare d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à pression constante $P = C^{\text{te}}$. Elle est représentée par :

une droite verticale en coordonnées d'Amagat (PV, P)

une horizontale en coordonnées de Clapeyron (P, V)

Une transformation isochore d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à volume constant $V = C^{\text{te}}$. Elle est représentée :

une droite passant par l'origine et dont la pente est égale à V_0 ($V_0 = C^{\text{te}}$) en coordonnées d'Amagat (PV, P)

une droite verticale en coordonnées de Clapeyron (P, V).

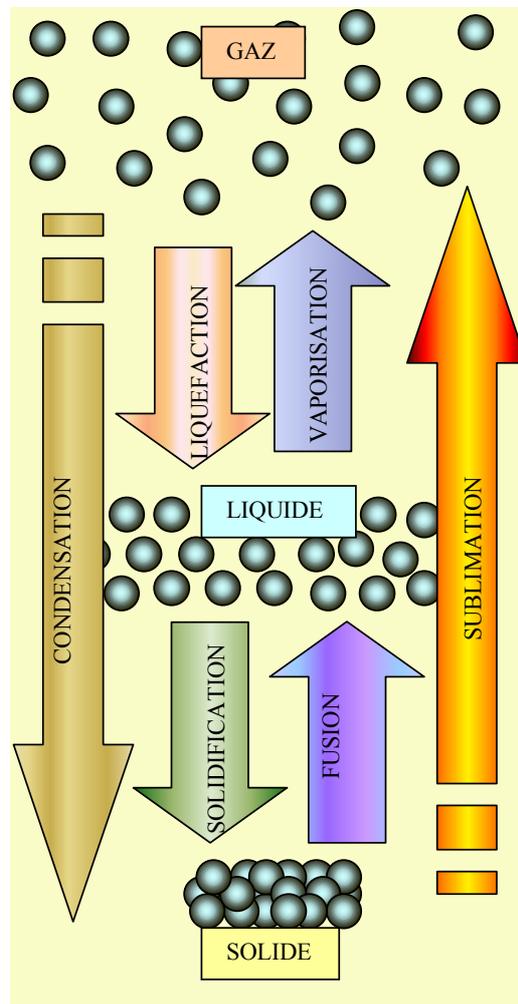
Une transformation est dite adiabatique réversible lorsque l'évolution se fait sans qu'il y ait échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur ($\delta Q = 0$). La représentation de cette transformation dans les différents repères sera étudié dans la suite.

11. Changement de phase des corps purs

La figure (2.7) et le tableau (2.1) schématisent les diverses transitions entre les trois phases : solide, liquide et gazeuse.

Changement de phase	Nom	Exemple
Sol. → Liq.	Fusion	Fusion glace.
Sol. → Gaz	Sublimation	Sublimation de CO_2 sol.
Liq. → Sol.	Solidification	Solidification de H_2O
Liq. → Gaz	Vaporisation	Vaporisation de H_2O
Gaz → Sol.	Condensation	Neige
Gaz → Liq.	Liquéfaction	Rosé

Tableau 2.1



12. Définition de la fraction molaire

On appelle fraction molaire (x_i) du constituant (i) d'un mélange de gaz, la quantité :

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

n_i : nombre de moles du constituant (i) dans le mélange.

$n_T = \sum n_i$: nombre total de moles gazeuses dans le mélange

x_i : fraction molaire de (i). C'est un nombre sans dimensions compris entre 0 et 1.

13. Définition de la Pression partielle

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

En divisant l'expression précédente par $\sum n_i$, il vient : $P_i (V / \sum n_i) = (n_i / \sum n_i) RT$ et compte tenu que : $V / \sum n_i = RT / P$ on aura :

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = x_i P$$

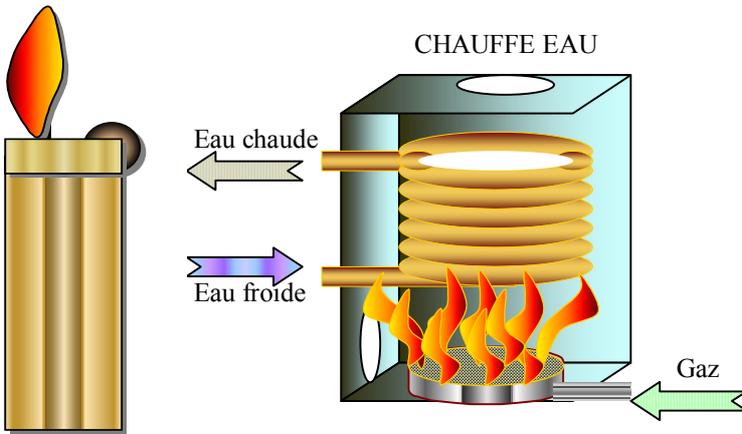
P: pression totale dans le mélange gazeux.

x_i : fraction molaire de (i) dans le mélange.

P_i : pression partielle du constituant (i) dans le mélange. $0 \leq P_i \leq P$

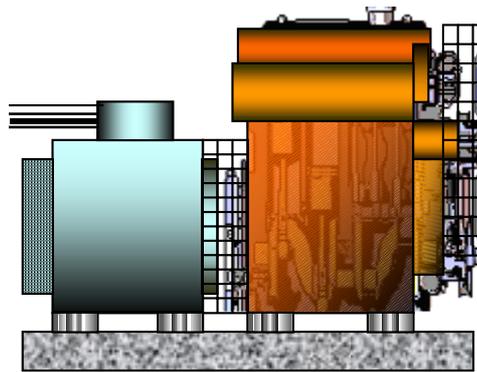
Exercice 2.1

Préciser pour chacun des systèmes ci dessous, s'il s'agit d'un système fermé, ouvert ou isolé :



a) Un briquet allumé

b) Un chauffe eau à gaz en fonctionnement



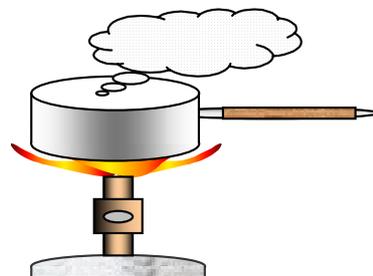
c) Un groupe électrogène en fonctionnement.

d) Une raffinerie en pleine production.

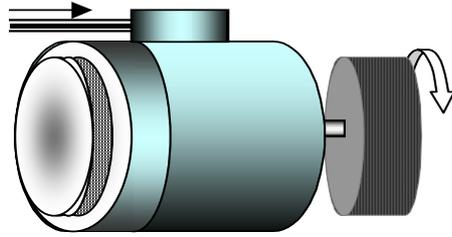
e) Un réfrigérateur en fonctionnement.



f) L'air enfermé dans un ballon

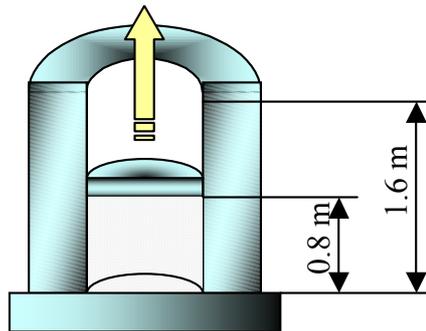


g) Le lait que l'on réchauffe dans une casserole



e) Une meule électrique en fonctionnement.

Exercice 2.2 :



Un gaz est enfermé dans un cylindre de 1,00 m de diamètre, obturé à sa partie supérieure par un piston de masse égale à 50 tonnes, et situé à 0,80 m de la base.

Quel est le travail récupéré si le gaz repousse **brusquement** le piston jusqu'à 1,6 m de la base ? La pression atmosphérique au-dessus du piston est de 1 atm et $g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$.

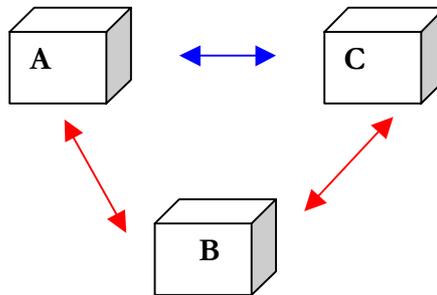
Solution de l'exercice 2.1

- a) Le briquet allumé est un **système ouvert** : il y a échange de matière avec le milieu extérieur (apport d'oxygène et dégagement de CO_2 et de vapeur d'eau)
- b) Un chauffe-eau allumé est un **système ouvert**
- c) Un groupe électrogène en fonctionnement est un système **ouvert** (moteur thermique).
- d) Une raffinerie en pleine production est un système **ouvert**.
- e) Un réfrigérateur en fonctionnement est un système **fermé non isolé**.
- f) Une meule électrique en fonctionnement est un **système fermé** ; il n'y a pas d'échange de matières mais il y a échange d'énergie (reçoit de l'énergie électrique et fournit un travail et de la chaleur).
- g) L'air contenu dans un ballon de football est un système **fermé** et **isolé** si l'on considère que l'enveloppe du ballon en cuir est un isolant thermique.
- h) Le lait que l'on réchauffe dans une casserole est un système **ouvert** (évaporation)

Principe zéro. Notion d'échelles thermométriques

1. Principe zéro

Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce ainsi : Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.



Si A est en équilibre thermique avec B et si B est en équilibre thermique avec C, alors A est aussi en équilibre thermique avec C. Ce principe permet de définir la notion de température, les trois systèmes évoqués étant à la même température.

2. Température et chaleur

La température est une notion empirique découlant du principe zéro de la thermodynamique. Les termes température et chaleur désignent deux notions distinctes:

- la température est une propriété thermodynamique du corps et mesure l'agitation microscopique de la matière.
- la chaleur est une forme d'énergie qui peut être échangée entre deux corps. Elle est proportionnelle à une variation de température.

3. Thermomètre et thermostat

Les températures sont mesurées avec un thermomètre, appareil contenant une substance qui présente des états faciles à définir et à reproduire, comme les points de solidification et d'ébullition de l'eau pure. À partir de ces états, on peut construire une échelle graduée de température.

On peut ainsi déterminer la température de tout système en le mettant en contact thermique avec un autre système (thermomètre) beaucoup plus petit que lui pour que sa température ne soit pas modifiée par celle du thermomètre.

- Le premier système de grande capacité impose sa température au petit (thermomètre) ; c'est un thermostat.
- Le petit système (thermomètre) permet alors d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la température du thermostat, en mesurant une propriété dont on connaît la loi de variation en fonction de la température.

4. Définition d'une échelle de température

La définition complète d'une échelle de température est liée aux quatre points suivants :

- Choix du corps qui constitue le thermomètre .
- Choix d'une propriété spécifique à ce corps (résistivité électrique, volume,...). Cette propriété doit varier de façon régulière avec la température.
- Choix de deux températures de référence θ_1 et θ_2 correspondants aux valeurs x_1 et x_2 de la propriété x choisie en supposant que sa variation avec la température est linéaire par exemple.
- Choix du nombre de division séparant l'intervalle $[\theta_1, \theta_2]$ en fixant le nombre de degré entre θ_1 et θ_2 ($N = \theta_2 - \theta_1$).

Si la propriété x varie linéairement avec la température, l'intervalle $[x_1, x_2]$ est alors également divisé par N parties égales.
 $x = a\theta + b$; $x_1 = a\theta_1 + b$; $x_2 = a\theta_2 + b \Rightarrow x_2 - x_1 = a(\theta_2 - \theta_1)$

$$a = \frac{x_2 - x_1}{\theta_2 - \theta_1} \text{ et } b = x_1 - \left(\frac{x_2 - x_1}{\theta_2 - \theta_1}\right)\theta_1 ; \quad x = \frac{x_2 - x_1}{\theta_2 - \theta_1}\theta + x_1 - \frac{x_2 - x_1}{\theta_2 - \theta_1}\theta_1 \text{ d'où on exprime } \theta \text{ en}$$

fonction de θ_1, x_1, x_2 et de $N = \theta_2 - \theta_1$.

$$\theta = \theta_1 + \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1}\right)N$$

5. Thermomètre à gaz et échelles usuelles de température

5.1 Description du thermomètre à gaz

Le réservoir \textcircled{R} contient une masse de gaz constante ; il est en contact thermique avec le milieu dont on mesure la température. Quand l'équilibre thermique est atteint, on mesure la hauteur h de mercure. La partie coulissante permet par déplacement du réservoir à mercure, de ramener le niveau à la position marquée « Index (I) » avant chaque mesure.

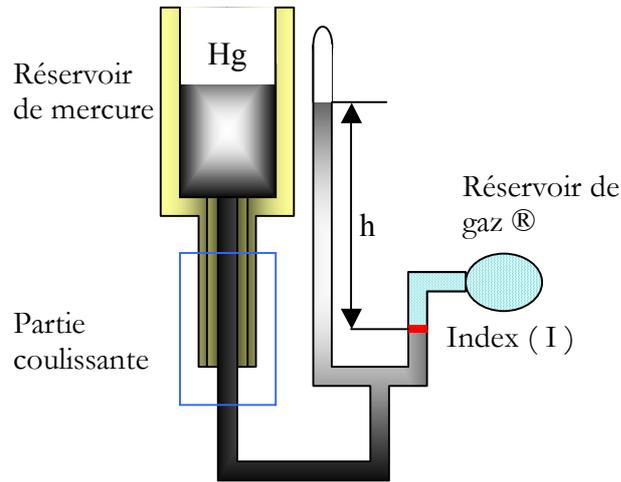


Figure 3.1

Si la pression du gaz varie linéairement avec la température, on aura :

$$\theta = \theta_1 + \left(\frac{P - P_1}{P_2 - P_1} \right) N = \theta_1 + \left(\frac{h - h_1}{h_2 - h_1} \right) N$$

5.2 Echelle centésimale

Sur l'échelle centésimale, l'écart $(\theta_2 - \theta_1)$ est divisé en 100 parties égales ($N = 100$). θ_1 correspond à la température de fusion de l'eau (0°C) et θ_2 à sa température d'ébullition (100°C) sous 1 atm.

$$\theta = \frac{P - P_c}{P_{eb.} - P_c} 100$$

- P : pression correspondant à θ .
- P_c : pression correspondant à $\theta_c = 0^\circ\text{C}$ (fusion de l'eau).
- $P_{eb.}$: pression correspondant à $\theta_{eb} = 100^\circ\text{C}$ (ébullition de l'eau).

Les résultats expérimentaux varient avec la capacité du réservoir à gaz ® . En effet nous avons vu que plus le thermomètre est petit (faible quantité de gaz) plus la mesure est précise. Dans la pratique, on fait plusieurs mesures avec des quantités de gaz de plus en plus petites ; on trace θ en fonction de P_c et on extrapole à $P_c = 0$.

$$\theta = \lim_{P_f \rightarrow 0} \frac{P - P_c}{P_{eb.} - P_c} 100$$

5.3 Echelle Kelvin

C'est l'échelle de température couramment employée en thermodynamique. Le Kelvin (K) est l'unité SI de température. La plus petite température $\theta_{min.}$ que l'on puisse approcher correspond à une pression minimale telle que : $P_{min.} = 0$ d'où on aura :

$$\theta_{min} = \lim_{P_f \rightarrow 0} \frac{-P_c}{P_{éb.} - P_c} 100$$

On trouve expérimentalement : $\theta_{min.} = -273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$ qui correspond dans l'échelle de Kelvin à 0 K, à savoir le zéro absolu.

Les variations de température exprimées à l'aide des deux échelles précédentes s'expriment par le même nombre: une variation $\Delta T = 100 \text{ K}$ correspond à une différence $\Delta \theta = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$.

5.4 Echelle Celsius

L'échelle **Celsius**, très employée dans la vie courante correspond pratiquement à l'échelle centésimale. Le degré Celsius ($^\circ\text{C}$) est défini par la relation suivante :

$$\theta \text{ (} ^\circ\text{C)} = T \text{ (K)} - 273,15$$

Premier principe de la thermodynamique. L'énergie interne

1. L'énergie interne

L'énergie totale (E_t) d'un système en général est égale à la somme:

- De son énergie cinétique (E_{cin}) associée au mouvement de son centre de gravité.
- De son énergie potentielle (E_{pot}) qui dépend de sa position dans le champ de force dans lequel il se trouve.
- D'un terme d'énergie tenant compte de sa composition, que l'on désignera par (U) et qu'on appellera énergie interne.

$$E_t = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} + U$$

L'énergie interne d'un système tient compte de l'énergie qu'il possède du fait de sa masse, de sa température, de sa composition chimique, des interactions entre ses différents constituants, des liaisons chimiques entre les atomes de ses molécules, des liaisons intermoléculaires etc...

Il semble assez difficile de donner une évaluation précise de l'énergie interne sans oublier aucun terme. On pourrait contourner cette difficulté en définissant l'énergie interne d'un système de masse m par la relation d'Einstein: $U = m c^2$; or cette énergie absolue n'apparaît jamais expérimentalement. L'expérience ne permet d'évaluer que des variations (ΔU) de l'énergie interne d'un système lorsqu'il subit des transformations.

En thermodynamique, on s'arrange pour que le système étudié soit immobile $\Delta E_{\text{cin}} = 0$, et que la variation de l'énergie potentielle au cours des transformations soit nulle $\Delta E_{\text{pot}} = 0$. Ainsi, la variation de l'énergie totale d'un système se ramène presque toujours à la variation de son énergie interne: $\Delta E_{tA}^B = \Delta U_A^B$

Au cours de la transformation d'un système, les variations de l'énergie interne peuvent se manifester sous diverses formes: énergie calorifique, énergie électrique, énergie mécanique, énergie chimique. En dehors de toute transformation, ces différentes formes d'énergie sont indiscernables.

2. Enoncé du premier Principe

Premier principe : La variation de l'énergie ΔU_A^B d'un système fermé au cours d'une transformation d'un état A à un état B est égale à la somme des quantités de chaleur Q_A^B et de travail W_A^B que ce système a échangées avec le milieu extérieur.

On peut donc écrire : $\Delta U_A^B = Q_A^B + W_A^B$

L'énergie interne U est une fonction d'état. L'intégration de dU entre deux états A et B donne $\Delta U_A^B = U_B - U_A$. Le résultat de cet intégration ne dépend pas du chemin suivi. Pour des variations élémentaires de l'énergie du système, de la chaleur et du travail échangés durant un temps dt, l'expression mathématique du premier principe devient alors : $dU = \delta W + \delta Q$

Le travail W et la chaleur Q pris séparément ne sont pas généralement des fonctions d'état. Selon le couple de variables choisies, la différentielle de U s'exprime comme suit :

- $U(T, P) ; dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$
- $U(T, V) ; dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$
- $U(P, V) ; dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$

3. Enthalpie d'un système.

On définit la fonction enthalpie par: $H = U + PV$. On aura donc: $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$. Pour un système à composition chimique constante (sans réaction chimique) on aura:

$$dH = (\delta Q + \delta W) + PdV + VdP \quad \text{avec} \quad \delta W = -P_e dV$$

$dH = \delta Q + (P - P_e)dV + VdP$ de plus, si la transformation est réversible, $P = P_e$ à tout moment. L'expression de dH devient alors : $dH = \delta Q + VdP$. Pour une transformation isochore ($V = C^{te}$), $dV = 0$ ce qui implique : $dU = \delta Q_v$ et $\Delta U = Q_v$ (chaleur à volume constant)

Pour une transformation isochore la variation de l'énergie interne est égale à la chaleur à volume constant.

Si la transformation est isobare ($P = C^{te}$), $dP = 0$ ce qui implique $dH = \delta Q_p$. Donc $\Delta H = Q_p$ (chaleur à pression constante)

Pour une transformation isobare la variation de l'enthalpie est égale à la chaleur à pression constante.

4. Capacités calorifique d'un système

Nous avons vu que : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, à volume constant on a :
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = dQ_V$; on pose : $nC_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, ce qui donne $dU = nC_V dT$ et $C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$;
 C_V est la capacité calorifique molaire à volume constant.

On défini aussi la capacité calorifique massique à volume constant par : $\bar{C}_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et
 $dU = m\bar{C}_V dT$

La différentielle de l'enthalpie $H(T,P)$ s'écrit : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ à pression
 constante, il vient : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = dQ_P$. On pose : $nC_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, ce qui donne $dH = nC_P dT$
 et $C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. C_P est la capacité calorifique molaire à pression constante.

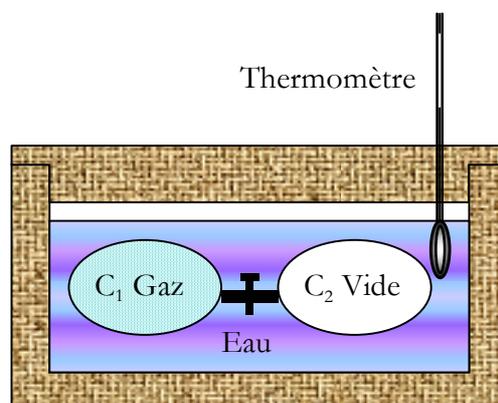
On défini aussi la capacité calorifique massique à pression constante par : $\bar{C}_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ et
 $dH = m\bar{C}_P dT$

Pour un système homogène on a donc :

$$dU = nC_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \text{ et } dH = nC_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

5. Application aux gaz parfaits.

Expérience de Joule : Dans un calorimètre à eau, on immerge un réacteur à deux compartiments; l'un contient un gaz sous une pression modérée proche de l'état parfait, l'autre compartiment est vide.



On ouvre le robinet; le gaz se détend dans le système constitué par le deux compartiments sans apport de travail extérieur.

On constate expérimentalement que la température de l'eau du calorimètre n'a pas varié. Il n'y a donc ni échange de chaleur ni échange de travail entre le gaz et l'eau. $\delta Q = 0$ et $\delta W = 0$ donc: $dU = \delta Q + \delta W = 0$ $\Delta U = 0$ d'où $U_{\text{final}} = U_{\text{initial}}$. Dans cette expérience on a pour le gaz :

$$dU = nC_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0. \text{ Le gaz a subi une détente isotherme irréversible. Comme on a } dT$$

$= 0$ (le thermomètre indique une température constante), on conclut que: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Si on

$$\text{remarque que } nC_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \text{ on en déduit : } n\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Ceci implique que C_v ne dépend pas de V ; il ne dépend que de T et de la nature du gaz. C_v est une fonction de T seulement!

$$\text{L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de } T. \quad dU = nC_v dT$$

La définition complète d'un gaz parfait est: $PV = nRT$ et $dU = nC_v dT$

6. Relation entre C_p et C_v .

D'après la définition de l'enthalpie, on peut écrire :

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]$$

L'énergie interne étant une fonction d'état, en prenant les variables T et V , la différentielle dU s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\}$$

$$C_p = C_v + \frac{1}{n} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \text{ Dans le cas d'un gaz parfait, } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ (} U \text{ ne dépend que de } T \text{)}$$

$$\text{et } P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR \text{ et, on aura : } C_p = C_v + R \quad \text{Dite relation de Mayer pour un gaz parfait.}$$

7. Propriétés thermodynamiques du gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait est calculée au départ de l'équation: $dU = n C_v dT$. L'enthalpie du gaz parfait est une fonction de T seulement: $H = U + PV = U + nRT$
 $dH = dU + nR dT = nC_v dT + nR dT = n(C_v + R) dT \quad \Rightarrow \quad dH = n C_p dT$

On définit le rapport $\gamma = C_p/C_v$; ($\gamma > 1$). Compte tenu de la relation entre C_p et C_v il en résulte pour un gaz parfait : $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

On aura alors : $dU = n C_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$

et $dH = \gamma dU = n C_p dT = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} dT$

8. Transformations d'un gaz parfait

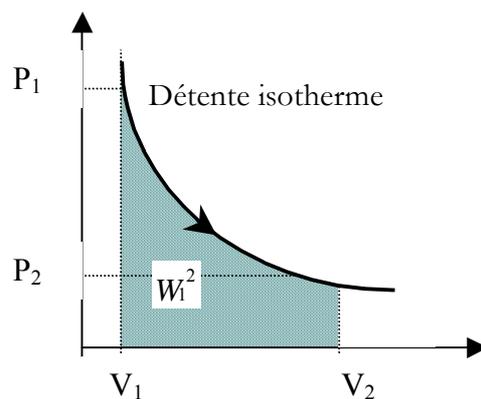
8.1 Transformation isotherme d'un gaz parfait.

La détente et la compression isothermes d'un gaz parfait ont lieu en principe lorsqu'elles s'accompagnent d'un transfert de chaleur. La température reste constante au cours de cette évolution. La représentation d'une évolution isotherme dans un diagramme (P, V), permet d'évaluer le travail par l'aire comprise entre la courbe isotherme d'équation $P = C^e/V$ et les droites verticales V_1 et V_2 .

La température est constante ($\Delta T=0$), il en résulte que la variation de l'énergie interne au cours d'une telle évolution est nulle. $\Delta U_1^2 = n C_v \Delta T = 0$. L'application du premier principe donne : $Q_1^2 + W_1^2 = 0$.

Si la transformation du gaz supposé parfait est réversible, alors $P_e = P$ et. En remplaçant P par $\frac{nRT_1}{V}$, il vient :

$$W_1^2 = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad W_1^2 = -P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}, \text{ car } P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ d'où } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$



8.2 Transformation adiabatique d'un gaz parfait

La détente ou la compression adiabatiques d'un gaz supposé parfait ont lieu dans des systèmes calorifugés; les parois de tels systèmes ne permettent aucun transfert de chaleur entre le système et le milieu extérieur $\delta q = 0$. Il en résulte que : $dU = \delta W$

La variation de l'énergie interne du gaz parfait est donnée par :

$$dU = n C_v dT \text{ en tenant compte de } C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } d(PV) = nRdT, \text{ on obtient : } dU = \frac{d(PV)}{\gamma - 1}$$

Si C_v est constant dans l'intervalle de température $[T_A, T_B]$, l'intégration de la relation précédente entre l'état A et l'état B donne:

$$\Delta U_A^B = W_A^B = n C_v (T_B - T_A) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$$

La relation précédente est valable pour une transformation adiabatique qu'elle soit réversible ou non.

8.2.1 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

Si la transformation adiabatique est réversible on aura à tout moment : $P_e = P$ et $dU = \frac{d(PV)}{\gamma - 1} = -P dV = dW$. Remarquons que dans ce cas particulier W devient une fonction d'état et dW est une différentielle totale exacte.

$\frac{PdV + VdP}{\gamma - 1} = -PdV \Rightarrow VdP + \gamma PdV = 0$ et $\boxed{\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0}$ cette relation est la différentielle logarithmique de $PV^\gamma = C^{te}$. Une transformation adiabatique réversible est donc caractérisée par : $PV^\gamma = C^{te}$

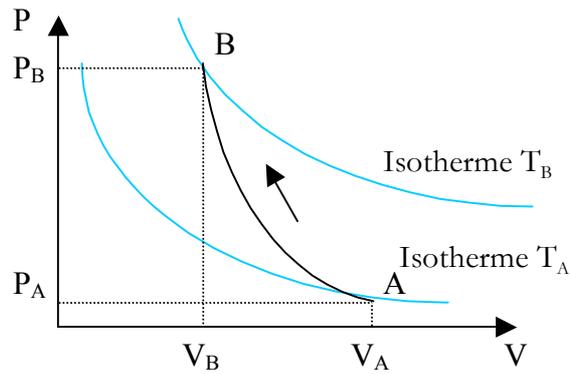
$PV = nRT$ et $PV^\gamma = C^{te}$; en faisant le rapport membre à membre, on obtient : $TV^{\gamma-1} = C^{te}$.

Les équations de la transformation adiabatique réversible en fonction des différents couples de variables sont consignées dans le tableau suivant :

Couples variables	de	Equation (adia. rév.)
P, V		$PV^\gamma = C^{te}$
T, V		$TV^{\gamma-1} = C^{te}$
T, P		$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{te}$

Dans un diagramme de Clapeyron (P, V), la transformation adiabatique réversible est donc représentée par la courbe d'équation : $P = \frac{C^{te}}{V^\gamma}$ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$.

La figure ci-dessous représente une compression adiabatique réversible (AB) et sa position par rapport aux isothermes T_A et T_B dans un diagramme (P, V).



8.2.2 Transformation adiabatique irréversible d'un gaz parfait

Si la transformation adiabatique est irréversible on aura à tout moment : $P_e \neq P$, mais la pression du gaz à la fin de la transformation devient égale à la pression extérieure ($P_B = P_e$). Le travail mis en jeu au cours de la transformation irréversible s'exprime alors comme suit :

$$W_A^B(\text{irrév.}) = -P_B \int_{V_A}^{V_B} dV = -P_B(V_B - V_A)$$

Ce travail est par définition de la transformation adiabatique égal à la variation de l'énergie interne :

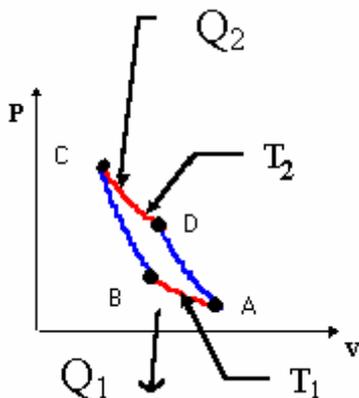
$$W_A^B(\text{irrév.}) = \Delta U_A^B \quad \Rightarrow \quad -P_B(V_B - V_A) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$$

Cette équation combinée à l'équation d'état du gaz parfait permet de calculer deux coordonnées du point B (V_B et T_B par exemple) connaissant les coordonnées du point A et la pression au point B (P_B).

9. Etude du cycle de Carnot d'un gaz parfait.

Le système (gaz parfait) échange de la chaleur avec deux sources : une source chaude à la température ($T_A = T_B$) et une source froide à la température ($T_C = T_D$)

Le cycle de Carnot est constitué par deux transformations isothermes réversibles et deux transformations adiabatiques réversibles. Ce cycle est représenté en coordonnées de Clapeyron (P, V) par la figure ci-dessous :



AB compression isotherme $T_1 = C^{\text{te}}$

BC compression adiabatique $\delta Q = 0$

CD détente isotherme $T_2 = C^{\text{te}}$

DA détente adiabatique $\delta Q = 0$

On peut calculer les quantité de chaleur Q_A^B et Q_C^D reçues par le gaz au cours des deux transformations isothermes AB et CD en fonction des pressions P_A, P_B, P_C et P_D :

$$Q_A^B = nRT_A \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) \text{ et } Q_C^D = nRT_C \ln\left(\frac{P_C}{P_D}\right)$$

Puisque les points B et C d'une part et les points D et A d'autre part sont sur la même adiabatique, on aura :

$$T_B (P_B)^{\gamma/\gamma-1} = T_C (P_C)^{\gamma/\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_C}{P_B}$$

$$T_D (P_D)^{\gamma/\gamma-1} = T_A (P_A)^{\gamma/\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_D}{P_A}$$

Puisque les points A et B d'une part et les points C et D d'autre part sont sur la même isotherme, on aura :

$$T_B = T_A \text{ et } T_C = T_D \quad \left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_C}{P_B} = \frac{P_D}{P_A} \quad \text{d'où} \quad \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_D}{P_C} \quad \text{et} \quad \ln\frac{P_A}{P_B} = -\ln\frac{P_C}{P_D}$$

d'après les expressions de Q_A^B et Q_C^D on obtient : $\frac{Q_A^B}{T_A} + \frac{Q_C^D}{T_C} = 0$; Cette relation est dite identité de **Carnot-Clausius**.

Puisque U est une fonction d'état, sa variation pour l'ensemble des quatre étapes (Cycle) est nulle : $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$. L'application du premier principe pour ce système fermé permet alors d'écrire que : $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} = -(Q_A^B + Q_C^D)$.

On définit le rendement de ce cycle moteur par : $r = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{\text{fourni}}} = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_C^D} = \frac{Q_A^B + Q_C^D}{Q_C^D} = 1 + \frac{Q_A^B}{Q_C^D}$ et d'après l'identité de Carnot-Clausius, on aura :

$$r = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

Ce rendement r du cycle de Carnot est appelé d'une façon générale facteur de Carnot. La valeur de ce rendement ne peut être dépassée pour un moteur fonctionnant entre deux sources de températures T_A (source froide) et T_C (source chaude). Pour que le moteur puisse fonctionner, il faut qu'il y ait une source froide et une source chaude donc $T_A < T_C$. Le moteur monotherme (fonctionnant avec une seule température) n'existe pas.

Ce rendement inférieur à l'unité montre que la conversion de la chaleur en travail par une machine thermique aussi perfectionnée soit-elle, ne pourra en aucun cas se faire intégralement.

10. Le travail et la chaleur. Ces deux formes d'énergie sont-elle équivalentes ?

Nous allons nous efforcer de répondre à cette question cruciale qui nous permettra d'aborder aisément l'énoncé du second principe.

Le travail, comme la chaleur sont deux formes d'énergie, indiscernables au sens du premier principe pourtant elles présentent des différences remarquables :

- L'exemple d'un moteur fonctionnant selon le cycle de Carnot montre que la transformation de la chaleur en travail ($Q \rightarrow W$) n'est pas intégrale, alors que de nombreux exemples pratiques montrent que transformation inverse ($W \rightarrow Q$) peut se faire intégralement.
- Si on se limite au premier principe, une chaleur de 10 kJ fournie par une source en une seconde serait équivalente au travail donné par un moteur dont la puissance est de 10 kW. Ceci n'est pas tout à fait vrai car pour le travail mécanique, ($W=10$ kJ/s), il n'y a aucune ambiguïté dans la valeur de ce travail. Il n'y a pas d'autres précisions à ajouter quant au fonctionnement de ce moteur. Par contre pour la chaleur, ($Q = 10$ kJ/s), il faut préciser la température (T) de la source de chaleur. La « valeur monétaire » de cette chaleur n'est pas la même selon que les 10 kW proviennent d'une source à haute température ou d'une source à plus basse température. Il est évident qu'une chaleur fournie par une source à 20 °C n'a pas une valeur monétaire aussi grande que la même quantité de chaleur provenant d'une source à 4000 °C.

La chaleur est donc une forme d'énergie « dégradée » qui n'est pas tout à fait équivalente aux autres formes d'énergie (énergies mécanique, électrique, ...) qui sont des formes d'énergie de plus grande « valeur monétaire » donc plus nobles.

La revalorisation de la chaleur en travail dépend non seulement de la température de la source chaude qui fournit cette chaleur mais aussi de la température du milieu ambiant (source froide) car nous avons vu plus haut que le moteur qui effectue cette revalorisation doit nécessairement fonctionner entre deux températures et son rendement en dépend.

11. Nécessité d'un second principe

Le premier principe ne tient pas compte des considérations précédentes et attribut la même « valeur » au travail et à la chaleur quelle que soit la température de la source de chaleur. On l'appelle principe d'équivalence parce qu'il ne donne aucune précision quant au sens de la transformation de la chaleur en travail.

Il doit donc être complété ; c'est l'objet du second principe qui sera étudié plus loin. Ce dernier est dit principe d'évolution puisqu'il précise si telle où telle transformation est possible où non.

Calorimétrie

1. Capacité calorifique des corps condensés (solides et liquides)

Les solides et les liquides sont en général peu compressibles : $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \simeq 0$. Les propriétés thermoélastiques ne dépendent donc que de la température en première approximation. Nous avons vu que pour un fluide quelconque :

$$dU = n C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad dH = n C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

L'expérience montre que les termes $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ sont très faibles et on peut les négliger. Nous utiliserons la loi approchée suivante :

Pour les liquides et les solides peu compressibles, l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température :

$$dU = n C_v dT \text{ et } dH = n C_p dT$$

Les variations de volume sont toujours faibles, que ce soit sous l'effet de la température ou celui de la pression. Le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ est donc toujours négligeable. Le terme $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ est faible, l'intégrale $\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ qui mesure la variation d'enthalpie d'un système lorsque la pression varie d'une manière isotherme de P_1 à P_2 reste faible si ΔP est inférieur à quelques centaines d'atmosphères.

$n C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ mesure une variation d'énergie interne par unité de température à volume constant. Or, cela signifie que la mesure expérimentale de C_v implique un chauffage à volume constant, c'est à dire où l'on empêche la dilatation. En pratique, pour les corps condensés (solides et liquides) C_v n'a pas de signification physique intéressante. Les valeurs des capacités calorifiques disponibles dans les tables de données pour les corps condensés sont celles des C_p , même si ce n'est pas précisé.

Dans le cas des solides et des liquides peu compressibles, à la suite d'approximations, on peut appliquer les mêmes formules que pour les gaz parfaits : $dU \simeq n C_v dT$ et $dH \simeq n C_p dT$

2. Chaleur latente L (L_v ou L_f)

- L_v : Chaleur latente de vaporisation
- L_f : Chaleur latente de fusion

C'est la chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du corps étudié pour changer d'état à température constante. Pour un corps de masse m :

$Q = m L$ chaleur latente en kJ kg^{-1}
--

Remarques :

- pour les corps purs, les changements d'état s'effectuent à **température fixe**, sous pression donnée.
- les changements de phase correspondent à des changements d'organisation des atomes ou molécules.
- les changements de phase s'accompagnent d'un changement de volume massique : $V = 1 / \rho$ (V volume massique et ρ masse volumique) ; généralement, lors de la fusion, V augmente. Pour l'eau, à la fusion, V diminue
- pour l'eau : $L_f = 80 \text{ cal g}^{-1}$, $L_v = 535 \text{ cal g}^{-1}$ (sous 1 atm).

3. Méthode des mélanges. Cas des solides

On se propose de déterminer la capacité calorifique d'un corps solide de masse m . On peut pour cela utiliser le calorimètre représenté par la figure 1. C'est essentiellement un vase métallique contenant une masse M d'eau, lui-même placé à l'intérieur d'un dispositif adiabatique.

Soit T_0 la température initiale de l'eau et du vase supposés en équilibre thermique. Le corps solide porté à une température T_1 (en général on choisit $T_1 > T_0$). On plonge alors le corps dans le calorimètre le plus rapidement possible, et on referme aussitôt le couvercle. On agite, et on observe qu'au bout d'un certain temps l'ensemble est en équilibre à une température T_2 comprise entre T_0 et T_1 .

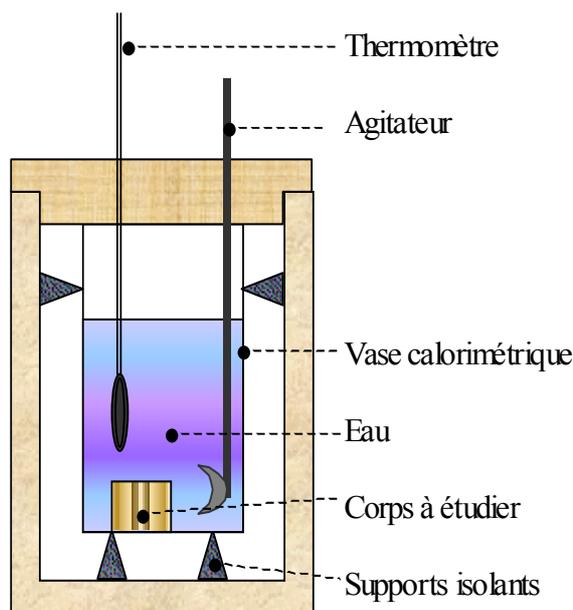


Fig.1 : Calorimètre de Berthelot

Désignons par μ la masse d'eau qui aurait même capacité calorifique que le vase calorimétrique et ses accessoires (thermomètre et agitateur) : μ est appelée « valeur en eau » du calorimètre. Soit d'autre part C_0 la chaleur massique de l'eau. En supposant l'isolation thermique parfaite, et puisque l'opération a lieu à pression constante (pression atmosphérique), on aura :

$$\sum_i Q_i = \sum_i \Delta H_i = 0 \text{ (système adiabatique)}$$

$$\Delta H_{\text{corps}} + \Delta H_{\text{calo.}} = 0$$

La température du corps est passée de T_1 à T_2 et celle du calorimètre de T_0 à T_2 .

$$\Delta H_{\text{corps}} = m C_p (T_2 - T_0) \text{ et } \Delta H_{\text{calo.}} = (M + \mu) C_0 (T_2 - T_0)$$

L'équation calorimétrique exprimant la conservation de l'enthalpie s'écrit alors :

$$M C_p (T_2 - T_1) + (M + \mu) C_0 (T_2 - T_0) = 0$$

Dans cette équation la capacité calorifique C_p du corps est inconnue. La chaleur massique de l'eau C_0 est égale à 1 calorie par gramme et par Kelvin. $C_0 = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$. La calorie (symbole cal) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1 g d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C sous la pression atmosphérique normale.

L'équation calorimétrique donne la valeur de la chaleur massique moyenne C_p exprimée en $\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$. Les masses sont en grammes et les températures en K

Pour déterminer μ on fait une expérience préliminaire en versant de l'eau chaude dans le calorimètre initialement froid. La mesure de la température d'équilibre permet de calculer μ à partir de l'équation calorimétrique. On peut convertir C_0 en $\text{J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ sachant que :

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J.} \quad \text{On trouve : } C_0 = 4,184 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

4. Résultats concernant les C_p des solides

Remarquons tout d'abord que pour un solide, de même d'ailleurs que pour un liquide, il est tout à fait impossible de mesurer directement la capacité calorifique à volume constant C_v : cette mesure supposerait en effet de renfermer le corps dans une enveloppe de volume constant ce qui est impossible à cause de la dilatation du corps à étudier.

Le tableau ci-dessous donne la capacité calorifique massique à pression constante C_p' pour différents corps simples à l'état solide à température et pression ordinaires, ainsi que les masses atomiques M et les produits $M C_p' = C_p$ (capacité calorifique molaire à pression constante).

Corps	M (g)	C_p' ($\text{cal.g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$C_p = M C_p'$ ($\text{cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Be	9	0,39	3,5
B	10,8	0,24	2,6
Diamant	12	0,12	1,4
Al	27	0,21	5,7
Fe	55,8	0,11	6,1
Cu	63,5	0,093	5,9

Ag	108	0,055	5,9
Sb	122	0,050	6,1
Pb	207	0,03 1	6,4

On constate, sauf pour les éléments légers (Be, B, C) que la chaleur molaire est approximativement la même pour tous les solides, soit $C_p \approx 6 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; C'est la règle de Dulong et Petit

En fait C_p est une fonction croissante de la température ; il tend vers zéro quand $T \rightarrow 0$ pour tous les corps. La figure 2 montre une tendance à la saturation pour les hautes températures; dans le cas des éléments légers la loi de variation de $M C_p$ est bien de la même forme, mais la saturation n'est pas atteinte aux températures ordinaires.

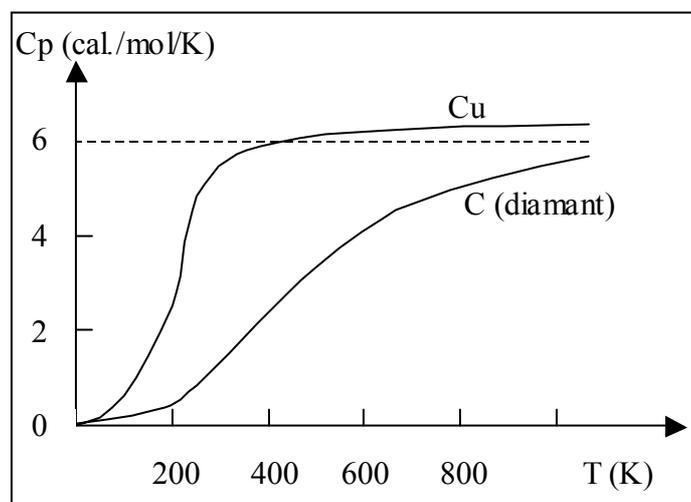


Fig.2 : Capacité calorifique molaire des solides

5. Méthode électrique. Cas des liquides

La méthode électrique consiste à chauffer le liquide renfermé dans un calorimètre adiabatique à l'aide d'une résistance. La connaissance de l'énergie électrique fournie et de l'élévation de température permet à partir de l'équation calorimétrique de déterminer la capacité calorifique du liquide étudié.

La méthode du courant stationnaire consiste à faire passer le liquide dans un tube contenant une résistance chauffante. Lorsqu'un état de régime stationnaire est établi, il est facile de relier le débit du liquide, la puissance électrique, les températures T_1 et T_2 à l'entrée et à la sortie avec la chaleur massique.

6. Cas des gaz

On peut utiliser la méthode du courant stationnaire; mais il existe des méthodes particulières pour chaque gaz.

- **Cas des gaz monoatomiques**

Nous avons vu que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, on démontre (théorie cinétique des gaz parfaits) que l'énergie interne d'une mole de ce gaz est : $\Delta U = \frac{3}{2}R\Delta T$

Donc on déduit que : $C_v = \frac{3}{2}R$. L'expérience confirme exactement ce résultat. La figure 3 indique les valeurs de C_v pour l'argon (Ar : gaz monoatomique).

• **Cas des gaz diatomiques**

Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, le modèle basé sur la théorie cinétique des gaz fait apparaître la température comme une mesure de l'agitation thermique due a divers mouvements (rotation, translation, vibration, ...). L'énergie interne d'une mole de ce gaz diatomique est $\Delta U = \frac{5}{2}R\Delta T$. Donc on déduit que : $C_v = \frac{5}{2}R$.

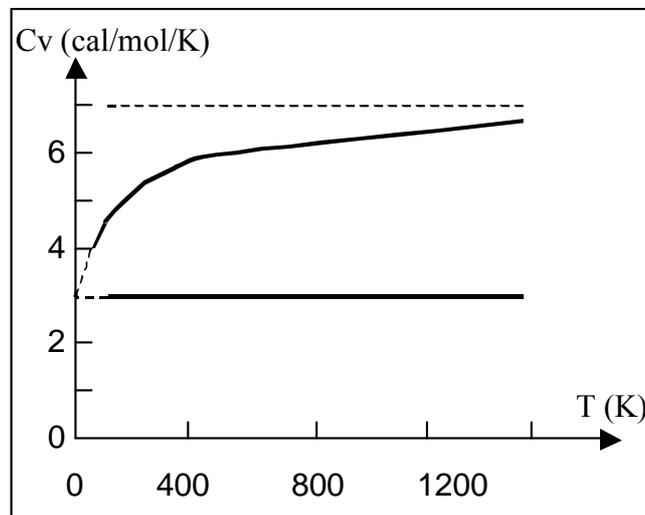


Fig. 3 : Capacité calorifique molaire des gaz

L'expérience confirme ce résultat mais seulement à la température ordinaire (25 °C). La figure 3 indique les valeurs de C_v en fonction de T pour l'hydrogène (H_2 : gaz diatomique). C_v tend vers $7 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ aux très hautes températures.

7. Expressions de la quantité de chaleur δQ - Coefficients calorimétriques d'un gaz

On considère une mole d'un gaz et deux états : état 1 (P, V, T) et état 2 ($P+dP, V+dV, T+dT$). Quelle quantité de chaleur faut-il fournir pour passer de l'état 1 à l'état 2 ?

L'état d'un gaz (1 mole) est défini par 3 variables P, V, T reliées entre elles une relation $f(P, V, T) = 0$ (équation d'état). On a donc deux variables d'état indépendantes :

$$T \text{ et } V : \quad \delta Q = C_v dT + \ell dV \quad (1)$$

$$T \text{ et } P : \quad \delta Q = C_p dT + h dP \quad (2)$$

$$V \text{ et } P : \quad \delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad (3)$$

Les six coefficients l , h , λ , μ , C_v et C_p sont appelés : coefficients calorimétriques. Calculons l , h , λ et μ .

T et P étant les variables indépendantes : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ (4), On remplace (4) dans (1) et (3) :

- dans (1) : $\delta Q = C_v dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

$$\text{soit : } \delta Q = [C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P] dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (5)$$

- dans (3) : $\delta Q = \mu \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + \lambda dP$

$$\text{soit : } \delta Q = \mu \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + [\mu \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \lambda] dP \quad (6)$$

- les comparaisons entre (5) et (2) donnent :

$$C_p = C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ soit : } l = (C_p - C_v) / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$h = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ soit : } h = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

mais comme on a : $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$. On obtient :

$$h = - (C_p - C_v) / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V . \text{ L'identification des équations (6) et (2) donne : } \mu \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_p$$

$$\text{soit aussi : } \mu = C_p / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$h = \mu \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \lambda \text{ soit aussi : } \lambda = C_v / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$\lambda = C_v / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$
$\mu = C_p / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
$l = (C_p - C_v) / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
$h = - (C_p - C_v) / \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$

8. Coefficients thermoélastiques

Les coefficients thermoélastiques d'un gaz, déterminés expérimentalement permettent d'établir les équations d'état ; ce sont :

• coefficient de dilatation à pression constante	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
• coefficient d'augmentation de pression à volume constant	$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
• coefficient de compressibilité isotherme	$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
• coefficient de compressibilité adiabatique	$\chi_0 = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_0$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1 \Rightarrow \frac{\alpha}{\chi_T \beta} = p$$

La dérivation de l'équation d'état donne les coefficients thermoélastiques, l'intégration de deux de ces coefficients fournit l'équation d'état. Pour un gaz parfait, on aura :

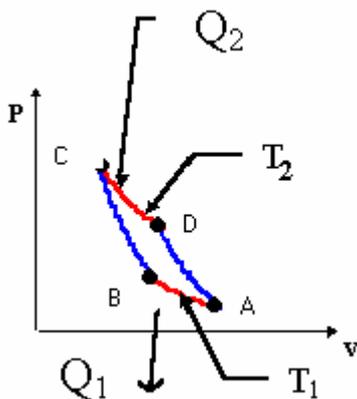
$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \text{ et } \chi_T = \frac{1}{p}$$

Second principe - entropie

1. Etude du cycle de Carnot d'un gaz parfait

Le système (gaz parfait) échange de la chaleur avec deux sources : une source chaude à la température ($T_A = T_B$) et une source froide à la température ($T_C = T_D$)

Le cycle de Carnot est constitué par deux transformations isothermes réversibles et deux transformations adiabatiques réversibles. Ce cycle est représenté en coordonnées de Clapeyron (P, V) par la figure ci-dessous :



- AB compression isotherme $T=T_1 = \text{cste}$
- BC compression adiabatique $\delta Q = 0$
- CD détente isotherme $T=T_2 = \text{cste}$
- DA détente adiabatique $\delta Q = 0$

On peut calculer les quantité de chaleur Q_A^B et Q_C^D reçues par le gaz au cours des deux transformations isothermes AB et CD en fonction des pressions P_A, P_B, P_C et P_D :

$$Q_A^B = nRT_A \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) \text{ et } Q_C^D = nRT_C \ln\left(\frac{P_C}{P_D}\right)$$

Puisque les points B et C d'une part et les points D et A d'autre part sont sur la même adiabatique, on aura :

$$T_B (P_B)^{\gamma/\gamma-1} = T_C (P_C)^{\gamma/\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_C}{P_B}$$

$$T_D (P_D)^{\gamma/\gamma-1} = T_A (P_A)^{\gamma/\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_D}{P_A}$$

Puisque les points A et B d'une part et les points C et D d'autre part sont sur la même isotherme, on aura : $T_B = T_A$ et $T_C = T_D$

$$\left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\gamma-1/\gamma} = \frac{P_C}{P_B} = \frac{P_D}{P_A} \text{ d'où } \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_D}{P_C} \text{ et } \ln\frac{P_A}{P_B} = -\ln\frac{P_C}{P_D}$$

on obtient : $\frac{Q_A^B}{T_A} + \frac{Q_C^D}{T_C} = 0$ Cette relation est dite identité de **Carnot-Clausius**.

Puisque U est une fonction d'état, sa variation pour l'ensemble des quatre étapes (Cycle) est nulle : $\Delta U_{\text{cycle}}=0$. L'application du premier principe pour ce système fermé permet alors d'écrire que : $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} = -(Q_A^B + Q_C^D)$.

On définit le rendement de ce cycle moteur par $r = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{\text{fourni}}} = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_C^D} = \frac{Q_A^B + Q_C^D}{Q_C^D} = 1 + \frac{Q_A^B}{Q_C^D}$ et d'après l'identité de Carnot-Clausius, on aura :

$$r = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

Ce rendement r du cycle de Carnot est appelé d'une façon générale facteur de Carnot. La valeur de ce rendement ne peut être dépassée pour aucun moteur fonctionnant entre deux sources de températures T_A (source froide) et T_C (source chaude). Pour que le moteur puisse fonctionner, il faut qu'il y ait une source froide et une source chaude donc $T_A < T_C$. Le moteur monotherme (fonctionnant avec une seule température) n'existe pas.

Ce rendement inférieur à l'unité montre que la conversion de la chaleur en travail par une machine thermique aussi perfectionnée soit-elle, ne pourra en aucun cas se faire intégralement.

2. Le travail et la chaleur. Ces deux formes d'énergie sont-elles équivalentes ?

Nous allons nous efforcer de répondre à cette question cruciale qui nous permettra d'aborder aisément l'énoncé du second principe.

Le travail, comme la chaleur sont deux formes d'énergie, indiscernables au sens du premier principe pourtant elles présentent des différences remarquables :

- L'exemple d'un moteur fonctionnant selon le cycle de Carnot montre que la transformation de la chaleur en travail ($Q \rightarrow W$) n'est pas intégrale, alors que de nombreux exemples pratiques montrent que transformation inverse ($W \rightarrow Q$) peut se faire intégralement.

- Si on se limite au premier principe, une chaleur de 10 kJ fournie par une source en une seconde serait équivalente au travail donné par un moteur dont la puissance est de 10 kW. Ceci n'est pas tout à fait vrai car :

Pour le travail mécanique, ($W=10$ kJ/s), il n'y a aucune ambiguïté dans la valeur de ce travail. Il n'y a pas d'autres précisions à ajouter quant au fonctionnement de ce moteur.

Par contre pour la chaleur, ($Q = 10$ kJ/s), il faut préciser la température (T) de la source de chaleur. La « valeur monétaire » de cette chaleur n'est pas la même selon que les 10 kW proviennent d'une source à haute température ou d'une source à basse température. Il est évident qu'une chaleur fournie par une source à 20 °C n'a pas une valeur monétaire aussi grande que la même quantité de chaleur provenant d'une source à 4000 °C.

La chaleur est donc une forme d'énergie « dégradée » qui n'est pas tout à fait équivalente aux autres formes d'énergie (énergies mécanique, électrique, ...) qui sont des formes d'énergie de plus grande « valeur monétaire » donc plus nobles.

La revalorisation de la chaleur en travail dépend non seulement de la température de la source chaude qui fournit cette chaleur mais aussi de la température du milieu ambiant (source

froide) car nous avons vu plus haut que le moteur qui effectue cette revalorisation doit nécessairement fonctionner entre deux températures et son rendement en dépend.

3. Nécessité d'un second principe.

Le premier principe ne tient pas compte des considérations précédentes et attribut la même « valeur » au travail et à la chaleur quelle que soit la température de la source de chaleur. On l'appelle principe d'équivalence parce qu'il ne donne aucune précision quant au sens de la transformation de la chaleur en travail.

Il doit donc être complété ; c'est l'objet du second principe qui sera étudié plus loin. Ce dernier est dit principe d'évolution puisqu'il précise si telle ou telle transformation est possible ou non.

4. Caractéristiques générales du second principe.

L'expérience montre que lors de la transformation du travail en chaleur, le phénomène peut se limiter à la modification de l'état thermodynamique d'un seul corps ; par exemple lors de l'échauffement au cours du frottement ou de l'échauffement électrique par effet de Joule. Le travail se transforme dans ce cas intégralement en chaleur.

Tandis que lors de la transformation de la chaleur en travail, accompagnée du refroidissement du corps qui cède cette chaleur, l'expérience conduit à l'idée qu'il n'est pas possible de transformer une calorie de chaleur intégralement en travail.

Cette différence de comportement de la transformation de la chaleur en travail comparée à la transformation du travail en chaleur conduit à l'aspect unidirectionnel des phénomènes physiques naturelles ; en pratique, on n'a jamais constaté le passage spontané de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud.

En présence d'un écart de température entre deux sources, il est possible d'obtenir un travail. La mise en contact non contrôlé de ces deux sources élimine toute possibilité de production d'un travail.

En étudiant le cycle de Carnot, nous avons vu que la transformation d'une certaine quantité de chaleur ($Q > 0$ fournie au système) en travail ($W < 0$ cédé par le système) se faisait toujours avec des pertes (rendement de Carnot inférieur à l'unité). Donc on a toujours :

- Dans le cas de la transformation de la chaleur en travail (moteur) : $Q > -W$
- Dans le cas de la transformation du travail en chaleur (frottements ; effet de Joule) : $W = -Q$

Le second principe représente l'ensemble des ces deux propositions :

$$Q > -W \quad \text{et} \quad W = -Q$$

Les flèches indiquent le sens de la transformation.

5. Existence de la fonction entropie S.

Le premier principe établit l'existence d'une fonction d'état : énergie interne notée U, qui pour un système isolé, reste constante quelles que soient les évolutions qui prennent naissance à l'intérieur de ce système. $Q + W = 0$ (système isolé)

Le second principe établit l'existence d'une fonction d'état : entropie notée S, qui pour un système isolé, contrairement à l'énergie interne, conserve sa valeur seulement dans les évolutions réversibles et croît toujours dans les évolutions irréversibles.

6. Expressions de $\delta Q_{\text{rév}}$ pour un gaz parfait

Pour démontrer l'existence de l'entropie S, nous allons d'abord établir les expressions de $\delta Q_{\text{rév}}$ pour un gaz parfait en fonction des divers couples de variables.

L'expression du premier principe permet d'écrire :

$$\delta Q_{\text{rév}} = dU - \delta W_{\text{rév}} \quad \text{avec} \quad \delta W_{\text{rév}} = -P dV \quad \text{et} \quad dU = n C_v dT$$

$$\delta Q_{\text{rév}} = n C_v dT + P dV \quad \text{variables (T,V)}$$

En introduisant la fonction enthalpie $H = U + PV$, on aura :

$$dH = dU + P dV + V dP \quad \Rightarrow \quad dU = dH - P dV - V dP$$

$$\delta Q_{\text{rév}} = dU - \delta W = (dH - P dV - V dP) + P dV = dH - V dP \quad \text{avec} \quad dH = n C_p dT$$

$$\delta Q_{\text{rév}} = n C_p dT - V dP \quad \text{variables (T,P)}$$

Enfin en introduisant l'équation d'état du gaz parfait, $PV = n R T$ on obtient : $P dV + V dP = n R dT$ en remplaçant dans l'expression précédente de $\delta Q_{\text{rév}}$, $n dT$ par $\frac{P}{R}dV + \frac{V}{R}dP$, on obtient :

$$\delta Q_{\text{rév}} = C_p \left(\frac{P}{R} dV + \frac{V}{R} dP \right) - V dP = C_p \frac{P}{R} dV + C_p \frac{V}{R} dP - V dP$$

$$\delta Q_{\text{rév}} = C_p \frac{P}{R} dV + \left(\frac{C_p}{R} - 1 \right) V dP \quad \text{variables (V,P)}$$

7. Définition de la fonction entropie S

L'existence de fonction entropie S est démontrée en se basant sur le fait que l'élément différentielle $\delta Q_{\text{rév}}$ de la quantité de chaleur n'est pas une différentielle totale exacte mais possède toujours un facteur intégrant qui dépend uniquement de la température du système. Si multiplie $\delta Q_{\text{rév}}$ par le facteur $(1/T)$, on obtient :

$$\frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{n C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV ; \text{ on constate que pour cette forme différentielle : } \left(\frac{\partial \left(\frac{n C_v}{T} \right)}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ car pour}$$

un gaz parfait C_v ne dépend que de T

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{P}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \left(\frac{nR}{V} \right)}{\partial T} \right)_V = 0. \text{ On constate}$$

que $\frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{n C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV$ est une différentielle totale exacte ; l'intégration de cette différentielle donne une nouvelle fonction d'état notée S et appelée entropie. On pose donc : $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{n C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV$

8. Expressions différentielles de la fonction entropie

Pour un gaz parfait les expressions de dS en fonction des divers couples de variables sont :

- $dS = n C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ variables (T, V)
- $dS = n C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ variables (T, P)
- $dS = n C_p \frac{dV}{V} + n C_v \frac{dP}{P}$ variables (V, P)

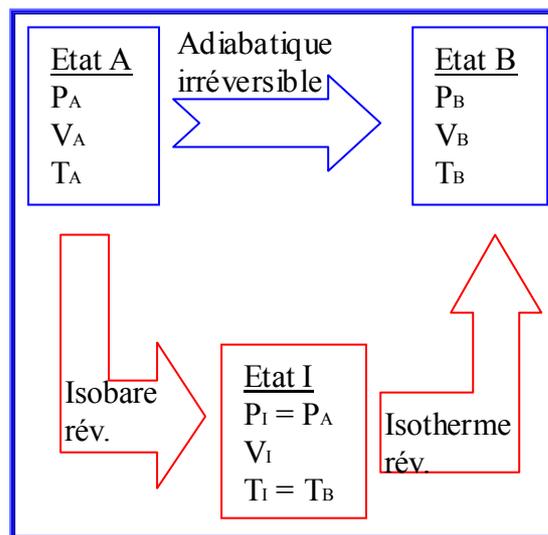
Dans les transformations réversibles du gaz parfait, on peut donc calculer la variation d'entropie ΔS par intégration de l'expression différentielle dS . Comme la variation de cette fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi, on peut immédiatement étendre cet énoncé aux transformations irréversibles :

Dans les transformations irréversibles des gaz parfaits, on peut toujours calculer la variation d'entropie ΔS ; le calcul doit être mené et ne peut être mené que selon un **chemin réversible au choix**. Le tableau suivant donne les expressions de ΔS pour différentes transformations.

Chauffage isobare	$\int_{T_A}^{T_B} n C_p \frac{dT}{T}$
Chauffage isochore	$\int_{T_A}^{T_B} n C_v \frac{dT}{T}$
Isotherme	$\int_{V_A}^{V_B} nR \frac{dV}{V} = \int_{P_A}^{P_B} -nR \frac{dP}{P}$

Adiabatique réversible	$\Delta S = 0$ car $\delta Q_{\text{rév}} = 0$
Adiabatique irréversible	$\Delta S = \int_{T_A}^{T_B} n C_p \frac{dT}{T} + \int_{P_A}^{P_B} -nR \frac{dP}{P}$ $\Delta S = \int_{T_A}^{T_B} n C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_B} nR \frac{dV}{V}$ $\Delta S = \int_{V_A}^{V_B} n C_p \frac{dV}{V} + \int_{P_A}^{P_B} -n C_v \frac{dP}{P}$

Pour une transformation adiabatique irréversible, on choisit généralement un chemin réversible constitué de deux étapes réversibles; par exemple une première étape de A à I isobare suivie d'une deuxième étape de I à B isotherme conformément au schéma suivant :



Remarque : d'autres chemins constitués de deux étapes réversibles peuvent être choisis. Dans certains cas, il est alors indispensable de calculer les coordonnées de l'état intermédiaire I.

9. Entropie d'un corps pur

L'entropie d'un corps pur n'est jamais mesurée, mais calculée. Ainsi, pour le chauffage isobare d'une phase $dS = \frac{dH}{T} = \frac{n C_p dT}{T}$ soit, par intégration :

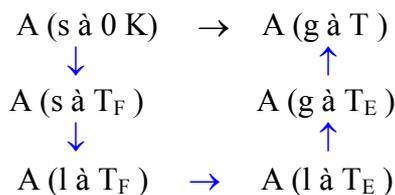
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_p \cdot \frac{dT}{T} \text{ Calculable après mesure de } C_p = C_p(T) .$$

Variation d'entropie d'un corps pur au cours d'un changement de phase ($\alpha \rightarrow \beta$)

Tout changement de phase isobare étant également isotherme (car la température de changement d'état du corps pur reste constante. Il vient :

$$\Delta S_{\alpha}^{\beta} = \int_{T_{\alpha\beta}} \frac{dH}{T} = \frac{1}{T_{\alpha\beta}} \int dH = \frac{\Delta H_{\alpha}^{\beta}}{T_{\alpha\beta}},$$

Pour une mole d'un corps pur A à trois phases (s, l, g) chauffé de 0 K à T la variation d'entropie est:



$$\Delta S_0^T = S(T) - S(0) = \int_0^T C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_E} C_p(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_E}{T_E} + \int_{T_E}^T C_p(g) \frac{dT}{T}$$

10. Troisième principe

L'expérience (Nernst) et la mécanique statistique (Planck) conduisent à poser : $S(0) = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour la plupart des solides cristallins. Les tables thermodynamiques contiennent généralement les entropies molaires standard des corps purs.

11. Exemple de calcul

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

$$S_{298}^0(\text{eau}, l) = 70 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{P_{298}}^0(\text{eau}, l) = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{P_{298}}^0(\text{eau}, g) = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_E(\text{eau}, g) = 40,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad T_E = 373 \text{ K}$$

La transformation comporte deux chauffages isobares de phase pur et une transformation d'état du corps pur (E = ébullition ; passage de l'état liquide à l'état vapeur) :

$$S_{423}^0(\text{eau}, g) - S_{298}^0(\text{eau}, l) = C_{P_{298}}^0(\text{eau}, l) \ln\left(\frac{T_E}{T_0}\right) + \frac{\Delta H_E(\text{eau})}{T_E} + C_{P_{298}}^0(\text{eau}, g) \ln\left(\frac{T}{T_E}\right)$$

$$S_{423}^0(\text{eau}, g) - 70 = 75 \ln\left(\frac{373}{273}\right) + \frac{40600}{373} + 34 \ln\left(\frac{423}{373}\right)$$

$$S_{423}^0(\text{eau}, g) = 70 + 16,8 + 108,8 + 4,3 = 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Soit, pour 36 g :

$$S_{423}^0(\text{eau}, g) = 200 \cdot (36 / 18) = 400 \text{ J.K}^{-1}$$

12. Exemples de calcul de ΔS

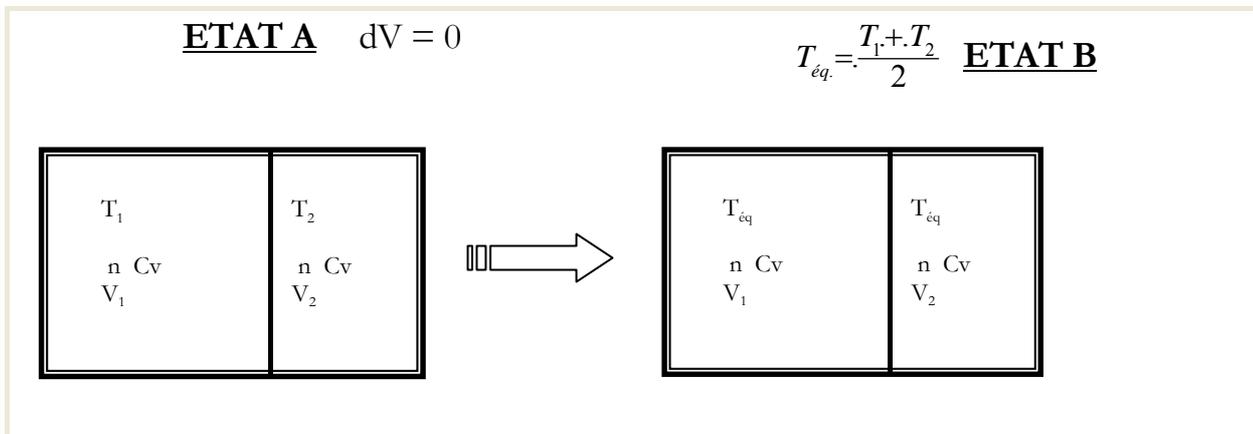
12.1 Equilibre thermique de deux systèmes

On considère deux mêmes quantité d'un gaz parfait séparées par une paroi fixe conductrice de chaleur ; l'ensemble est thermiquement isolé (adiabatique).

$$dS(1) = \frac{\delta Q_{V, \text{rév.}}}{T} = n \cdot C_{v, \text{m}} \cdot \frac{dT}{T}$$

$\Delta S(1) = n \cdot C_{v, \text{m}} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{éq.}}}{T_1}\right)$ positif ou négatif de même pour le sous/système (2), on aura :

$$\Delta S(2) = n \cdot C_{v, \text{m}} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{éq.}}}{T_2}\right) \text{ positif ou négatif et } \Delta S(\text{tot.}) = \Delta S(1) + \Delta S(2) = n \cdot C_{v, \text{m}} \cdot \ln\left(\frac{(T_{\text{éq.}})^2}{T_1 \cdot T_2}\right) \geq 0$$



Conclusion : L'entropie totale augmente au cours de cette transformation ($dS_{\text{tot.}} > 0$). La transformation opposée (Etat B \rightarrow Etat A) n'est jamais observée.

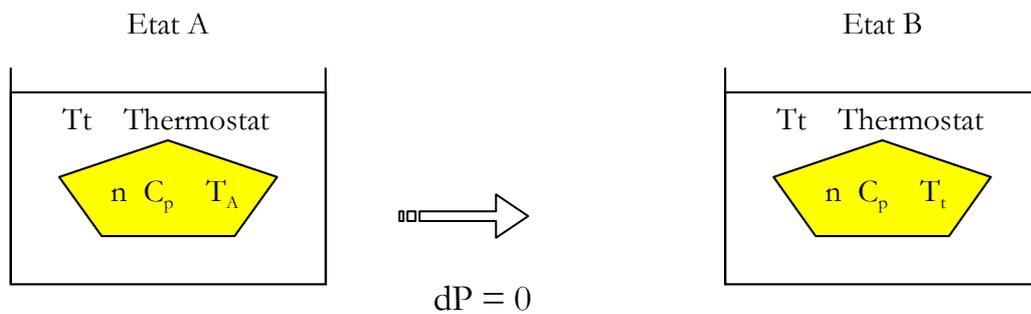
12.2 Equilibre thermique d'un système au contact d'un thermostat

$$\Delta S(\text{sys.}) = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{th}}}{T_A}\right) \text{ positif ou négatif}$$

$$\Delta S(\text{th.}) = \int \frac{\delta Q_{\text{rév.}}(\text{th.})}{T_{\text{th}}} = \frac{1}{T_{\text{th}}} \int \delta Q_{\text{rév.}}(\text{th.})$$

Puisque l'ensemble thermostat et système est thermiquement isolé, on aura : $\delta Q_{\text{rév.}}(\text{th.}) = -\delta Q_{\text{rév.}}(\text{sys.})$

$$\Delta S(\text{th.}) = -\frac{1}{T_{\text{th}}} \int \delta Q_{\text{rév.}}(\text{sys.}) = -n \cdot C_p \cdot \frac{T_{\text{th}} - T_A}{T_{\text{th}}} \text{ positif ou négatif.}$$



$$\Delta S_{tot.} = \Delta S(sys) + \Delta S(th) \qquad \Delta S_{tot.} = n \cdot C_p \left[\ln \left(\frac{T_{th}}{T_A} \right) - \frac{T_{th} - T_A}{T_{th}} \right] \geq 0$$

Conclusion : L'entropie totale augmente au cours de cette transformation ($dS_{tot.} > 0$).

12.3 Mélange spontané de deux gaz parfaits

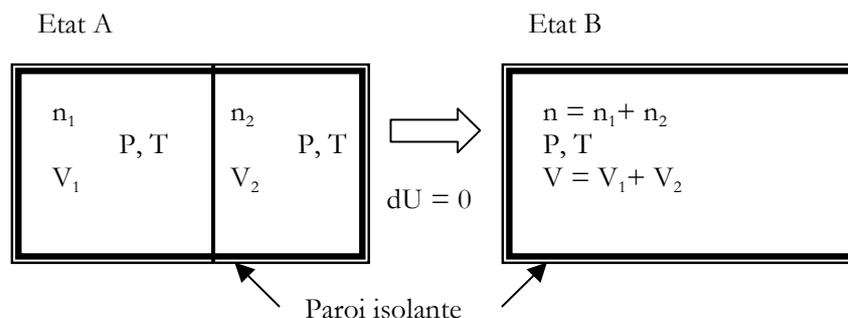
La pression et la température, initialement uniformes dans le système, restent inchangés. Chaque gaz subit l'équivalent d'une détente isotherme ; sa pression passe de P à $P_i = X_i P$.

$$\Delta S(1) = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} = -n_1 R \ln X_1 \geq 0$$

$$\Delta S(2) = n_2 R \ln \frac{V}{V_2} = -n_2 R \ln X_2 \geq 0$$

$$\Delta S(tot.) = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \geq 0$$

$$\Delta S(tot.) = -R \sum n_i \ln X_i \geq 0$$



Conclusion : L'entropie totale augmente au cours du mélange ($dS_{tot.} > 0$). La transformation opposée (Etat B \rightarrow Etat A) n'est jamais observée. L'énoncé du second principe est une généralisation des calculs précédents aux transformations des systèmes réels.

Il existe toujours une fonction d'état extensive, appelée entropie et notée S, telle que :

$dS = \delta Q_{rév} / T$. Dans toute transformation spontanée d'un univers l'entropie totale augmente ($dS_{tot.} > 0$). $\Delta S_{tot.} = 0$ correspond à un état d'équilibre stable.

LES REACTIONS CHIMIQUES - THERMOCHIMIE

1. variable chimique (ξ)

Les coefficients stœchiométriques (ν_i) sont des nombres qui permettent d'équilibrer simplement l'équation chimique d'une transformation. Pour une réaction notée :



$$\nu_i = a_i \text{ pour un corps } La \text{ du membre de droite}$$

$$\nu_i = -a_i \text{ pour un corps du membre de gauche}$$

Compte tenu de ce formalisme, l'équation stœchiométrique s'écrit : $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$ où A_i est

l'atome correspondant à l'élément (i)

Conservation de la masse : $\sum_{i=1}^N \nu_i M_i = 0$ où M_i est la masse molaire de l'élément (i)

La variable chimique (ξ) maîtrise les variations des quantités de matière liées aux transformations chimiques; sa valeur mesure l'avancement de la réaction.

Equation stœchiométrique	$a_1 A_1$	+	$a_2 A_2$	=	$a_3 A_3$	+	$a_4 A_4$
instant t_0	n_1^0		n_2^0		n_3^0		n_4^0
instant t	$n_1^0 - x$		$n_2^0 - \frac{a_2 x}{a_1}$		$n_3^0 + \frac{a_3 x}{a_1}$		$n_4^0 + \frac{a_4 x}{a_1}$
instant t $x = a_1 \xi$	$n_1^0 - a_1 \xi$		$n_2^0 - a_2 \xi$		$n_3^0 + a_3 \xi$		$n_4^0 + a_4 \xi$

D'une façon générale, on peut écrire : $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$

A l'instant initial $n_i = n_i^0 \Rightarrow \xi_{\min} = 0$. On obtient ξ_{\max} en imposant $n_i \geq 0 \quad \forall i$. La réaction s'arrête quand l'un des réactif est complètement épuisé $n_i = 0$. Le domaine d'existence de ξ est alors : $\xi_{\min} < \xi < \xi_{\max}$.

2. Grandeurs molaires partielles

La composition d'un système en transformation chimique varie au cours du temps, ce

qui affecte évidemment les grandeurs d'état. Soit $Z = Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N)$ une grandeur d'état quelconque fonction des deux variables intensives T et P et des nombres de moles n_i des N substances (i) dans le système. Z est donc fonction de $(N+2)$ variables.

La différentielle dZ s'écrit donc :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

L'indice n est mis pour n_1, n_2, \dots, n_N

L'indice n_j est mis pour n avec n_i exclu.

$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$ est appelée grandeur (Z) molaire partielle de (i) dans le mélange.

C'est ainsi que l'on définit, entre autres :

- Le volume molaire partiel de (i) dans le mélange noté : $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$
- L'enthalpie molaire partielle de (i) dans le mélange notée : $h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$

3. Grandeurs de réaction

Les grandeurs de réaction apparaissent lorsqu'on exprime les grandeurs d'état dans le système de variables (T, P, ξ) . Soit $Z = Z(T, P, \xi)$ une fonction d'état :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta Z_R$ est appelée grandeur (Z) de réaction.

On définit ainsi :

$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}$: volume de réaction

$\left(\frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{T,P}$: capacité calorifique (isobare) de réaction

$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$: enthalpie de réaction

L'identification des différentielles $dZ_{T,P,(n_1,n_2,\dots,n_N)}$ et $dZ_{T,P,(\xi)}$ conduit à l'égalité suivante:

$$\Delta Z_R = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot z_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Une grandeur de réaction est égale à la somme stœchiométrique des grandeurs molaires partielles correspondantes. On obtient ainsi :

$$\Delta V_R = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i V_i \quad ; \quad \Delta H_R = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i h_i \quad ; \quad \Delta n_R = \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \quad ; \quad \Delta m_R = \left(\frac{\partial m}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i M_i \text{ (loi de Lavoisier) } \dots$$

Une grandeur standard de réaction est égale à somme stœchiométrique des grandeurs molaires (partielles) des constituants du mélange pris dans leur état standard.

L'état standard est un état de référence; nous adopterons pour l'état standard les conventions suivantes :

Substance	Etat standard
Un gaz	Le gaz parfait sous une atmosphère
Un liquide	Le liquide pur sous une atmosphère
Un solvant	Le liquide pur sous une atmosphère
Un soluté	La solution 1 M sous une atmosphère
Un solide	Le solide pur sous une atmosphère

Remarque: La température de référence n'est pas imposée, sauf indication contraire, elle sera prise égale à 298,15 K (25°C).

On notera les grandeurs standards comme suit :

$C_p^0(\text{CO}_2) = 37,13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à la température $T_0 = 298,15 \text{ K}$ pour la capacité calorifique molaire à pression constante de CO_2 à la température de 25 °C.

$$(\Delta C_p^0)_R = \sum \nu_i C_p^0(i)$$

Pour la réaction suivante : $\text{C}(\text{graph.}) + \text{O}_2 (\text{g}) = \text{CO}_2 (\text{g})$ à la température de 298,15 K, on aura :

$$\begin{aligned} (\Delta C_p^0)_R &= \sum \nu_i C_p^0(i) = C_p^0(\text{CO}_2) - C_p^0(\text{Cgraph.}) - C_p^0(\text{O}_2) \\ &= 37,13 - 8,64 - 29,36 \\ &= -0,87 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Les chaleurs de réaction

Ce sont les quantités de chaleur mises en jeu lorsque seule la variable chimique évolue dans un système fermé.

- Pour une réaction isobare et isotherme $\delta Q_{T,P} = dH_{T,P}$

$Q_{T,P} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$ qui se simplifie dans l'hypothèse d'une production de chaleur constante

$$Q_{T,P} = \Delta H_R \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi = \Delta H_R \Delta \xi \quad \text{soit : } \Delta H_R = \frac{Q_{T,P}}{\Delta \xi}$$

L'enthalpie de réaction est calculable après mesure de la chaleur mise en jeu lors de la transformation isobare et isotherme d'une quantité connue de réactifs selon une loi stœchiométrique donnée.

$Q_{T,P}$ sera compté positivement si l'énergie entre dans le système (réaction endothermique) et négativement dans le cas contraire (réaction exothermique).

- Pour une réaction isochore et isotherme : $\delta Q_{T,V} = dU_{T,V}$

$Q_{T,V} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$ qui se simplifie dans l'hypothèse d'une production de chaleur constante

$$Q_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \Delta \xi \quad \text{or, } \Delta H_R = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

On rappelle que pour une fonction

$F(x,y,z)$ on a :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

Pour la fonction $U(V,P,\xi)$ à T constante on aura :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$$\Delta H_R = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Compte tenu de $\Delta V_R = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} =$ volume molaire de réaction, l'expression de ΔH_R

devient :

$$\Delta H_R = \frac{Q_{T,V}}{\Delta \xi} + \Delta V_R \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + P \right]$$

L'enthalpie de réaction est calculable après mesure de la chaleur mise en jeu lors de la transformation isobare et isotherme d'une quantité connue de réactifs selon une loi stœchiométrique donnée.

En pratique, la relation précédente est souvent simplifiée car :

- pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend pas du volume (loi de Joule) donc $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} = 0$. En appliquant la loi des gaz parfaits on aura : $\Delta V_R = \frac{RT}{P} \Delta n_R = \frac{RT}{P} \sum v_i(\text{gaz})$

$$\Delta H_R = \frac{Q_{T,P}}{\Delta \xi} = \frac{Q_{T,V}}{\Delta \xi} + RT \sum_i v_i(\text{gaz}) \quad \text{où} \quad \Delta H_R = \Delta U_R + RT \sum_i v_i(\text{gaz})$$

- pour les solides et les liquides : ΔV_R est souvent négligeable ($\Delta V_R \simeq 0$ pour les phases

condensées).

$$\Delta H_R = \frac{Q_{T,P}}{\Delta\xi} = \frac{Q_{T,V}}{\Delta\xi} \text{ où } \Delta H_R = \Delta U_R \text{ pour les corps condensés}$$

5. Enthalpies de formation d'un corps composé. Loi de Hess

La réaction de formation d'un corps décrit la formation d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris dans leur état le plus stable sous les conditions standards

Exemples :

Formation de H ₂ SO ₄ liq.	H ₂ (g)+S (s)+2O ₂ (g)=H ₂ SO ₄ (l)	$\Delta H_{f,298}^0 = -814 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Formation de HNO ₃ liq.	$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})+\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})=\text{HNO}_3(\text{l})$	$\Delta H_{f,298}^0 = -174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Formation de C ₂ H ₂ gaz	2 C(graph.)+H ₂ (g)=C ₂ H ₂ (g)	$\Delta H_{f,298}^0 = +227 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

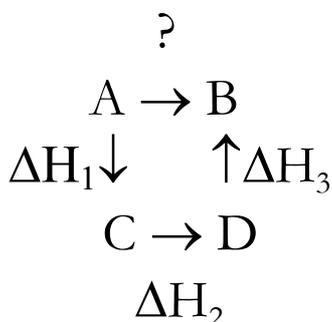
Les enthalpie de formation sont rarement obtenues directement, elles résultent généralement de combinaisons linéaires (loi de Hess) et résument ainsi de très nombreuses données expérimentales.

Toute transformation chimique est facilement construite au départ des réactions de formation :

$$\Delta H_R = \sum v_i \Delta H_f(i)$$

La loi de Hess affirme que l'enthalpie d'une réaction peut être calculée par combinaison linéaire d'enthalpies de réactions judicieusement choisies; cette loi découle évidemment de l'existence de H comme grandeur d'état et s'explique comme suit:

Pour utiliser les données tabulées relatives aux enthalpies standards de formations, de combustion, de changement de phase, dans le calcul d'une enthalpie de réaction quelconque, se produisant dans des conditions autres que les conditions standards, on fait appel au fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Supposons que la réaction : A → B peut se décomposer en plusieurs étapes

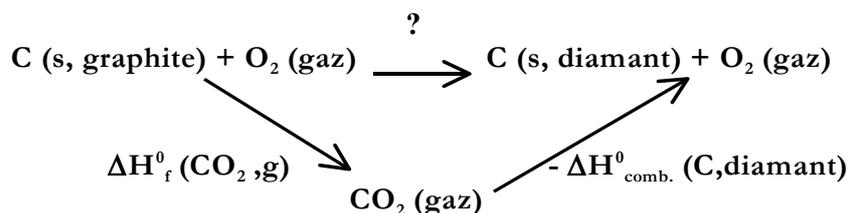


alors, comme H est une fonction d'état, on doit avoir $\Delta H_{AB} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ et de façon plus générale, si une réaction peut se décomposer en N étapes, numérotées i=1,2,3..N, alors

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N v_i \Delta H_i$$

Exemples: Considérons la transformation du graphite en diamant:

C (s, graphite) → C (s, diamant); dans des conditions standards de température et de pression ($T=298,15$ K, $P=1$ atm), ce processus, impossible à réaliser expérimentalement, peut se représenter par le cycle de Hess suivant :



La première réaction dans ce cycle est la formation de CO_2 (gaz) à partir des éléments pris dans leurs états standards (carbone graphite et oxygène gaz), pour laquelle on connaît l'enthalpie standard $\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5$ kJ mol⁻¹.

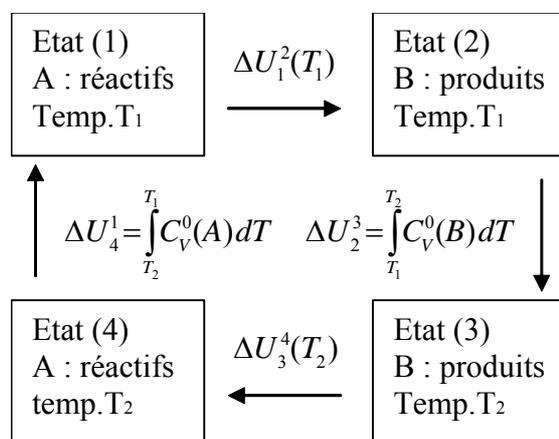
La seconde réaction dans le cycle est la réaction inverse de combustion du diamant, donc $-\Delta H_{\text{comb.}}^0(\text{C, d})$. On trouve dans les tables, l'enthalpie de combustion de divers composés organiques, dont le diamant : $\Delta H_{\text{comb.}}^0(\text{C, d}) = -395,40$ kJ mol⁻¹. Selon le cycle précédent, on aura donc : $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_{\text{comb.}}^0(\text{C, diam}) = -393,51 - (-395,40) = 1,89$ kJ mol⁻¹

6. La loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff fixe la variation de ΔH_R selon la température, à pression constante.

Supposons que la réaction $A \rightarrow B$ soit effectuée à volume constant. A désigne les réactifs et B les produits. Soit $\Delta U_1^2(T_1)$ la chaleur de cette réaction à la température T_1 . Quelle est la variation de l'énergie interne $\Delta U_1^2(T_2)$ de cette même réaction à une température différente T_2 ?

Considérons les quatre états du système schématisés ci-dessous, et désignons par $C_V^0(A)$ et $C_V^0(B)$ les capacités calorifiques à volume constant des systèmes A et B qui sont généralement des fonctions de la température T. On parcourt ce cycle dans le sens des flèches à partir de l'état (1).



Les variations d'énergie interne selon les 4 étapes du cycle sont :

- $\Delta U_1^2(T_1)$ variation de l'énergie interne de la réaction (1) \rightarrow (2) à la température T_1 .
- $\Delta U_2^3 = \int_{T_1}^{T_2} C_V^0(B) dT$ variation d'énergie de l'étape (2) \rightarrow (3) et correspondant au chauffage des produits (B) de la température T_1 à la température T_2 .
- La variation de l'énergie interne de la réaction (3) \rightarrow (4) à la température T_2 est égale à celle de la réaction inverse changée de signe. $\Delta U_3^4(T_2) = -\Delta U_4^3(T_2)$. Or l'étape (4) \rightarrow (3) est la même que l'étape (1) \rightarrow (2), il n'y a que la température qui change. Donc on peut écrire $\Delta U_3^4(T_2) = -\Delta U_1^2(T_2)$. C'est la variation d'énergie interne $\Delta U_1^2(T_2)$ que l'on veut calculer.
- $\Delta U_4^1 = \int_{T_2}^{T_1} C_V^0(A) dT$ variation d'énergie de l'étape (4) \rightarrow (1) et correspondant au chauffage des réactifs (A) de la température T_2 jusqu'à la température T_1 .

En écrivant que la variation totale d'énergie interne est nulle pour le cycle, on obtient la formule de Kirchhoff.

$$\Delta U_1^2(T_1) + \Delta U_2^3 + \Delta U_3^4(T_2) + \Delta U_4^1 = 0$$

$$\Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V^0(B) dT + \int_{T_2}^{T_1} C_V^0(A) dT$$

$$\Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_V^0(B) - C_V^0(A)] dT$$

de façon générale, on pose : $C_V^0(B) - C_V^0(A) = (\Delta C_V^0)_R = \sum_i \nu_i C_V^0(i)$

$$\Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_V^0(i) dT$$
 Formule de Kirchhoff pour une réaction à volume constant.

Pour un faible intervalle de température, on peut souvent considérer les capacités calorifiques constantes, et la formule se simplifie :

$$\Delta U_1^2(T_2) = \Delta U_1^2(T_1) + \sum_i \nu_i C_V^0(i) [T_2 - T_1]$$
 Formule de Kirchhoff simplifiée

Pour les chaleurs de réaction à pression constante, on considère un cycle analogue au précédent, mais parcouru à pression constante, et on écrirait que la variation d'enthalpie est nulle au cours du cycle :

$$\Delta H_1^2(T_2) = \Delta H_1^2(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_P^0(i) dT$$
 Formule de Kirchhoff pour une réaction à pression constante.

Les C_p étant cette fois les capacités calorifiques à pression constante. Pour un faible intervalle de température, on a de même :

$$\Delta H_1^2(T_2) = \Delta H_1^2(T_1) + \sum_i \nu_i C_P^0(i) [T_2 - T_1]$$
 Formule de Kirchhoff simplifiée

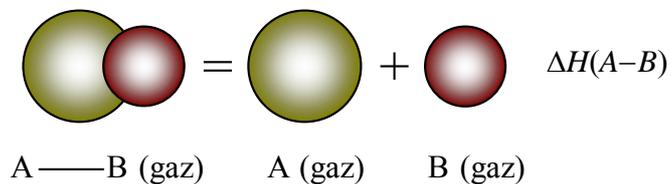
L'expression différentielle de la loi de Kirchhoff est :

$$d(\Delta H_R)_p = (\Delta C_V^0)_R dT = \sum_i \nu_i C_V^0(i) dT$$

Remarque : les ΔH_R varient peu avec la pression.

7. L'enthalpie (où énergie) de liaison

L'enthalpie de liaison correspond à la rupture, en phase gazeuse, d'une mole de liaisons :



Soit la molécule de méthane CH_4 qui comprend 4 liaisons C - H. La rupture de ces liaisons à l'état gazeux s'écrit : $CH_4(g) = C(g) + 4 H(g)$

$$\Delta H_{dis}^0 = 4 \cdot \Delta H^0(C-H)$$

D'après la loi de Hess on peut écrire :

$$\Delta H_{dis}^0 = \Delta H_f^0(C(g)) + 4\Delta H_f^0(H(g)) - \Delta H_f^0(CH_4(g))$$

$$\Delta H^0(C-H) = \frac{\Delta H_f^0(C(g)) + 4\Delta H_f^0(H(g)) - \Delta H_f^0(CH_4(g))}{4}$$

Les équilibres chimiques – Enthalpie libre

1) Enthalpie libre d'une réaction chimique

On définit une nouvelle fonction thermodynamique : $G = H - T.S$, appelée enthalpie libre ; c'est une fonction d'état dont la différentielle est :

$$\begin{aligned} dG = dH - T.dS - S.dT \quad \text{avec } H = U + PV \quad \Rightarrow \quad dH &= dU + d(PV) \\ &= (\delta Q + \delta W) + (PdV + VdP) \\ &= TdS - PdV + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned}$$

En remplaçant dH dans l'expression de dG, il vient :

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$$

A température constante on aura :

$$dG = V dP \quad . \text{ Pour 1 mole de gaz supposé parfait on aura : } dG = V dP = \left(\frac{RT}{P} \right) dP$$

En exprimant les pressions en atm. et en intégrant de $P_0 = 1$ atm. (pression standard de référence) à P, il vient :

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P_0}^P RT \frac{dP}{P} \quad \Rightarrow \quad G - G^0 = RT (\ln P - \ln P_0)$$

Avec $\ln P_0 = \ln 1 = 0$; **la pression étant par convention exprimée en atm.**, on aura :

$$G - G^0 = RT \ln P \quad \Rightarrow \quad G = G^0 + RT \ln P$$

et pour un constituant (i), on écrira :

$$G_i = G_i^0 + RT \ln P_i$$

Pour une réaction chimique à température constante ; l'enthalpie libre de la réaction est :

$$\Delta G_R^0 = \sum \nu_i G_i^0 = \sum \nu_i (G_i^0 + RT \ln P_i)$$

$$\Delta G_R = \sum \nu_i G_i^0 + RT \sum \nu_i \ln P_i$$

$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \sum \nu_i \ln P_i$, compte tenu de la transformation : $\sum \nu_i \ln P_i = \ln \prod P_i^{\nu_i}$, on

obtient : $\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \prod P_i^{\nu_i}$

On appelle affinité A_R de la réaction :

$$A_R = - \Delta G_R, \text{ donc on aura : } A_R = A_R^0 - RT \ln \prod P_i^{\nu_i}$$

Dans le cas général où une réaction fait intervenir des substances dans un état autre que l'état gazeux, cette relation s'écrit :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \Pi a_i^{v_i} \quad \text{où } a_i \text{ représente l'activité du constituant (i) .}$$

- $a_i = P_i$: Pression partielle du constituant (i) s'il s'agit d'un gaz parfait.
- $a_i = x_i$: fraction molaire du constituant i s'il s'agit d'une solution idéale condensée (solide ou liquide).
- $a_i = 1$: S'il s'agit d'un corps pur condensé (non mélangé).

L'affinité d'un système fermé en réaction chimique peut prévoir si une réaction donnée peut ou non se faire dans le sens direct (de la gauche vers la droite).

- Si $A_R = -\Delta G_R > 0$, alors la réaction progresse vers la droite.
- Si $A_R = -\Delta G_R < 0$, la réaction n'est pas possible vers la droite ;
- Si $A_R = -\Delta G_R = 0$, il y a équilibre ; la réaction n'évolue ni dans un sens ni dans l'autre.

2) Condition d'équilibre. Loi d'action de masse.

Si à l'instant initial l'affinité est positive, le système va réagir (la réaction évolue vers la droite). La composition va varier de manière à ce que le système évolue vers l'état d'équilibre caractérisé par $A_R = -\Delta G_R = 0$.

A_R est une fonction strictement décroissante et positive au cours de la réaction chimique.

L'évolution de la composition est décrite par la variable chimique, tel que $dn_i = v_i d\xi$

$$\text{D'où } n_i = n_i^0 + v_i \xi$$

• Calcul de la composition à l'équilibre

La condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \Pi (a_i)_{\text{éq.}}^{v_i} = 0$$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln \Pi (a_i)_{\text{éq.}}^{v_i} = f(\xi_{\text{éq.}})$$

Où $\xi_{\text{éq.}}$ est la valeur de ξ à l'équilibre. On définit la constante d'équilibre K par :

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K$$

d'où $K = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$; la condition d'équilibre s'écrit encore :

$$K = \Pi (a_i)_{\text{éq.}}^{v_i} = \text{fonction de } \xi_{\text{éq.}}$$

Cette formulation de la constante d'équilibre est appelée loi d'action de masse. Si le système est exclusivement un mélange gazeux, on aura $K = \prod P_i^{v_i} = \text{fonction de } \xi_{\text{éq.}}$

3) Facteurs influençant un équilibre chimique en phase homogène

Quand on modifie un des paramètres de l'équilibre d'un système (P, T ou composition), ce système cesse d'être en équilibre. Il se produit alors une transformation qui modifie la composition du système jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint.

Le sens du déplacement de l'équilibre peut être retrouvé dans la plupart des cas à partir du principe de Le Chatelier, mais comme on le verra dans la suite, cette règle ne s'applique pas absolument dans tous les cas.

3.1 « Principe » de Le Chatelier.

Toute perturbation qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un système à l'équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui tend à s'opposer à la perturbation.

3.2 Déplacement l'équilibre dû à une modification de la température

Considérons un équilibre réalisé à une température T et sous une pression P constante. A l'équilibre on peut écrire :

$$\Delta G_R = 0 \Leftrightarrow \ln K = -\frac{\Delta G_R^0}{RT}$$

Compte tenu de $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$ on aura : $\ln K = -\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$

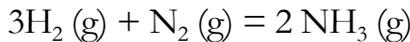
Pour connaître le sens de variation de K en fonction de T, on étudie le signe de sa dérivée par rapport à T : $\frac{dK}{dT}$ où ce qui revient au même le signe de $\frac{d \ln K}{dT}$, puisque la fonction logarithme est strictement monotone croissante.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} \quad \text{formule de Van't Off}$$

On a supposé que ΔH_R^0 ne dépend pas de T dans l'intervalle de température considéré.
La formule de Van't Off donne le sens de variation de K(T) en fonction de T.

3.3 Déplacement l'équilibre dû à une modification de la pression totale

La loi d'action de masse qui régit l'équilibre en phase gazeuse fait intervenir les pressions partielles des constituants. Ces pressions partielles peuvent s'exprimer en fonction de la pression totale et des fractions molaires. Prenons comme exemple la réaction suivante :



$$K = \prod (P_i)_{\text{éq}}^{v_i} = (P_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2 (P_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^{-3} (P_{\text{N}_2})_{\text{éq}}^{-1} \quad P_i = X_i P_t$$

$$K = (x_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2 (x_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^{-3} (x_{\text{N}_2})_{\text{éq}}^{-1} P_t^{2-3-1}$$

$$K = (\prod (x_i)_{\text{éq}}^{v_i}) (P_t)^{\sum v_i}$$

La pression totale figure dans l'expression précédente avec l'exposant $\sum v_i$

- Si $\sum v_i > 0$, une augmentation de la pression totale aura tendance à augmenter K , l'équilibre est détruit. Pour que K reste constant, la réaction va se déplacer vers un nouvel état d'équilibre et redonner K sa valeur initiale en agissant sur le terme $\prod (x_i)^{v_i}$ qui va donc diminuer pour compenser l'augmentation de $(P_t)^{\sum v_i}$; l'équilibre se déplacera donc vers l'augmentation des réactifs c'est à dire vers la gauche.
- Si $\sum v_i < 0$, une augmentation de la pression totale aura tendance à diminuer K ; la réaction va alors se déplacer vers un nouvel état d'équilibre et redonner à K sa valeur initiale en agissant sur le terme $\prod (x_i)^{v_i}$ qui va donc augmenter pour compenser la diminution due à $(P_t)^{\sum v_i}$; l'équilibre se déplacera donc vers l'augmentation des produits c'est à dire vers la droite.

3.4 Déplacement l'équilibre dû à une modification de la composition à T et V constants

Considérons par exemple un système homogène gazeux, la constante d'équilibre est toujours donnée par l'expression $K = (\prod (x_i)_{\text{éq}}^{v_i}) (P_t)^{\sum v_i}$ en tenant compte de la définition de la fraction molaire ($x_i = n_i / \sum n_i$), il vient :

$$K = (\prod (n_i)_{\text{éq}}^{v_i}) (P_t / \sum n_i)^{\sum v_i}$$

Après modification de la composition à T et V constants, l'expression de ΔG_R devient :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \left[\prod (n_i)^{v_i} \left(\frac{P_t}{\sum n_i} \right)^{\sum v_i} \right] \text{ compte tenu de l'équation d'état du gaz parfait}$$

$$P_t V = (\sum n_i) RT, \text{ on aura : } \Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \left[\prod (n_i)^{v_i} \left(\frac{RT}{V} \right)^{\sum v_i} \right]$$

à l'équilibre : $\Delta G_R = 0$ $\Delta G_R^0 + RT \ln \left(\prod (n_{i \text{ éq}})^{\nu_i} \left(\frac{RT}{V} \right)^{\sum \nu_i} \right) = 0$

$$K = \prod (n_{i \text{ éq}})^{\nu_i} \left(\frac{RT}{V} \right)^{\sum \nu_i}$$

• **Addition d'un produit ou d'un réactif.**

Cette dernière relation montre que **si T et V sont maintenus constants**, le terme $\prod (n_{i \text{ éq}})^{\nu_i}$ va conserver sa valeur. L'équilibre se déplacera donc dans le sens de l'élimination du produit ou du réactif ajouté de façon à annuler ΔG_R (et donc maintenir K constant)

• **Addition d'un gaz inerte (ne participe pas à la réaction).**

Dans ce cas, quand on introduit le gaz inerte, seul $\sum n_i$ va varier. Donc l'addition d'un gaz inerte à T et V constants dans le milieu réactionnel n'entraînera aucune modifications de l'équilibre.

3.5 Déplacement l'équilibre dû à une modification de la composition à pression et température constantes

Considérons l'expression de la constante d'équilibre de la réaction en fonction de la pression totale et de la composition ;

$$K = \prod (n_i)^{\nu_i} \left(\frac{P_t}{\sum n_i} \right)^{\sum \nu_i}$$

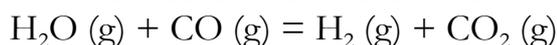
Si on modifie à **pression totale et température constantes**, le nombre de moles (n_i) d'un constituant (i), on remarque que ce nombre de moles intervient dans l'expression de K à deux niveaux :

- au niveau du terme $\prod (n_i)^{\nu_i}$ où il est élevé à la puissance ν_i .
- Au niveau terme $(P_t / \sum n_i)^{\sum \nu_i}$, où la somme des n_i est portée à la puissance $\sum \nu_i$.

Trois cas peuvent se présenter :

1^{er} cas : $\sum \nu_i = 0$ Si on augmente (n_i) dans ce cas, l'équilibre va se déplacer dans le sens qui tend à diminuer la quantité du composé (1) en réajustant la valeur du terme $\prod (n_i)^{\nu_i}$.

On considère la réaction suivante effectuée à 1000 K et sous 1 atm.

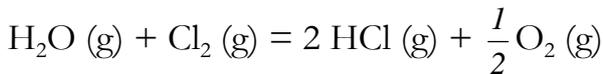


$\sum \nu_i = 0$; on a initialement mélangé 1 mole d'eau et 1 mole de CO. A l'équilibre, le degré d'avancement est égal à 54,5 %.

	H₂O	CO	H₂	CO₂
Initial.	1	1	0	0
1 ^{er} éq.	1-0,545	1-0,545	0,545	0,545
2 ^{eme} éq.	2-0,719	1-0,719	0,719	0,719

L'addition à cet équilibre d'une mole d'eau supplémentaire élève le pourcentage à la valeur 71,9 % par déplacement de l'équilibre vers la droite.

- **2^{ème} cas** : $\Sigma \nu_i > 0$ On considère la réaction :



$$\Sigma \nu_i = 1/2.$$

Une addition du réactif $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ entraîne le déplacement de la réaction vers la droite. En effet à l'équilibre on a :

$$0 = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{(n_{\text{HCl}})_{\text{éq}}^2 (n_{\text{O}_2})_{\text{éq}}}{(n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{éq}} (n_{\text{Cl}_2})_{\text{éq}}} \left(\frac{Pt}{(\Sigma n_i)_{\text{éq}}} \right)^{1/2}$$

Une addition du produit HCl entraîne une

augmentation de $\ln \Pi(P_i)^{\nu_i}$, l'équilibre se déplacera vers la gauche pour annuler ΔG_R car $(n_{\text{HCl}})^2$ varie plus vite que $(\Sigma n_i)^{1/2}$. La règle de Le Chatelier est encore vérifiée dans ce cas.

- **3^{ème} cas** : $\Sigma \nu_i < 0$ On considère la réaction :



Pour cette réaction l'expression de l'enthalpie libre l'équilibre est :

$$0 = \Delta G_R^0 + RT \ln \left(\frac{(n_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2}{(n_{\text{N}_2})_{\text{éq}} (n_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^3} \left(\frac{\Sigma n_i}{Pt} \right)^2 \right)$$

Si on ajoute $\text{H}_2 (\text{g})$, le $\ln \Pi(P_i)^{\nu_i}$, aura tendance à diminuer car $(n_{\text{H}_2})^3$ augmente plus vite que $(\Sigma n_i)^2$. et la réaction se déplacera vers la droite pour compenser cette diminution.

En revanche si on ajoute de l'azote, (n_{N_2}) qui est au dénominateur augmentera moins vite que $(\Sigma n_i)^2$ au numérateur; donc $\ln \Pi(P_i)^{\nu_i}$ aura tendance à augmenter ; la réaction se déplacera alors vers la gauche pour compenser cette augmentation. Donc dans ce cas l'addition de l'azote déplace l'équilibre vers la formation de N_2 . Le « principe » de Le Chatelier ne s'applique pas.

4) Variance d'un système en équilibre. Règle des phases

La variance est le nombre de facteurs que l'on peut faire varier indépendamment les uns des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

La variance est donnée par la règle des phases (loi de Gibbs) qui s'écrit : $v = c + 2 - \Phi$

Où c est le nombre de constituants indépendants et Φ le nombre de phases présentes dans l'équilibre.

Sujets de Synthèses

Synthèse 2003/04 SETI / USTHB

I- L'élément P (Z=15)

I-1 : Donner la structure électronique de l'atome de phosphore (P) dans son état fondamental.

I-2 : Donner les numéros atomiques des deux éléments appartenant à la même colonne de la classification périodique que le phosphore et encadrant celui-ci.

I-3 : Parmi les 17 isotopes connus, l'isotope ^{31}P est stable et l'isotope ^{32}P est utilisé comme traceur en biologie. Préciser la composition détaillée de chacun des noyaux ^{31}P et ^{32}P .

I-4 : Le phosphore peut avoir diverses valences. Entre quelles valeurs extrêmes la valence de cet élément peut-elle varier ?

II - Les corps simples : P(bleu) et P(rouge)

II-1 : A l'état solide, le phosphore peut exister sous deux formes allotropiques : le phosphore bleu et le phosphore rouge : $\text{P(bleu)} \rightleftharpoons \text{P(rouge)}$. Calculer l'enthalpie libre (ΔG_R) de la réaction précédente à 25°C sachant que les deux variétés de phosphore sont des corps purs séparés à l'état solide. On donne :

	P(bleu)	P(rouge)
ΔH_f^0 (J mol ⁻¹)	0	-17600
S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	41,1	22,8

Quelle est la variété thermodynamiquement la plus stable à 25°C? Justifier.

II-2 : Par chauffage le phosphore bleu (solide) se sublime en phosphore (gaz) sous la forme de molécules P_4 .
 P_4 (sol., 298 K) \rightarrow P_4 (gaz, 553,5 K)

- Proposer une formule de Lewis et la structure géométrique de cette molécule, sachant que les quatre atomes de phosphore jouent un rôle totalement identique. La schématiser en précisant la valeur des angles de liaison.
- En considérant que la différence entre les niveaux d'énergie des orbitales atomiques 3s et 3p est faible, proposer un diagramme d'énergie des orbitales moléculaires et une configuration électronique de la molécule P_2 à l'état fondamental. Préciser : le nombre et la nature des liaisons entre les deux atomes P ainsi que la formule développée.
- Une mole de phosphore bleu (solide) à $T_0 = 298$ K se sublime en phosphore gazeux sous la forme de molécules P_4 , au contact d'un thermostat à la température $T_{\text{vap.}} = 553,5$ K. Calculer :
 - les variations d'entropie ($\Delta S_{\text{sub.}}^0$) et d'enthalpie ($\Delta H_{\text{sub.}}^0$) de sublimation du phosphore bleu.
 - la variation d'entropie du thermostat (ΔS_{th}^0).
 - la variation totale d'entropie (phosphore + thermostat). Conclusion ?

On donne : $C_p^0 (s) = 23,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_p^0 (l) = 56,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\Delta H_{fus}^0 = 630 \text{ J mol}^{-1}$; $T_{fus.} = 317,3 \text{ K}$; $\Delta H_{vap}^0 = 12400 \text{ J mol}^{-1}$; $T_{vap.} = 553,5 \text{ K}$

III- Les chlorures de phosphore :

III-1 : Le trichlorure de phosphore PCl_3 et le pentachlorure de phosphore PCl_5 sont des agents de chloration très utilisés en chimie organique.

- Donner la structure de Lewis de la molécule de PCl_3 . En déduire sa géométrie et l'état d'hybridation du phosphore.
- Interpréter électroniquement l'existence de la molécule PCl_5 . Quelle en est la géométrie ? La dessiner.

III-2 : Par chauffage, PCl_5 se dissocie en PCl_3 et Cl_2 selon la réaction : $\text{PCl}_5 (g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (g) + \text{Cl}_2 (g)$. A 230°C et sous une pression $p_1 = 1 \text{ atm}$, une mole de PCl_5 se dissocie pour donner 0,555 mole de Cl_2 .

- déterminer la valeur du degré de dissociation α_1 de PCl_5 dans ces conditions de température et de pression.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre relative aux pressions.
- En chimie organique pour réaliser une chloration à partir de PCl_5 on procède plutôt sous basse pression. Expliquer pourquoi.
- Dans quel sens évolue la réaction si on ajoute PCl_3 (gaz) à volume constant.
- Calculer la variation d'enthalpie standard ΔH_R^0 de la réaction considérée. La réaction serait-elle favorisée par une augmentation de la température ? Pourquoi ?

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	-375	-287	0
S^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	365	312	223

- Etablir l'expression $\ln K = f(T)$ pour l'équilibre correspondant.
- Sachant que l'on part de 1 mole initialement, à quelle température faudrait-il opérer pour que le degré de dissociation de PCl_5 soit de 80% sous une pression de 1 atm ?

On donne $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Barème : Les trois parties sont indépendantes

I. L'élément (2,25 points)

II. Les corps simples (9 points)

III. Les chlorures de phosphore (8,75 points)

Epreuve de rattrapage 2001/02 SETI / USTHB

A. STRUCTURE DE LA MATIERE (10 points)

1) L'oxygène ${}_8\text{O}$ et le soufre ${}_{16}\text{S}$ se combinent avec l'hydrogène pour donner des composés hydrogénés. En considérant les structures électroniques des atomes, déduire les formules chimiques des composés hydrogénés prévisibles pour ces deux éléments ?

2) Donner une structure de Lewis des molécules correspondantes.

3) En appliquant la théorie VSEPR donner la géométrie prévisible de ces molécules. On fera un dessin représentant les molécules dans l'espace et on précisera les angles prévus théoriquement.

4) Comment varie l'électronégativité (χ) dans la classification périodique ? Entre S et O quel est l'élément le plus électronégatif ?

5) La différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre deux atomes X et H (X= O ou S) dans l'échelle de Pauling est donnée par : $(\Delta\chi)^2 = E_{XH} - \sqrt{E_{XX}E_{HH}}$. Les énergies de liaisons E_{XH} , E_{XX} et E_{HH} sont exprimées en eV/atome.

Déterminer quantitativement les électronégativités de O et S dans l'échelle de Pauling sachant que : $E_{H-H} = 4,52$; $E_{S-H} = 3,81$; $E_{S-S} = 2,76$; $E_{O-H} = 4,80$; $E_{O-O} = 1,48$ eV/atome. On prendra comme référence $\chi_H = 2,2$.

6) Compte tenu des électronégativités différentes de O et S et de la présence éventuelle de doublets libres comment vont être modifiés les angles HXH ?

Attribuer à chaque molécule la valeur réelle de cet angle pris parmi les valeurs suivantes : Angles HXH = 92° et 105° .

7) En utilisant la formule empirique suivante : $\% \text{ion} = 16 (\Delta\chi) + 3,5 (\Delta\chi)^2$, calculer le pourcentage ionique des liaisons O - H et S - H à partir de l'écart d'électronégativité $\Delta\chi$

8) Calculer la valeur du moment dipolaire de la molécule H_2O .

On donne : Longueur de Liaison : $d_{\text{OH}} = 0,96 \text{ \AA}$; Moment dipolaire de liaison en Deby : $\mu_{\text{OH}} = 0,47 \text{ D}$

B. THERMODYNAMIQUE (10 points)

On étudie la réaction suivante : $\text{A}_{(g)} + \text{B}_{(s)} = 2 \text{C}_{(g)}$

Pour diverses températures on a déterminé la constante K de cet équilibre. On a trouvé les valeurs suivantes :

T ($^\circ\text{C}$)	K
27	0,018
127	0,222
327	2,725

1) Déterminer les valeurs de ΔH_R^0 et ΔS_R^0 . (on pourra faire une résolution graphique si on le désire sur la feuille de papier millimétrée).

On donne $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

2) On appelle température d'inversion d'un équilibre la température pour laquelle sa constante est égale à l'unité. Déterminer la température d'inversion de cet équilibre.

3) Prévoir qualitativement l'influence d'une augmentation de pression sur cet équilibre.

4) Utiliser l'expression de $\Delta G_R(T, P, n_i)$ pour prévoir l'influence sur l'équilibre de l'addition :

- d'une quantité de A à pression constante
- d'une quantité de B à pression constante
- d'une quantité de C à pression constante

5) Pour vérifier les prévisions de la question 3) on introduit dans un réacteur 1 mole de A et un très grand excès de B.

- On travaille à la pression constante de 1 atm et à la température $T = 127^\circ\text{C}$. Déterminer le nombre de mole de A et C à l'équilibre.
- On travaille à la pression constante de 2 atm et à la température $T = 127^\circ\text{C}$. Déterminer le nombre de mole de A et C à l'équilibre.
- Les résultats sont-ils en accord avec celui de la question 3)

SETI (1) جامعة هواري بومدين
كلية الكيمياء

2001 / 2002

الامتحان الاسترلكي

بنية المادة (10 نقاط) -I-

مع الهيدروجين لإعطاء مركبات هيدروجينية، أخذين بعين الاعتبار البنية الإلكترونية 16S والكبريت 18O يتحد الأكسجين لهذه الذرات، استنتج الصيغ الكيميائية للمركبات الحاملة لذرات الهيدروجين.

2- أكتب بنية لويس لهذه الجزيئات.

أكتب الشكل الهندسي المتوقع لهذه المركبات، أرسم هذه المركبات في الفراغ ثم حدد الزوايا 3VSEPR - بتطبيق نظرية المتوقعة.

في الجدول الدوري للعناصر؟ $4(\chi)$ - كيف تتغير الكهروسالبية

؟ O أو S ما هو العنصر الأكبر كهروسالبية :

معرف بالعلاقة التالية: $S: 0 = X$ أو X حيث X و H حسب سلم بولينغ بين الذرتين $5(\Delta\chi)$ - فرق الكهروسالبية

$$(\Delta\chi)^2 = E_{XH} - \sqrt{E_{XX} E_{HH}}$$

O و S حدد بطريقة كمية كهروسالبية كل من $ev/atome$ معرفة بوحدة E_{HH} ، E_{XX} و E_{XH} علما أن طاقات الروابط
 الواحدة $E_{O-N}=4,80$ ؛ $E_{O-O}=1,48$ ؛ $E_{S-S}=2,76$ ؛ $E_{S-H}=3,81$ ؛ $E_{HH}=4,52$ حسب سلم بولينغ علما أن :
 $\chi_H=2,2$. أخذ بعين الاعتبار $ev/atome$

لها تأثير فكيف X وباعتبار أن الثنائيات الإلكترونية الحرة على S تختلف عن كهروسالبية O 6- باعتبار أن كهروسالبية
 HXH تتغير الزاوية

105 ° و $HXH=92^\circ$ أنسب إلى كل جزيء القيمة الحقيقية لهذه الزاوية باعتبار أن القيم المأخوذة للزاوية

$\Delta\chi = 3,5 (\Delta\chi)^2 + 16 (\Delta\chi)$ باستعمال الصيغة التجريبية التالية :

ΔX اعتمادا على فرق كهروسالبية S-H و O-H أحسب النسب المئوية الأيونية للرابطة

$8H_2O$ - أحسب قيمة عزم ثنائي القطب في الجزيء

$d_{OH} = 0,96 \text{ \AA}$ المعطيات : طول الرابطة :

$\mu_{OH} = 0,47 \text{ D}$ بوحدة الديبالي O-H عزم ثنائي القطب للرابطة

(1) SETI جامعة هوارى بومدين

كلية الكيمياء

2001 / 2002

الامتحن الاسترلكي

المدة ساعتان

التيرموديناميك (10 نقاط) II-

$A(g) + B(s) = 2 C(g)$ ندرس التفاعل التالي :

لهذا التوازن، عند مختلف درجات الحرارة، وجدنا القيم التالية : K لقد حدد الثابت

T (C°)	K
27	0,018
127	0,222
327	2,725

، بإمكاننا القيام بحل بياني وذلك باستعمال ورق مليمترى. ΔS_R^0 و $\Delta H_R^0 -1$ حدد قيم

: المعطيات $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

2- نسمي درجة انعكاس توازن، الدرجة التي عندها يكون الثابت مساو إلى الواحدة، حدد درجة حرارة الإنعكاس لهذا التوازن

3- تصور بطريقة نوعية تأثير رفع الضغط على هذا التوازن.

في تحديد التوازن عن الإضافات التالية $\Delta G_R(T, P, n_i)$ 4- استعمل العبارة

أ- إضافة الكمية Δ تحت ضغط ثابت .

ب- إضافة الكمية B تحت ضغط ثابت .

تحت ضغط ثابت C. ج- إضافة الكمية

B. وإضافة كمية كبيرة من 5A- للتأكد من صحة الانزياح في السؤال السابق رقم 3 ، يضاف إلى مفاعل 1 مول من

أ- نعمل تحت ضغط ثابت عند 1 جو ودرجة الحرارة $T=127\text{ }^\circ\text{C}$ حدد عدد مولات A و C عند التوازن .

ب- نعمل تحت ضغط ثابت عند 2 جو ودرجة الحرارة $127\text{ }^\circ\text{C}$ حدد عدد مولات A و C عند التوازن .

ج- هل هذه النتائج تتطابق مع نتائج السؤال 3 .

Correction de la synthèse 2003/04

I. L'élément P:

I.1 : $Z = 15 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

I.2 : $1s^2 2s^2 2p^3$, N = Azote $Z=7$ et $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^3$, As = Arsenic

I.3 : ^{31}P le noyau est composé de $Z = 15$ protons et $N = 31 - 15 = 16$ neutrons.

^{32}P le noyau est composé de $Z = 15$ protons et $N = 32 - 15 = 17$ neutrons.

I.4 : Le phosphore peut gagner 3 électrons supplémentaires et compléter ainsi sa couche de valence à 8 électrons (structure de $_{18}\text{Ar}$), ce qui correspond à une valence de trois (III) (ou degré d'oxydation -3).

Le phosphore peut "perdre" ses 5 électrons de valence (structure de $_{10}\text{Ne}$), ce qui correspond à une valence de cinq (V). (ou degré d'oxydation $+5$).

II. Les corps simples :

II-1 : $\text{P}(\text{blanc}) \rightleftharpoons \text{P}(\text{rouge}) \quad \Delta H_R^0 = \Delta H_f^0 \text{P}(\text{rouge}) - \Delta H_f^0 \text{P}(\text{blanc}) = -17600$

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta S_R^0 = S^0 \text{P}(\text{rouge}) - S^0 \text{P}(\text{blanc}) = 22,8 - 41,1 = -18,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0 = -17600 - 298 (-18,3) = -12146,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \left(\prod_i a_i^{v_i} \right)$ avec $a_i = 1$ pour P(blanc) et pour P(rouge) \Rightarrow

$\Delta G_R = \Delta G_R^0 = -12146,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: Dans les conditions standards, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est thermodynamiquement favorisée. Le phosphore rouge est donc la variété thermodynamiquement la plus stable à 298 K .¹

II-2 : a. Schéma de Lewis et géométrie de P_4

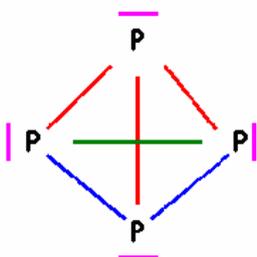
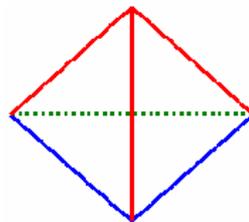


Schéma de Lewis de P_4 Les quatre atomes sont situés aux



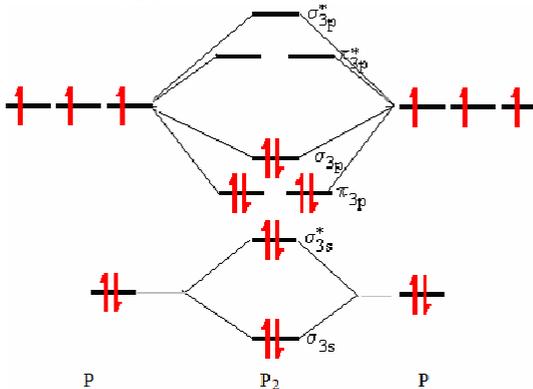
Géométrie de P_4 :

P_4 : Chaque atome est relié aux trois sommets d'un tétraèdre dont le centre est vide. Les quatre faces sont des triangles totalement identique.

¹ **Remarque** : Bien que le phosphore rouge soit le plus stable c'est tout de même le phosphore blanc sous sa forme P_4 qui a été choisi comme état standard de l'élément phosphore. C'est pourquoi son enthalpie standard de formation est posée comme nulle. Cela est une exception à la règle générale qui veut que l'état standard corresponde à l'état le plus stable.

équilatéraux et les angles de liaison valent 60° chacun.

II-2 : b.



Le phosphore P ($Z = 15$) possède 5 électrons de valence. On peut proposer la configuration électronique de P_2 suivante:

1 liaison σ + 2 liaisons π + 2 doublets non liants.

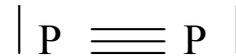


Schéma développée :

Configuration électronique externe :

[couche interne] $(\sigma_{3s})^2 (\sigma_{3s}^*)^2 (\pi_{xy})^4 (\pi_z)^2$

II-2 : c. Calcul de la variation d'entropie

- $\Delta S_{sub}^0 = Cp(s) \ln\left(\frac{T_{fus.}}{T_0}\right) + \frac{\Delta H_{fus.}^0}{T_{fus.}} + Cp(l) \ln\left(\frac{T_{vap.}}{T_{fus.}}\right) + \frac{\Delta H_{vap.}^0}{T_{vap.}}$ $\Delta S_{sub.}^0 = 57,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta H_{sub.}^0 = Cp(s)(T_{fus.} - T_0) + \Delta H_{fus.}^0 + Cp(l)(T_{vap.} - T_{fus.}) + \Delta H_{vap.}^0$ $\Delta H_{sub.}^0 = 26728,6 \text{ J mol}^{-1}$
- $\Delta S_{th.}^0 = \frac{Q_{th}}{T_{th}} = -\frac{\Delta H_{sub.}^0}{T_{vap.}}$ $\Delta S_{th.}^0 = -48,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S_{tot.}^0 = \Delta S_{sub.}^0 + \Delta S_{th.}^0 = 57,1 - 48,3 = 8,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Conclusion: $\Delta S_{tot.}^0 > 0$ donc transformation naturelle (ou spontanée)

III. Les chlorures de phosphore :

<p>III-1 : a.</p> <p>Structure de Lewis de la molécule de PCl_3.</p>		<p>Géométrie de PCl_3 L'environnement du phosphore central est du type AX_3E ce qui correspond à une figure de répulsion tétraédrique. La géométrie est une pyramide à base triangulaire. Les angles $\hat{Cl}PCl$ seront légèrement inférieurs à 109° à cause du doublet libre qui provoque des répulsions. Hybridation sp^3 pour le phosphore</p>
<p>b- Schéma de Lewis de PCl_5, l'atome de phosphore excité utilise son niveau 3d</p>		<p>Géométrie de PCl_5 : L'environnement du phosphore central est du type AX_5 ce qui correspond à une géométrie de bi-pyramide à base triangulaire. Il y a deux types d'angles 120° et 90°. Les sommets ne sont pas équivalents :</p>

- 3 sommets équatoriaux (120°)
- 2 sommets axiaux (90°)

III-2 a.	$\text{PCl}_5 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3 \text{ (g)}$	+	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$	Total
Etat initial	$n_0 = 1$		0		0	1
Équil.	$1 - \xi$		ξ		ξ	$1 + \xi$

$$\xi = 0,555 \text{ mol} \quad \square \quad \alpha = \frac{\xi}{n_0} = 0,555 = 55,5 \% \quad \text{b.} \quad K = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} P = \frac{\xi^2}{(1-\xi^2)} P \quad \square$$

$$K = 0,445$$

c. **Principe de Le Chatelier** : L'équilibre cherche à s'opposer aux contraintes qu'on veut lui imposer (loi de modération). Ici, si on fait diminuer la pression l'équilibre va chercher à la faire augmenter et pour cela va se déplacer dans le sens d'augmentation du nombre de mole gazeuses, c'est à dire dans le sens de dissociation de PCl_5 .

Deuxième explication à partir de l'expression de $K = P [x_{\text{PCl}_3} x_{\text{Cl}_2} / x_{\text{PCl}_5}]$. Si on fait diminuer P , $[x_{\text{PCl}_3} x_{\text{Cl}_2} / x_{\text{PCl}_5}]$ doit augmenter pour que K (qui ne dépend que de T) reste constant. Les fractions molaires des produits doivent donc augmenter et celle de PCl_5 diminuer ce qui correspond bien à une dissociation accrue de celui-ci.

d. On ajoute PCl_3 à volume constant. $K = \frac{n_{\text{PCl}_3} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} \left(\frac{RT}{V} \right)$. Si on ajoute PCl_3 à volume constant,

l'expression de K montre que n_{PCl_5} doit augmenter pour que le rapport $\frac{n_{\text{PCl}_3} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}}$ reste constant.

Donc la réaction se déplacera vers la gauche (formation de PCl_5). Ceci est en accord avec le principe de Le Chatelier.

$$\text{e.} \quad \Delta_R H^0_{298} = \sum v_i \Delta_f H^0_{i,298} \quad \square \quad \Delta_R H^0_{298} = -287 + 0 - (-375) = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{f.} \quad \Delta_R S^0_{298} = \sum v_i S^0_i \quad \square \quad \Delta_R S^0_{298} = 312 + 223 - 365 = 170 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_R G^0_T = \Delta_R H^0_T - T \Delta_R S^0_T \quad \text{Si on suppose } \Delta_R H^0 \text{ et } \Delta_R S^0 \text{ indépendantes de } T : \quad \Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K \quad \square \quad \ln K = -\Delta_R G^0 / (RT) = -\Delta_R H^0 / (RT) + \Delta_R S^0 / R \quad \boxed{\ln K = (-10590 / T) + 20,5}$$

$$\text{g.} \quad K = P \xi^2 / (1 - \xi^2) \text{ avec } \xi = \alpha n_0 = \alpha \text{ puisque } \alpha = 1 \quad K = 1 * 0,80^2 / (1 - 0,80^2) = 1,78$$

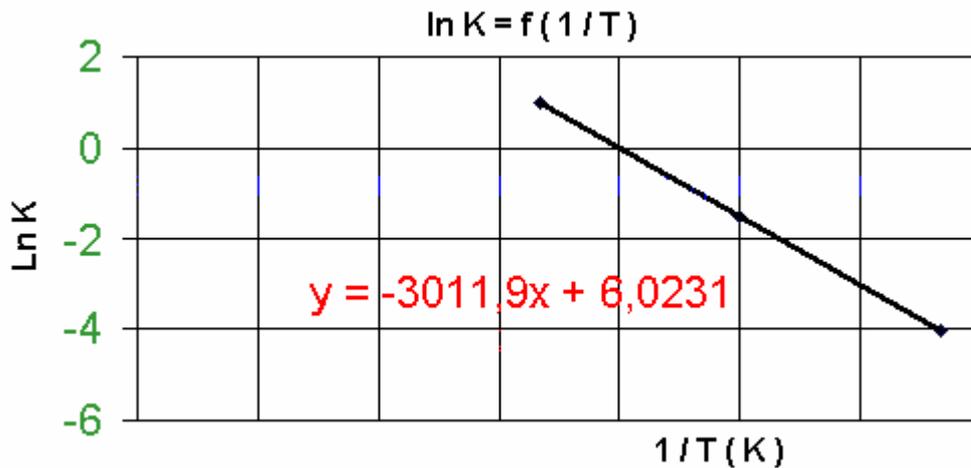
$$\ln K = 0,575 = (-10590 / T) + 20,5 \quad \square \quad T = -10590 / (\ln K - 20,5) = 531 \text{ K. Une température élevée favorise la dissociation de } \text{PCl}_5.$$

CORRECTION THERMODYNAMIQUE

0,5 pt

1) a) $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -RT \ln K \rightarrow \ln K = \frac{-\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$ Si on porte $\ln K$ en fonction de $(1/T)$ on obtient une droite de pente $\frac{-\Delta H_R^0}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S_R^0}{R}$

1 pt



0,5 pt

Pente : $\frac{-\Delta H_R^0}{R} = -3012 \rightarrow \Delta H_R^0 = 3012 \cdot 8,314 = 25042 \text{ J mol}^{-1}$ $\Delta H_R^0 =$

25 kJ

0,5 pt

Ordonnée à l'origine : $\frac{\Delta S_R^0}{R} = 6,0231 \rightarrow \Delta S_R^0 = 6,0231 \cdot 8,314 = 50,08 \text{ J K}^{-1}$ $\Delta S_R^0 =$

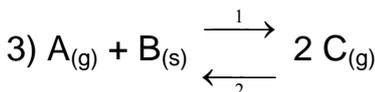
50 J K⁻¹

0,5 pt

2) $K = 1 \rightarrow \ln K = 0 \rightarrow \Delta G_R^0 = 0 \rightarrow \Delta H_R^0 = T \Delta S_R^0 \rightarrow T = \frac{\Delta H_R^0}{\Delta S_R^0}$

$T = 25000/50 = \mathbf{500 \text{ K}}$

0,5 pt



Le principe de Le Chatelier indique qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses. Pour cet équilibre, le nombre de mole gazeuse diminue dans le sens 2.

Une augmentation de pression déplacera l'équilibre dans le sens 2 c'est à dire le sens de dissociation de C.

4) Influence sur l'équilibre à pression constante :

1,5 pt

a. **Addition d'une quantité de A**

$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln Q$ avec $Q = \pi a_i^{v_i}$

A l'équilibre $\Delta G_R = 0$ et $Q = K \rightarrow \Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln K \rightarrow \Delta G_R^0 = -RT \ln K$

$\Delta G_R = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln (Q / K)$

K est une constante ne dépendant que de la température (loi d'action des masses).

Pour juger de l'influence d'un facteur quelconque sur l'équilibre, il suffit d'envisager son effet sur la valeur de Q.

$$Q = \frac{a_c^2}{a_A a_B} \quad (Q = \pi a_i^{v_i}; \text{ produit des activités à la puissance } v_i)$$

$a_C = P_C$; $a_A = P_A$ et $a_B = 1$ (B solide pur dans sa phase)

$$Q = \frac{P_C^2}{P_A} = P \frac{n_C^2}{n_A n_t} ; \text{ Ici l'introduction de A fait augmenter } n_A \text{ et } n_t ; n_C \text{ et } P \text{ restent}$$

constants

Q va donc diminuer. ΔG va donc diminuer, si on suppose qu'on était à l'équilibre au moment de l'ajout du A supplémentaire on voit que ΔG devient négatif. L'équilibre se déplace donc dans le sens 1.

0,5 pt

b. Addition d'une quantité de B

B est un solide, son activité est l'unité puisqu'il est pur dans sa phase. B n'apparaît pas dans l'expression de Q et n'a donc pas d'influence sur celui-ci. L'équilibre n'est pas modifié.

1 pt

c. de l'ajout d'une petite quantité de C

L'introduction de C fait augmenter n_C et n_t . n_A et P restent constants.

$$Q = P \frac{n_C^2}{n_A n_t} = \left(\frac{P}{n_A} \right) \left(\frac{n_C^2}{n_A + n_C} \right) \text{ va augmenter car le terme } n_C^2 \text{ du numérateur augmente}$$

plus rapidement que le terme $(n_A + n_C)$ du dénominateur. ΔG va donc augmenter, si on suppose qu'on était à l'équilibre au moment de l'ajout du C supplémentaire on voit que ΔG devient positif. L'équilibre se déplace donc dans le sens 2.

5) Pour vérifier les prévisions de la question 3) on introduit dans un réacteur 1 mole de A et un très grand excès de B.

a. On travaille à la pression constante de 1 atm et à la température $T = 127^\circ\text{C}$

	A	B	C	$A_{(g)} + B_{(s)} = 2 C_{(g)}$
E.I	1	Excès	0	
				$n_t = 1 + \xi$
E.F	$1 - \xi$		2ξ	

$$K = P_C^2 / P_A ; P_C = 2\xi P / (1 + \xi) ; P_A = (1 - \xi) P / (1 + \xi)$$

$$\Rightarrow K = (2\xi)^2 P / \{(1 + \xi)(1 - \xi)\}$$

$$\xi^2 = K / (4 P + K)$$

Application Numérique : $T = 127^\circ\text{C} \rightarrow K = 0,222$ et $P = 1$ atm

$$\xi^2 = 0,222 / 4,222 = 0,0525 \rightarrow \xi = 0,229$$

$$n_C = 2 * 0,229 = 0,458 \text{ mole et } n_A = 1 - 0,229 = 0,771 \text{ mole}$$

1,5 pt

b. On travaille à la pression constante de 2 atm et à la température $T = 127^\circ\text{C}$.

$$\xi^2 = K / (4 P + K) \text{ Application Numérique : } T = 127^\circ\text{C} \rightarrow K = 0,222 \text{ et } P = 2 \text{ atm}$$

$$\xi^2 = 0,222 / 8,222 = 0,027 \rightarrow \xi = 0,164$$

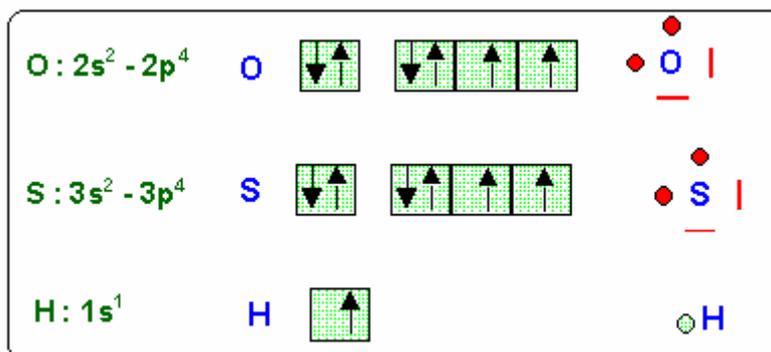
$$n_C = 2 * 0,164 = 0,328 \text{ mole et } n_A = 1 - 0,164 = 0,836 \text{ mole}$$

0,5 pt c. Les résultats sont-ils en accord avec ceux de la question 3) ?

Sous une pression de 2 atm, le nombre de mole de C formé est inférieur à celui obtenu sous une pression de 1 atm. L'augmentation de pression a déplacé l'équilibre dans le sens 2. C'est bien ce qui avait été prévu qualitativement.

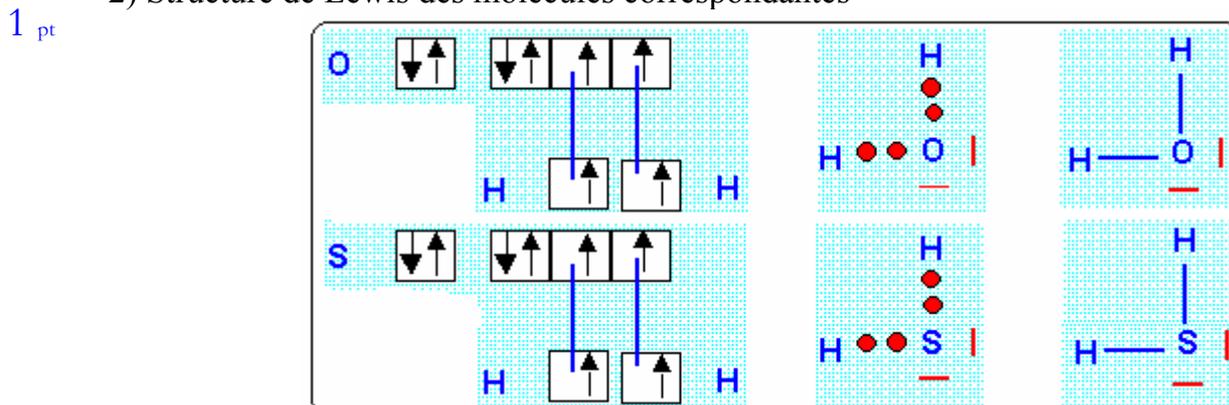
Structure de la matière

1 pt 1) Les formules se déduisent des schémas de Lewis des atomes concernés.

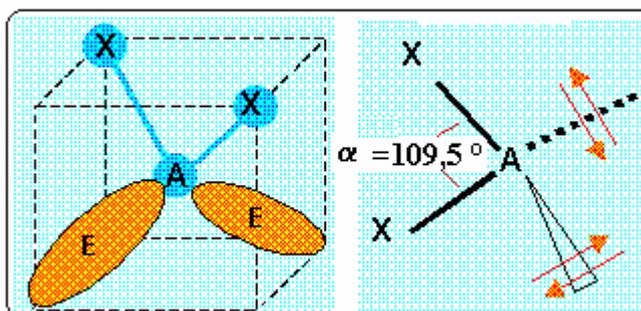


O et S sont divalents (2 électrons célibataires) et H est monovalent (1 électron célibataire). Il faut donc associer deux atomes d'Hydrogène à 1 atome de Soufre ou d'Oxygène. **Les composés hydrogénés les plus probables sont donc H₂O et H₂S.**

2) Structure de Lewis des molécules correspondantes

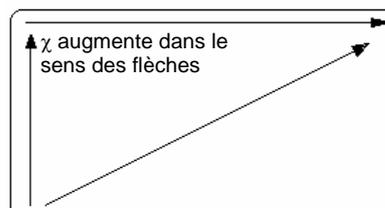


3) Ces deux molécules sont du type AX₂E₂, la figure de répulsion correspondante est le tétraèdre. Deux des sommets sont occupés par les deux doublets libres, la molécule aura la forme d'un V avec un angle proche de 109,5 degrés.



4) Sens d'augmentation de l'électronégativité dans la classification périodique.

O et S appartiennent à la même colonne, O est situé au-dessus de S. O est donc plus électronégatif que S : $\chi_O > \chi_S$



5) Calcul des électronégativités de O et S dans l'échelle de Pauling. On utilise la formule :

$$(\Delta\chi)^2 = E_{XH} - \sqrt{E_{XX}E_{HH}}$$

Détermination de χ_O : $(\Delta\chi_{OH})^2 = E_{OH} - \sqrt{(E_{OO} * E_{HH})} = 4,80 - \sqrt{(1,48 * 4,52)} = 2,21$

$\Delta\chi_{OH} = 1,49$ Deux solutions sont a priori possibles :

Soit O est plus électronégatif que H $\rightarrow \chi_O > \chi_H \rightarrow \Delta\chi_{OH} = \chi_O - \chi_H \rightarrow \chi_O = \Delta\chi_{OH} + \chi_H = 3,69$

Soit H est plus électronégatif que O $\rightarrow \chi_H > \chi_O \rightarrow \Delta\chi_{OH} = \chi_H - \chi_O \rightarrow \chi_O = \chi_H - \Delta\chi_{OH} = 0,72$

On sait que l'eau se dissocie partiellement en H^+ et OH^- , ceci montre que O est plus électronégatif que H on a donc : $\chi_O = \Delta\chi_{OH} + \chi_H = 3,69$

Détermination de χ_S : $(\Delta\chi_{HS})^2 = E_{HS} - \sqrt{E_{SS} \cdot E_{HH}} = 3,81 - \sqrt{(2,76 \cdot 4,52)} = 0,28$

$\Delta\chi_{SH} = 0,53$ Deux solutions sont a priori possibles :

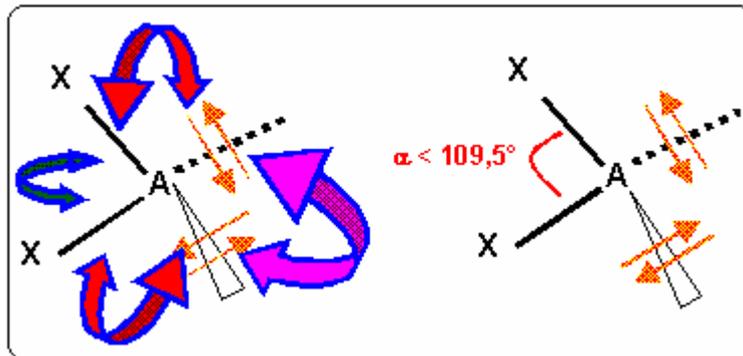
Soit S est plus électronégatif que H $\rightarrow \chi_S > \chi_H \rightarrow \Delta\chi_{SH} = \chi_S - \chi_H \rightarrow \chi_S = \Delta\chi_{SH} + \chi_H = 2,73$

Soit H est plus électronégatif que S $\rightarrow \chi_H > \chi_S \rightarrow \Delta\chi_{SH} = \chi_H - \chi_S \rightarrow \chi_S = \chi_H - \Delta\chi_{SH} = 1,67$

On sait que H_2S se dissocie partiellement en H^+ , SH^- et S^{2-} (diacide faible), ceci montre que S est plus électronégatif que H on a donc : $\chi_S = \Delta\chi_{SH} + \chi_H = 1,67$; on retrouve bien que $\chi_O > \chi_S$

6) Effet des doublets libres : Ceux-ci sont, en moyenne, plus près de l'atome central que les doublets de liaison et exercent donc de plus fortes répulsions. Ces répulsions sont dans l'ordre décroissant : $R_{EE} > R_{EX} > R_{XX}$

En conséquence l'angle XAX va être sensiblement diminué.



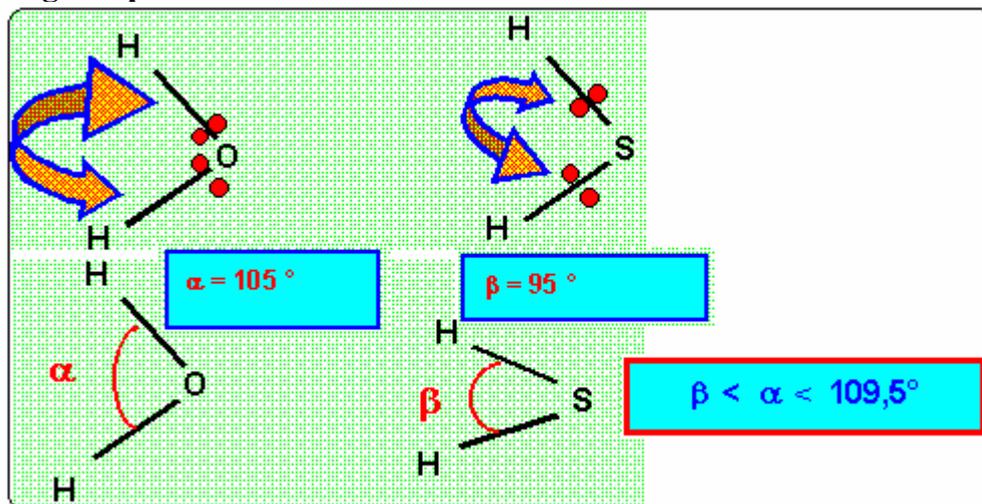
Influence de la nature de l'atome central : La nature de l'atome central influence la géométrie moléculaire.

C'est essentiellement l'électronégativité qui va être à l'origine des modifications des angles entre liaisons.

Plus un atome est électronégatif et plus il attire fortement les électrons. Les doublets de liaisons seront donc d'autant plus près de l'atome central que celui-ci sera fortement électronégatif.

Si les doublets sont plus près les uns des autres ils exerceront des répulsions plus importantes entre eux, ce qui aura tendance à augmenter l'angle correspondant.

Dans le cas qui nous intéresse l'angle HOH sera plus élevé que l'angle HSH puisque O est plus électronégatif que S.

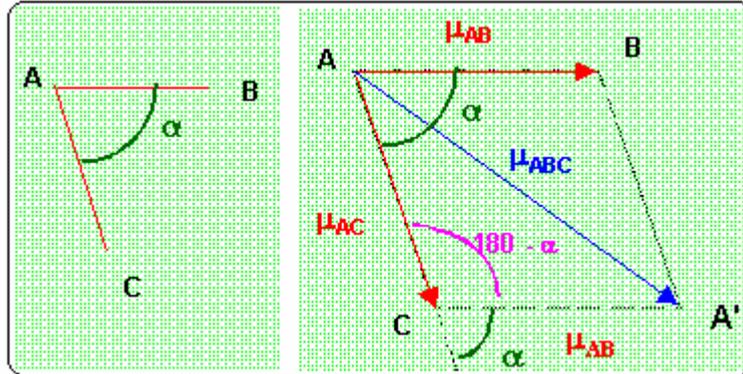


7) Le pourcentage ionique des liaisons. Formule empirique: $\%ion = 16 (\Delta\chi) + 3,5 (\Delta\chi)^2$

- Liaison SH : $\Delta\chi_{SH} = 0,53 \rightarrow \%ion = 9,5 \%$
- Liaison OH : $\Delta\chi_{OH} = 1,49 \rightarrow \%ion = 31,6 \%$

8) Calcul du moment dipolaire de la molécule H₂O.

1 pt



Triangle ACA' : $\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos (180 - \alpha) = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$

Molécule H₂O : $\mu_{AB} = \mu_{AC} = \mu_{OH} = 1,47 \text{ D}$ et $\alpha = 105^\circ$

$$\mu_{H_2O}^2 = \mu_{OH}^2 + \mu_{OH}^2 + 2 \mu_{OH} \mu_{OH} \cos \alpha$$

$$\mu_{H_2O}^2 = 2 \mu_{OH}^2 (1 + \cos \alpha) = 2 \cdot 1,47^2 (1 + \cos 105) \rightarrow \mu_{H_2O} = 1,78 \text{ D}$$

**PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SUBSTANCES SOUS UNE PRESSION DE
1 atm, A 25°C ET DANS L'ETAT PHYSIQUE INDIQUE**

S° : entropies des substances considérées.

C_p° : capacités calorifiques des substances considérées.

ΔH_f° et ΔG_f° sont les enthalpies et les énergies libres de formation de ces composés à partir de leurs éléments à l'état standard.

(c), (l) et (g) symbolisent respectivement les états cristallins, liquides et gazeux.

Elément ou composé	ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f° (kJ.mol ⁻¹)	C_p° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ (g)	0,0	130,59	0,0	28,84
H(g)	217,94	114,61	203,24	20,79
He(g)	0,0	126,06	0,0	20,79
Ne(g)	0,0	144,14	0,0	20,79
Ar(g)	0,0	154,72	0,0	20,79
Kr(g)	0,0	163,97	0,0	20,79
Xe(g)	0,0	169,58	0,0	20,79
Rn(g)	0,0	176,15	0,0	20,79
Li(c)	0,0	28,03	0,0	23,64
Li(g)	155,10	138,67	122,13	20,79
Li ₂ (g)	199,2	196,90	157,32	35,65
Li ₂ O(c)	-595,8	37,91	-560,24	
LiH(g)	128,4	170,58	105,4	29,54
LiCl(c)	-408,78	(55,2)	-383,7	
Na(c)	0,0	51,0	0,0	28,41
Na(g)	108,70	153,62	78,11	20,79
Na ₂ (g)	142,13	230,20	103,97	
NaO ₂ (c)	-259,0		-194,6	
Na ₂ O(c)	-415,9	72,8	-376,6	68,2
Na ₂ O ₂ (c)	-504,6	(66,9)	-430,1	
NaOH(c)	-426,73	(52,3)	-377,0	80,3
NaCl(c)	-411,00	72,4	-384,0	49,71
NaBr(c)	-359,95		-347,6	
Na ₂ SO ₄ (c)	-1384,49	149,49	-1266,83	127,61

.../...

Élément ou composé	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	C_p^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Na ₂ SO ₄ .10 H ₂ O(c)	- 4324,08	592,87	- 3643,97	587,4
NaNO ₃ (c)	- 466,68	116,3	- 365,89	93,05
Na ₂ CO ₃ (c)	- 1 130,9	136,0	- 1047,7	1 10,50
K(c)	0,0	63,6	0,0	29,16
K(g)	90,0	160,23	61,17	20,79
K ₂ (g)	128,9	249,75	92,5	
K ₂ O(c)	- 361,5		- 318,8	
KOH(c)	- 425,85		-374,5	
KCl (c)	- 435,87	82,67	- 408,32	51,50
KMnO ₄ (c)	- 813,4	171,71	-713,79	1 19,2
Be (c)	0,0	9,54	0,0	17,82
Mg (c)	0,0	32,51	0,0	23,89
MgO (c)	-601,83	26,8	-569,57	37,40
Mg(OH) ₂ (c)	-924,66	63, 1 4	- 833,74	77,03
MgCl ₂ (c)	-641,82	89,5	- 592,32	71,30
Ca (c)	0,0	41 ,63	0,0	26,27
CaO (c)	- 635,09	39,7	-604,2	42,80
CaF ₂ (c)	- 1214,6	68,87	-1161,9	67,02
CaCO ₃ (c,calcite)	- 1206,87	92,9	-1128,76	8 1 ,88
CaSiO ₃ (c)	-1584,1	82,0	-1498,7	85,27
CaSO ₄ (c,anhyd.)	- 1432,68	1 06,7	-1320,30	99,6
CaSO ₄ ½ H ₂ O (c)	- 1575,15	130,5	-1435,20	119,7
CaSO ₄ 2 H ₂ O (c)	-2021,12	193,97	-1795,73	186,2
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (c)	-4137,5	236,0	-3899,5	227 82
B (c)	0,0	6,53	0,0	11,97
B ₂ O ₃ (C)	- 1263,6	54,02	-1184,1	62,26
B ₂ H ₆ (g)	31,4	232,88	82,8	56,40
B ₅ H ₉ (g)	62,8	275,64	165,7	80
Al (c)	0,0	28,32	0,0	24,34
Al ₂ O ₃ (c)	- 1669,79	50,99	-1576,41	78,99

.../...

Élément ou composé	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	C_p^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
C(c, diamant)	1,90	2,44	2,87	6,06
C(c, graphite)	0,0	5,69	0,0	8,64
C(g)	718,38	157,99	672,97	20,84
CO(g)	- 110,52	197,91	- 137,27	29,14
CO ₂ (g)	- 393,51	213,64	- 394,38	37,13
CH ₄ (g)	- 74,85	186,19	- 50,79	35,71
C ₂ H ₂ (g)	226,75	200,82	209,2	43,93
C ₂ H ₄ (g)	52,28	219,45	68, 12	43,55
C ₂ H ₆ (g)	- 84,67	229,49	- 32,89	52,65
C ₆ H ₆ (g)	82,93	269,20	129,66	81,67
C ₆ H ₆ (l)	49,03	172,80	124,50	
CH ₃ OH (g)	- 201,25	237,6	- 161,92	
CH ₃ OH (l)	- 238,64	126,8	- 166,31	81,6
C ₂ H ₅ OH (l)	- 277,63	160,7	- 174,76	111,46
C ₂ H ₅ OH (g)	- 166,35	265,7	- 133,72	62,8
HCOOH (l)	- 409,2	128,95	- 346,0	99,04
(COOH) ₂ (c)	- 826,7	1 20, 1	- 697,9	109
HCN(g)	130,5	201,79	120, 1	35,90
CO(NH ₂) ₂ (C)	- 333,19	104,6	- 197,15	93,14
CS ₂ (l)	879	151,04	63,6	75,7
CCl ₄ (g)	- 106,69	309,41	- 64,22	83,51
CCl ₄ (l)	- 139,49	214,43	- 68,74	131,75
CH ₃ Cl (g)	- 81,92	234,18	- 58,41	40,79
CH ₃ Br (g)	- 34,3	245,77	- 24,69	42,59
CHCl ₃ (g)	- 100	296,48	- 67	65,81
CHCl ₃ (l)	-131,8	202,9	- 71,5	1 16,3
Si (c)	0,0	18,70	0,0	19,87
SiO ₂ (c quartz)	- 859,4	41,84	- 805,0	44,43

.../...

Elément ou composé	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	C_P^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
N ₂ (g)	0,0	191,49	0,0	29,12
N (g)	472,64	153,19	455,51	20,79
NO (g)	90,37	210,62	86,69	29,86
NO ₂ (g)	33,85	240,45	51,84	37,91
N ₂ O (g)	81,55	219,99	103,60	
N ₂ O ₄ (g)	9,66	304,30	98,29	38,71
N ₂ O ₅ (c)	- 41,84	113,4	133	79,08
NH ₃ (g)	- 46,19	192,51	- 16,63	35,66
NH ₄ Cl(c)	- 315,39	94,6	- 203,89	84,1
HNO ₃ (l)	- 173,23	155,60	- 79,91	109,87
P(c, blanc)	0,0	44,0	0,0	23,22
P(c, red)	- 18,4	(29,3)	- 13,8	
P ₄ (g)	54,89	279,91	24,35	66,9
P ₄ O ₁₀ (c)	- 3012,5			
PH ₃ (g)	9,25	210,0	18,24	
O ₂ (g)	0,0	205,03	0,0	29,36
O (g)	247,52	160,95	230,09	21,91
O ₃ (g)	142,2	237,6	163,43	38,16
H ₂ O (g)	- 241,83	188,72	- 228,59	33,58
H ₂ O (l)	- 285,84	69,94	- 237,19	75,30
H ₂ O ₂ (l)	- 187,61	(92)	- 113,97	
S(c, rhomboéd.)	0,0	31,88	0,0	22,59
S(c, monoclini.)	0,30	32,55	0,10	23,64
SO (g)	79,58	221,92	53,47	
SO ₂ (g)	- 296,06	248,52	- 300,37	39,79
SO ₃ (g)	- 395,18	256,22	- 370,37	50,63
H ₂ S (g)	- 20,15	205,64	- 33,02	33,97
SF ₆ (g)	- 1096	290,8	- 992	

.../...

Elément ou composé	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	C_p^0 (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
F ₂ (g)	0,0	203,3	0,0	31,46
HF (g)	268,6	173,51	- 270,7	29,08
Cl ₂ (g)	0,0	222,95	0,0	33,93
HCl (g)	- 92,31	186,68	- 95,26	29,12
Br ₂ (l)	0,0	152,3	0,0	35,98
Br ₂ (g)	30,71	245,34	3,14	29,12
HBr (g)	- 36,23	198,48	- 53,22	
I ₂ (c)	0,0	116,7	0,0	54,98
I ₂ (g)	62,24	260,58	19,37	36,86
HI (g)	25,9	206,33	1,30	29,16
Pb (c)	0,0	64,89	0,0	26,82
Zn (c)	0,0	41,63	0,0	25,06
ZnS (c,sphalérite)	- 202,9	5774	- 198,3	45,2
ZnS (c,wurtzite)	- 189,5	(5774)	- 242,5	
Hg (l)	0,0	774	0,0	27,82
HgO (c, rouge)	- 90,71	72,0	- 58,53	45,73
HgO (c, jaune)	- 90,21	73,2	- 58,40	
HgCl ₂ (c)	- 230,1	(144,3)	- 185,8	
Hg ₂ Cl ₂ (c)	- 264,93	195,8	- 210,66	101,7
Cu (c)	0,0	33,30	0,0	24,47
CuO (c)	- 155,2	43,51	- 127,2	44,4
Cu ₂ O (c)	- 166,69	100,8	- 146,36	69,9
CuSO ₄ (c)	- 769,86	113,4	- 661,9	100,8
CuSO ₄ .5H ₂ O (c)	- 2277,98	305,4	- 1879,9	281,2
Ag (c)	0,0	42,70	0,0	25,49
Ag ₂ O (c)	- 30,57	121,71	- 10,82	65,56
AgCl (c)	- 127,03	96,11	- 109,72	50,79
AgNO ₃ (c)	- 123,14	140,92	- 32,17	93,05
Fe(c)	0,0	27,15	0,0	25,23
Fe ₂ O ₃ (c,hématite)	- 822,2	90,0	- 741,0	104,6
Fe ₃ O ₄ (c,magnétite)	- 1120,9	146,4	- 1014,2	
Mn (c)	0,0	31,76	0,0	26,32
MnO ₂ (c)	- 519,6	53,1	- 466,1	54,02