

ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ
ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ
ⴰ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⴰ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتعليم الأولي والابتداء

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء-سطات
ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ ⵜⴰⴳⵓⴷⴰⵜ - ⵏⵉⵎⵎⵓⵔ
Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca-Settat



THERMOCHIMIE



Cycle de qualification des professeurs de l'enseignement secondaire

Filière : Physique-Chimie

Pr. Azzeddine Atibi

SOMMAIRE

I. <i>Objet de la thermodynamique</i>	7
II. <i>Définition de base</i>	8
1. <i>Notion de système</i>	8
2. <i>Etat d'un système</i>	9
1.1. <i>Définition</i>	9
1.2. <i>Variables extensives</i>	9
1.3. <i>Variables intensives</i>	10
3. <i>Etat d'équilibre</i>	10
4. <i>Notion de fonction d'état</i>	10
5. <i>Les différents types de transformation</i>	11
III. <i>Les gaz parfaits</i>	12
1. <i>Définition</i>	12
2. <i>Equation d'état d'un gaz parfait</i>	12
3. <i>Relations particulières entre variables d'état</i>	13
3.1. <i>Loi de Boyle-Mariotte</i>	13
3.2. <i>Loi de mariote</i>	13
3.3. <i>Loi de Charles (2ème loi de Gay-Lussac)</i>	13
3.4. <i>Loi de Gay-Lussac</i>	14
4. <i>Mélange gazeux idéal, pression partielle</i>	14
4.1. <i>Idéalité du mélange</i>	14
4.2. <i>Pression partielle</i>	14
5. <i>Diagramme de Clapeyron</i>	15
IV. <i>Notion de gaz réel</i>	16
V. <i>Notion de travail et chaleur</i>	16
1. <i>Travail mécanique W</i>	17
1.1. <i>Pour une transformation entre l'état initial (1) et l'état final (2)</i>	17
1.2. <i>Pour une transformation irréversible</i>	17
1.3. <i>Pour une transformation réversible dans le cas d'un gaz parfait</i>	18
1.3.1. <i>Pour une transformation isobare ($P = cste$)</i>	18
1.3.2. <i>Pour une transformation isotherme ($T = cste$)</i>	18

1.3.3. Pour une transformation isochore ($V = \text{cste}$)	18
2. Notion de chaleur Q	18
2.1. Chaleur sensible	19
2.2. Chaleur latente	19
2.3. Capacité calorifique	20
VI. Principe zéro de la thermodynamique de la thermodynamique	21
I. Introduction	23
II. Energie interne (U).....	23
1. Propriétés de l'énergie interne.....	23
2. Le 1er principe de la thermodynamique.....	24
3. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique	24
4. Application du premier principe au gaz parfait.....	25
III. La fonction enthalpie H	26
IV. Application aux transformations thermomécaniques	26
1. Transformation isochore	26
2. Transformation isotherme	27
3. Transformation isobare	27
V. Application aux réactions chimiques :	28
1. La chaleur de réactions :.....	28
2. Différents types chaleur de réactions	28
2.1. La chaleur de formation :.....	28
2.2. La chaleur de décomposition :	29
2.3. La chaleur de combustion :.....	29
2.4. L'enthalpie ou la chaleur de neutralisation.....	29
3. La loi de Hess :	29
4. Détermination de la chaleur de réactions	30
4.1. Détermination à partir des enthalpies d'autre réactions	30
4.2. Détermination à partir des enthalpies de formation.....	30
4.3. Détermination à partir des énergies de liaison	31
4.4. Détermination à partir des énergies réticulaires	32
5. L'enthalpie de réaction à différentes températures	33
I. Introduction :.....	35

II.	<i>La fonction entropie :</i>	35
1.	<i>Définition thermodynamique :</i>	35
2.	<i>Signification physique :</i>	35
III.	<i>Le deuxième principe de la thermodynamique :</i>	35
1.	<i>Définition de 2ème principe :</i>	35
2.	<i>Application :</i>	36
IV.	<i>Calcul d'entropie en Cas d'une transformation adiabatique et réversible :</i>	37
V.	<i>Calcul d'entropie en Cas d'un système isolé :</i>	37
VI.	<i>Variation de l'entropie avec la température :</i>	37
VII.	<i>Variation de l'entropie lors de changement d'état :</i>	38
VIII.	<i>Entropie des liquides et solides :</i>	38
IX.	<i>Variation d'entropie d'un gaz parfait :</i>	38
1.	<i>Comment calculer l'entropie quand on maintient un paramètre cte ?</i>	38
2.	<i>Application :</i>	39
X.	<i>Application du 2ème principe aux machines thermiques :</i>	39
1.	<i>Définitions :</i>	39
2.	<i>Enoncé du 2ème principe de la thermodynamique</i>	39
3.	<i>La relation de Clausius pour un cycle :</i>	40
4.	<i>Théorème de Carnot :</i>	40
4.1.	<i>Cycle de Carnot :</i>	40
4.2.	<i>Moteur thermique :</i>	41
4.3.	<i>Entropie de moteur :</i>	41
5.	<i>Expression de rendement (Théorème de Carnot):</i>	41
5.1.	<i>Définition</i>	41
5.2.	<i>Cas d'un moteur ditherme irréversible :</i>	42
I.	<i>Introduction :</i>	44
II.	<i>Troisième principe de la thermodynamique :</i>	44
1.	<i>Enoncé du 3 -ème principe de la thermodynamique :</i>	45
2.	<i>Interprétation microscopique du troisième principe :</i>	45
III.	<i>ENTROPIE D'UN CORPS PUR OU ENTROPIE ABSOLUE STANDARD :</i>	47
1.	<i>L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (TK) :</i>	47
2.	<i>L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur 50298K :</i>	47

3.	<i>L'entropie absolue molaire standard S° d'un (solide, liquide, gaz) pur</i>	48
I.	<i>Introduction</i>	51
II.	<i>L'enthalpie libre (Fonction de Gibbs)</i>	51
III.	<i>L'énergie libre</i>	52
IV.	<i>Calcul de l'enthalpie libre et ses variations</i>	53
1.	<i>Transformation physique</i>	53
2.	<i>Les différents changements d'état sont</i>	53
V.	<i>Les réactions chimiques</i>	54
1.	<i>Enthalpie libre standards de formation $\Delta_f G^{\circ}_T$</i>	54
2.	<i>Enthalpie libre d'une réaction chimique $\Delta_r G^{\circ}_T$</i>	54
3.	<i>Variation élémentaire d'enthalpie libre d'un fluide homogène</i>	54
4.	<i>Variation de l'enthalpie libre G avec la température et la pression</i>	55
5.	<i>Variation de l'enthalpie libre en fonction de la température</i>	55
6.	<i>Variation de l'enthalpie libre en fonction de la pression</i>	57
6.1.	<i>Cas des transformations impliquant des solides et / ou des liquides</i>	57
6.2.	<i>Cas des transformations impliquant des gaz parfaits</i>	57
VI.	<i>L'enthalpie libre molaire – Equilibre</i>	58
I.	<i>INTRODUCTION</i>	61
II.	<i>L'équilibre thermodynamique</i>	61
1.	<i>Concept d'équilibre thermodynamique</i>	61
2.	<i>Réactions totales et réactions limitée</i>	62
3.	<i>Lois d'équilibre, constante d'équilibre</i>	63
4.	<i>Types d'équilibre</i>	64
5.	<i>Loi d'action de masse</i>	65
6.	<i>Loi d'action de masse appliquée aux équilibres homogènes</i>	65
7.	<i>Loi d'action de masse appliquée aux équilibres hétérogènes</i>	67
8.	<i>Applications</i>	68
III.	<i>II. Lois de déplacement de l'équilibre</i>	71
1)	<i>Lois de modération</i>	71
a)	<i>loi de Van't Hoff</i>	71
2)	<i>Influence de la température sur l'évolution d'un système à l'équilibre</i>	72

a) étude de l'influence de la température sur le système chimique :.....	72
b) Exemples :	73
3) Influence de la pression sur l'évolution d'un système à l'équilibre	73
a) étude de l'effet du changement de la pression	73
b) exemples :	75
4) Influence d'une modification de la composition chimique sur l'équilibre :.....	76
a) A température et pression constants :	76
b) A température et volume constants :.....	76
Référence bibliographique et webographie	78

CHAPITRE I :
Introduction
à la thermodynamique

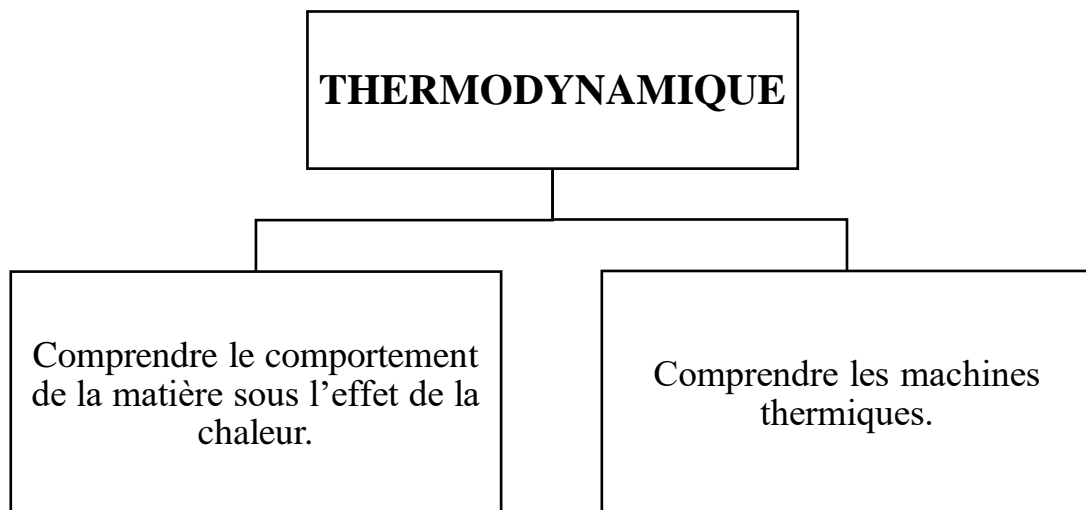
Thermodynamique, mot d'origine grecque :

- ✓ **Thermos** : « chaud », notion de chaleur
- ✓ **Dynamics** : « puissant », notion de force, d'action, de travail

C'est la science qui décrit les transformations et les échanges d'énergie des systèmes physiques qui impliquent de la chaleur

I. Objet de la thermodynamique

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécanique (travail, pression,) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température,), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au XIX^{ème} siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique,), ainsi que d'autres disciplines scientifique (chimie, biologie,).



Givre



Rosée



Ballon à air chaud

Exemples:

- Machines thermiques



Moteur d'automobile



Turboréacteur

- Machines à transfert de chaleur du froid



Réfrigérateur



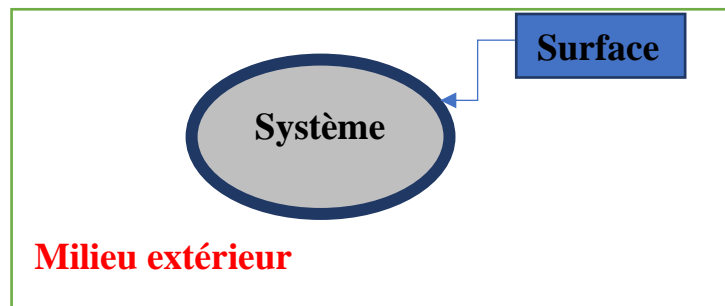
Climatiseur

II. Définition de base

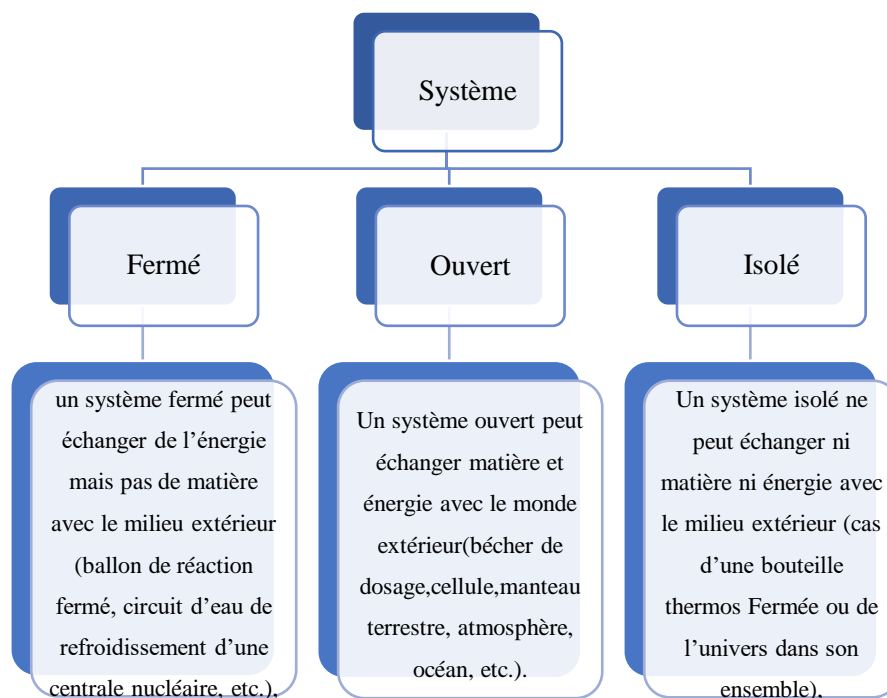
1. Notion de système

Un système est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière matérielle ou fictive qui le sépare du milieu extérieur. Les échanges d'énergie se font au travers de cette frontière (surface délimitant le système).

Un système thermodynamique est système macroscopique, composé d'un grand nombre d'objets microscopiques, des particules (atomes ou molécules). Cette seule propriété permet de définir un système thermodynamique



Comme exemples de systèmes thermodynamiques, on peut citer notamment : l'atmosphère, les océans, le corps humain, une chaudière...



Systeme ouvert, fermé et isolé

2. Etat d'un système

1.1. Définition

L'état d'un système est défini par un certain nombre de variables que l'on appelle variables d'état. Ce sont par exemple, la pression totale, la température, le volume, les nombres de moles de chacune des espèces présentes, la masse, etc....

Par exemple, l'état d'un système sera parfaitement défini si l'on connaît sa composition (nature des constituants du système, état physique de ces constituants et quantité de matière de ces constituants), sa température, son volume, sa masse, la pression qui règne dans le système...

Un système peut être homogène si tous ses constituants appartiennent à une seule phase ou hétérogène si le système comprend plusieurs phases de nature différentes.

L'état d'un système est l'ensemble des paramètres physique nécessaires à sa description. Ces paramètres sont classés en deux catégories :

1.2. Variables extensives

Les paramètres extensifs qui sont proportionnels à la quantité de matière contenue dans le système (la masse, le volume, l'énergie), à sa taille. Toute propriété extensive a une valeur unique caractéristique de l'état du système. On parle alors de grandeur totale.

1.3. Variables intensives

Les paramètres intensifs qui ne dépendent pas la quantité de matière contenue dans le système (pression, température, masse volumique...). ce sont des grandeurs locales définies en chaque point du système.

La liste de quelques grandeurs extensives et intensives est donnée dans le tableau ci-après.

Grandeur intensive	Grandeur extensive
Concentration C	Longueur l
Masse volumique	Angle Θ
Pression P	Volume V
Température T	Masse m
Potentiel électrique U	Entropie S

Paramètres extensifs ou intensifs.

3. Etat d'équilibre

Un système est en équilibre thermodynamique à l'échelle macroscopique lorsqu'il n'existe plus de variation des paramètres d'état et lorsqu'il n'existe aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur. Ainsi l'équilibre thermodynamique équivaut à deux conditions :

- **Equilibre mécanique** : les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles.
- **Equilibre thermique** : la température de chaque partie du système est uniforme.

Dans le cas d'un système chimique, il faut rajouter une troisième condition qui est la condition **d'équilibre chimique** qui se traduit par une composition homogène des espèces.

Autrement dit, l'équilibre thermodynamique d'un système est atteint lorsque son état est stationnaire.

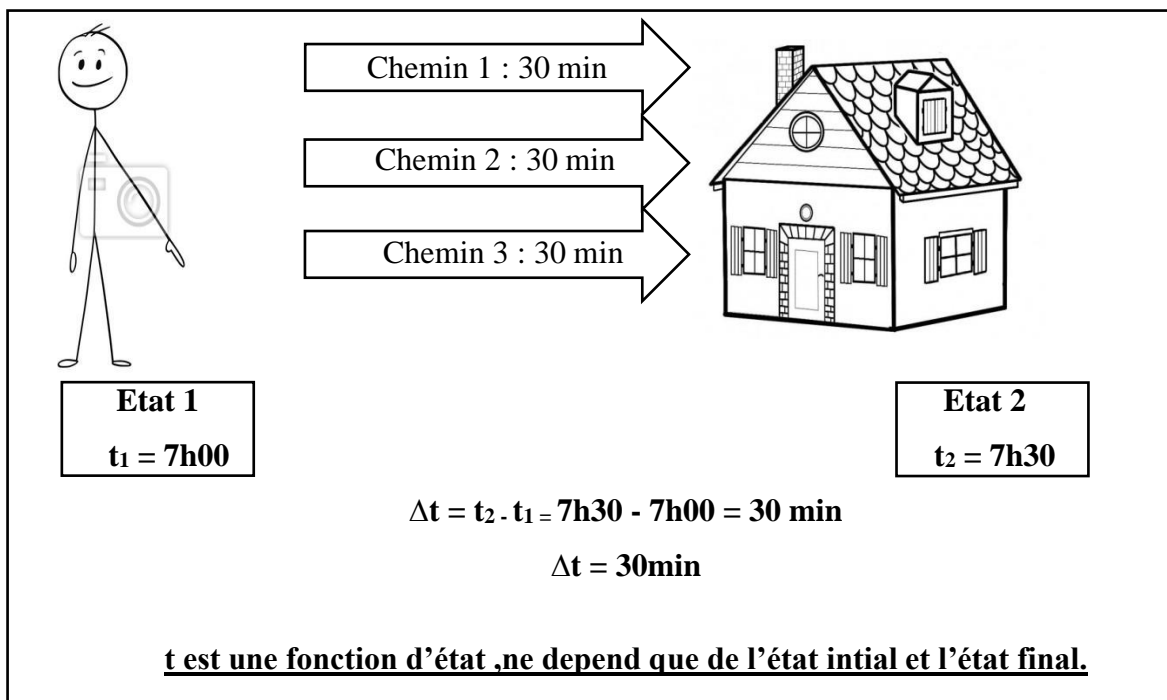
4. Notion de fonction d'état

Il existe des grandeurs qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. Ces grandeurs sont appelées fonctions d'état et possèdent une propriété particulière : leurs variations ne dépendent pas de la nature de la transformation qui affecte le système. Elles dépendent uniquement des états final et initial du système à l'équilibre.

La température, la pression, le volume, la tension électrique, la masse, l'énergie totale sont des fonctions d'état. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état. Quand tu prends un système et que tu le transformes, donc que tu passes d'un état initial à un

état final, la différence de pression, de volume, de température, de masse, d'énergie totale ne dépend pas de la façon de faire cette transformation.

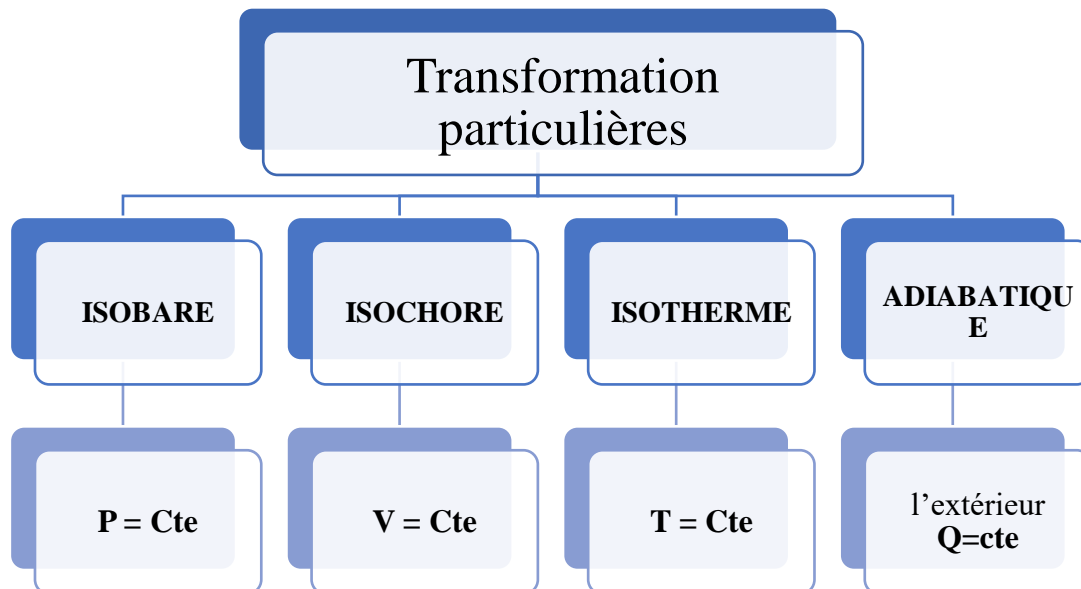
Exemple :



5. Les différents types de transformation

Notion de transformation d'un système : On envisage, en général, la transformation d'un système depuis un état initial vers un état final.

- **Transformation quasi-statique** : l'évolution du système est suffisamment lente de telle sorte qu'il passe par une succession d'états d'équilibres voisins : le système est, à chaque instant, en état d'équilibre interne.
- **Transformation réversible** : le système peut repasser par tous les états d'équilibre mais en modifiant tous les paramètres en sens inverse. On peut repasser, par le même chemin, en allant de l'état final vers l'état initial.
- **Transformation irréversible** : son écoulement dans le temps ne peut se faire que dans n seul sens : impossible de revenir en arrière.
- **Transformation cyclique** : c'est une transformation où l'état final coïncide avec l'état initial après passages par plusieurs états d'équilibre successifs.



III. Les gaz parfaits

1. Définition

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réel à basse pression. Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les particules de gaz sont suffisamment éloignées les uns des autres pour pouvoir négliger les interactions d'ordre électrostatique qui dépendent. De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait, dans les conditions normales. C'est le cas des gaz principaux : l'air, le diazote et le dioxygène.

Un gaz est donc parfait s'il est constitué de particules ponctuelles n'ayant aucune interaction entre eux, les particules ont uniquement des collisions (chocs) élastiques avec les parois.

2. Equation d'état d'un gaz parfait

Les variables d'état, pression P , volume V , température T et quantité de matière n , d'un gaz parfait en équilibre et au repos sont liées par une relation appelée équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Avec :

- ✓ **P** : la pression d'un gaz (en pascals) ;
- ✓ **V** : le volume occupé par le gaz (en m^3) ;
- ✓ **n** : la quantité de matière (en moles) ;
- ✓ **R** : la constante universelle des gaz parfaits (8,3144621 J/K/mol) ;

✓ **T** : la température (en kelvins).

3. Relations particulières entre variables d'état

3.1. Loi de Boyle-Mariotte

Énoncé : A température constante, le produit de la pression d'une masse gazeuse par son volume est constant (cette loi est d'origine expérimentale)

Sous faible pressions, tous les gaz se comportent de la même manière quel que soit leur nature. Par définition, un gaz parfait (G.P) sera un gaz pour lequel,

$$P.V = Cte$$

3.2. Loi de Mariotte

Pour un gaz parfait, le produit P.V ne dépend que la température $P.V = f(T)$.

La relation précédente à température constante peut s'écrire $P = \frac{Cte}{V}$, ce qui conduit à un second énoncé de la loi de Mariotte.

A température constante, la pression d'une masse gazeuse est inversement proportionnelle au volume qu'elle occupe.

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse à la même température avec :

P_1 et V_1 pression et volume à l'état (1).

P_2 et V_2 pression et volume à l'état (2),

La loi de Mariotte sera alors :

$$P_1.V_1 = P_2.V_2$$

3.3. Loi de Charles (2ème loi de Gay-Lussac)

Énoncé : A volume constant, l'augmentation de pression d'un gaz parfait est proportionnelle à l'élévation de la température. On a :

Loi de Charles

$$\frac{P}{T} = cte$$

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse dans lesquelles elle occupe le même volume. La pression et la température sont :

P_1 et V_1 pression et volume à l'état (1).

P_2 et V_2 pression et volume à l'état (2).

On a la relation :

$$\frac{P_1}{t_1 + 273} = \frac{P_2}{t_2 + 273}$$

3.4. Loi de Gay-Lussac

Enoncé : A pression constante, l'augmentation de volume d'un gaz parfait (dilatation ou détente) est proportionnelle à la température absolue.

$$\frac{V}{T} = \text{cte}$$

Avec $V = \text{Cte}$.

Loi de Gay-Lussac

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse à la même

Pression avec :

P_1 et V_1 pression et volume à l'état (1).

P_2 et V_2 pression et volume à l'état (2).

$$\frac{V_1}{t_1 + 273} = \frac{V_2}{t_2 + 273}$$

Où :

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

4. Mélange gazeux idéal, pression partielle

4.1. Idéalité du mélange

Supposons que l'on procède au mélange de deux échantillons de gaz, pris initialement à la même pression P_0 en mettant simplement en communication les deux récipients qui les contiennent. Une mesure précise montre en général une pression finale P_f après mélange différente de P_0 . Ce phénomène résulte des interactions intermoléculaires qui vont apparaître entre les molécules de nature différentes, lors du mélange. Selon les cas, l'effet peut être marqué (allant jusqu'à la réaction chimique entre les deux gaz) ou au contraire très faible. Le modèle du mélange idéal consiste à négliger cet effet : les molécules des deux gaz mélangés s'ignorent mutuellement. Le mélange constitue donc finalement un gaz parfait. La pression finale après mélange est identique à celle avant mélange. L'approximation du mélange idéal sera supposée vérifiée dans toute la suite du cours.

4.2. Pression partielle

La pression partielle d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfait est la pression qu'il aurait s'il occupait à lui seul le volume total du mélange. Pour le constituant (i) d'un mélange idéal de volume total V_0 et de température T_0 , l'équation d'état donne pour pression partielle :

$$P_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T_0}{V_0} \quad \text{où } n_i \text{ est le nombre de mole de (i).}$$

La pression totale du mélange idéal peut être exprimée de même comme celle d'un gaz parfait, répond à :

$$P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} \cdot \frac{R \cdot T_o}{V_o}$$

Où n_{tot} est le nombre total de moles de gaz dans le mélange.

En sommant les pressions partielles de tous les constituants, on obtient :

$$\sum P_t = \sum \frac{n_i}{V_o} \cdot R \cdot T_o = \left(\sum n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T_o}{V_o} = P_{\text{tot}}$$

La somme des pressions partielles est égale à la pression totale du mélange :

$$\sum P_i = P_{\text{tot}}$$

On introduit la fraction molaire x_i du constituant (i) dans le mélange. Par définition :

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

Les relations donnant P_i et P_{tot} permettent d'établir la loi de Dalton

La pression partielle du constituant (i) est égale à la pression totale du mélange multipliée par la fraction molaire x_i du constituant : $P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}}$.

5. Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron est le diagramme où chaque état est représenté par la valeur des deux paramètres p (pression) et v (volume). Il n'est autre que la projection sur le plan (p, v) de la surface caractéristique. On y retrouve en particulier les courbes de saturation liquide et vapeur avec raccordement au point critique (palier de vaporisation nul).

Une des propriétés de ce diagramme est de permettre le calcul du travail reçu lors d'une évolution,

- ✓ Qu'il s'agisse d'un système fermé : (modification de volume : $W_v = -\int_I^F p \cdot dV$)
- ✓ ou d'un système ouvert : (travail dit technique de l'extérieur sur le fluide traversant l'espace ouvert : $W_t = \int_I^F V \cdot dp$). Ces valeurs sont données par l'aire mesurée sous la courbe d'évolution entre le point initial (I) et le point final (F) de l'évolution, ainsi qu'il apparaît sur le schéma de la figure a et b (aire ifIF et aire i'f'IF respectivement).

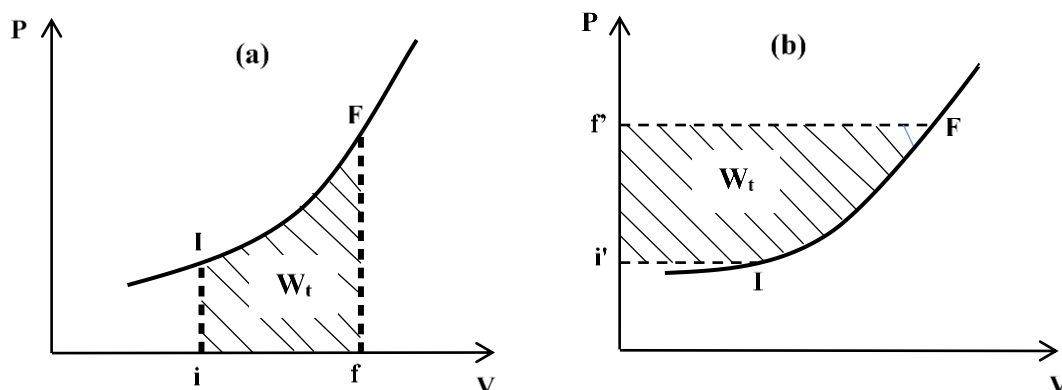


Figure : Evaluation du travail (a) de volume, (b) technique

Dans le cas d'un cycle, l'aire intérieure est à la fois $-\int p.dV = \int V.dp$ puisque $\Delta(p.V) = 0$, ce qui signifie que le travail fourni au fluide par lui-même est nul.

IV. Notion de gaz réel

Les gaz réels ont un comportement très différent des gaz parfaits. Si la pression augmente la loi des gaz réels s'écarte de celle des gaz parfaits, surtout aux hautes pressions (quelques atmosphères). Les gaz réels sont :

- Décrits par des lois différentes et plus complexes,
- Liquéfiables à une température inférieure à la température critique T_c fonction du gaz.

Dans un gaz réel, la distance entre les molécules est grande et donc l'énergie potentielle d'interaction est faible et l'énergie interne se présente alors essentiellement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique. Dans un gaz parfait, ces distances sont très grandes par rapport aux dimensions de ces molécules (supposées ponctuelles) et l'énergie potentielle est nulle.

Equation d'état de Van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad \text{pour } n=1 \text{ mole} \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

V. Notion de travail et chaleur

Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement extérieur sous deux formes :

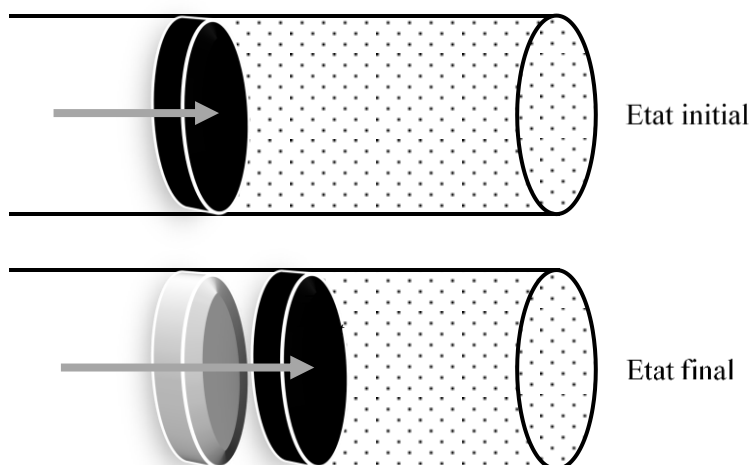
- Travail,

- Chaleur. Ces deux formes sont interprétées à l'échelle microscopique comme une manifestation de l'agitation des molécules et des atomes sous forme désordonnée (chaleur Q), ou ordonnée (travail W).

1. Travail mécanique W

Le travail est une forme d'énergie (énergie mécanique), exprimée en [J] ou en [cal].

Lorsqu'une force extérieure est appliquée au système et que son point d'application se déplace ($d\vec{l}$), le travail élémentaire δW fourni au système est : $\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l}$



Exemple : compression d'un gaz dans un piston

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l} = F_{\text{ext}} \cdot dl = p \cdot S \cdot dl$$

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

Compression : $\delta W > 0$ car $dV < 0$

Détente : $\delta W < 0$ car $dV > 0$

1.1. Pour une transformation entre l'état initial (1) et l'état final (2)

La variation du travail est : $W = -\int_1^2 p \cdot dV$

On distingue plusieurs types de transformation, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces évolutions :

1.2. Pour une transformation irréversible

$$\delta W = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$W = -\int_1^2 P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1)$$

1.3. Pour une transformation réversible dans le cas d'un gaz parfait

1.3.1. Pour une transformation isobare (P = cste)

$$W = -\int_1^2 P.dV = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

1.3.2. Pour une transformation isotherme (T = cste)

Nous avons P ≠ constante ;

D'après l'équation des gaz parfait $P.V = n.R.T$; D'où $P = \frac{n.R.T}{V}$

$$W = -\int_1^2 n.R.T. \frac{dV}{V} = -n.R.T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n.R.T. \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = n.R.T. \ln \frac{V_1}{V_2}$$

On a $P_1.V_1 = n.R.T_1$ $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$
et $P_2.V_2 = n.R.T_2$

$$W = n.R.T. \ln \frac{P_2}{P_1}$$

1.3.3. Pour une transformation isochore (V = cste)

Pas de variation de volume : $dV = 0$, donc : $W = -\int_1^2 P. dV = 0$

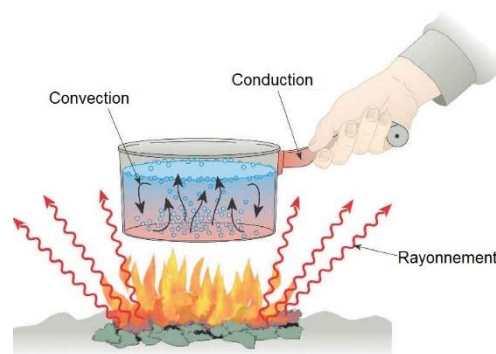
2. Notion de chaleur Q

Deux corps de températures différentes mis en contact échangent de l'énergie calorifique de manière à parvenir à un état d'équilibre thermique où la température est la même pour les deux corps. Un des corps a perdu une partie de son énergie au profit de l'autre. **On dit que les deux corps ont échangé de la chaleur.**

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- ✓ C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal]. Avec 1cal= 4.186J
- ✓ Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- ✓ Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- ✓ La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.
- ✓ Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique :

- Rayonnement : La chaleur est portée, à travers le vide ou un milieu transparent, par une onde électromagnétique.
- Conduction : La chaleur passe d'un corps à l'autre par simple contact matériel,
- Convection : La chaleur est entraînée par un fluide en mouvement,



On peut définir deux types de chaleurs distinctes :

2.1. Chaleur sensible

Elle est liée à une variation de température (ΔT) du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température (ΔT).

- **Pour une transformation infinitésimale**

$$dQ = m \cdot C \cdot dT \quad \text{ou} \quad dQ = n \cdot C \cdot dT$$

Avec :

m : La masse de la matière du système.

n : Le nombre de moles du système.

C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en

$$[\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{ou} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}].$$

Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v).

- **Pour une transformation finie**

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état (1) et l'état (2) est :

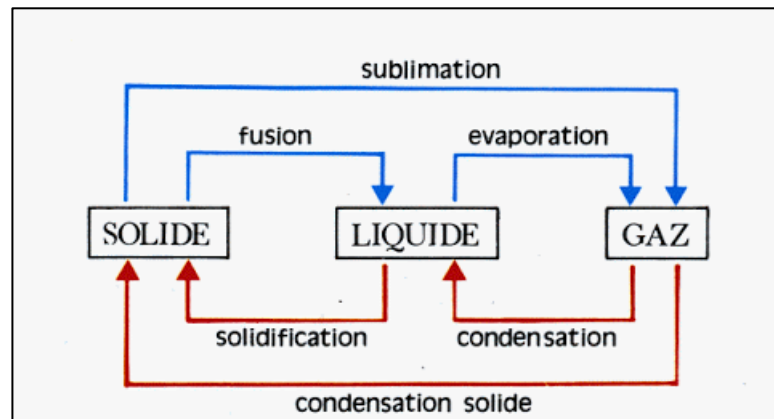
$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m \cdot C \cdot dT = m \cdot C \int_1^2 dT = m \cdot C (T_2 - T_1) = m \cdot C \cdot \Delta T$$

2.2. Chaleur latente

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$$Q = m \cdot L \quad \text{ou} \quad Q = n \cdot L$$

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_s , L_v et L_f). Où L_s , L_v ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.



2.3. Capacité calorifique

Il s'agit de la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1°C. On distingue C_p , capacité calorifique à pression constante et C_v , à volume constant. La capacité calorifique molaire en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ correspond à un système défini comme une mole d'un composé, (on emploie parfois l'expression `chaleur spécifique`). La capacité calorifique massique en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ou $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ correspond à un système défini par l'unité de masse (kg ou g) d'un composé.

Lorsqu'un système absorbe une quantité de chaleur infinitésimale δQ et que sa température varie d'une quantité infinitésimale dT (elle passe de T à $T + dT$), on définit la chaleur massique c du système par :

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \times \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{avec} \quad \delta Q = m \cdot C \cdot dT$$

m étant la masse du système

C_m la chaleur massique à la température T exprimée en $[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$.

Capacité calorifique C_p d'un gaz à $P=cte$

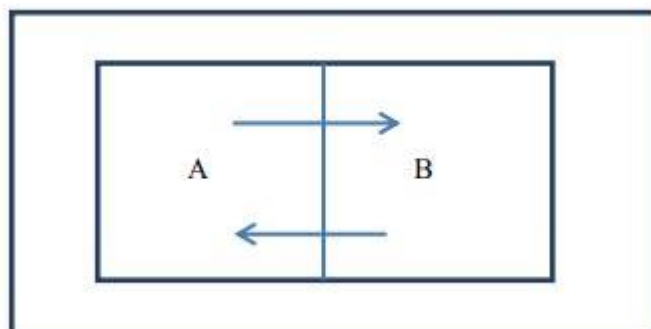
$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p$$

Capacité calorifique C_v d'un gaz à $V=cte$

$$C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v$$

VI. Principe zéro de la thermodynamique de la thermodynamique

Soit deux systèmes A et B séparés par une paroi diathermique. L'ensemble A+B étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes : on dit qu'ils sont en équilibre thermique.

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé température. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint. Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit :

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux »

CHAPITRE II :

Echanges d'énergie : travail,
chaleur, énergie interne

I. Introduction

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état thermodynamique change par gain ou par perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état. Chaque système a un certain contenu en énergie sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

II. Energie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules...etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz. A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique E_c pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielle E_p pour chaque particule. A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques E_c et potentielles E_p , de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n E_c + \sum_{i=1}^n E_p$$

1. Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges

d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de **chaleur (Q)** et de **travail (W)**.

2. Le 1er principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie stipule que :

- L'énergie du système **se conserve** en cours des transformations du système (c'est-à-dire, **ne se dégrade pas**).
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie)
- L'énergie d'un système **isolé** reste constante ($\Delta U = 0$)
- L'énergie d'un système **non isolé** peut varier par suite d'échange d'énergie (**Q, W**) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2): on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées **W + Q**.
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int \partial W + \int \partial Q = W + Q$$

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale)

$$dU = \partial W + \partial Q$$

3. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail (W) et de la chaleur (Q) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation (ΔU) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation
- Cette variation **ne dépend que** de l'état initial (1) et de l'état final (2).
- En d'autres termes, l'énergie interne est une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) »

4. Application du premier principe au gaz parfait

Pour une transformation adiabatique réversible :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{et} \quad \delta W = -pdV$$

Et pour un gaz parfait on a : $PV = nRT$

$$dU = nC_V dT \quad Q = 0$$

$$nC_V dT = -pdV$$

$$nC_V \frac{dT}{T} = -\frac{nRT}{T.V} dV$$

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{avec} \quad R = C_P - C_V \quad \text{relation de Mayer}$$

$$\frac{C_V}{C_V} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$d \left[\int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} \right] = 0 \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \text{l'indice adiabatique}$$

$$d[\ln T + \ln V^{(\gamma-1)}] = 0$$

$$d[\ln(T.V^{(\gamma-1)})] = 0$$

Alors :

$$\boxed{T.V^{(\gamma-1)} = K_1} \quad \text{la première loi de la place}$$

$$T.V^{(\gamma-1)} = K_1$$

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

$$T \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^{(\gamma-1)} = K_1$$

$$T \cdot (nR)^{(\gamma-1)} \cdot \frac{T^{(\gamma-1)}}{P^{(\gamma-1)}} = K_1$$

$$T \frac{(nR)^{(\gamma-1)}}{(nR)} \cdot \frac{T^{(\gamma-1)}}{P^{(\gamma-1)}} = \frac{K_1}{(nR)^{(\gamma-1)}}$$

Alors :

$$T^{(\gamma)} \cdot P^{(1-\gamma)} = K_2$$

la deuxième loi de la place

$$\frac{PV}{nR} \cdot V^{\gamma-1} = K_1$$

$$\frac{nR}{nR} \cdot PV \cdot V^{\gamma-1} = \frac{K_1}{nR}$$

$$P \cdot V^{\gamma} = K_3$$

Alors :

$$P \cdot V^{\gamma} = K_3$$

la troisième loi de la place

III. La fonction enthalpie H

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive.

L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante :

$$H = U + PV$$

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]
- C'est aussi une fonction d'état, comme l'énergie interne.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale :

$$dU = \partial W + \partial Q \quad \text{c-à-d} \quad dU = \partial Q - PdV$$

$$\text{or} \quad dH = dU + d(PV) \quad \text{donc} \quad dH = \partial Q - PdV + PdV + VdP$$

Soit

$$dH = \partial Q + VdP$$

IV. Application aux transformations thermomécaniques

1. Transformation isochore

Pour une transformation isochore le volume reste constant $v = \text{cst}$

On cherche Q et W pour chaque transformation :

$$dU = \partial Q + \partial W \quad \text{Et} \quad \partial W = -PdV$$

$$dU = nC_V dT$$

Pour $v = \text{cst}$ $dv = 0$

$W = 0$ le travail est nul

$$dU = \partial Q \quad \text{c-à-d} \quad nC_V dT = \partial Q$$

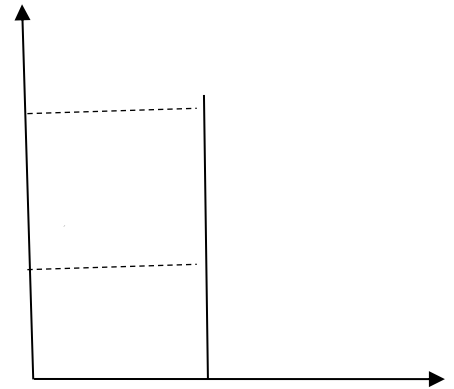
$$Q = \int nC_V dT$$

Pour $C_V = \text{Cst}$ on a $Q = nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT$

donc $Q = nC_V [T_2 - T_1]$

Alors :

$$Q = nC_V [T_2 - T_1] \quad \text{ET} \quad W = 0$$



2. Transformation isotherme

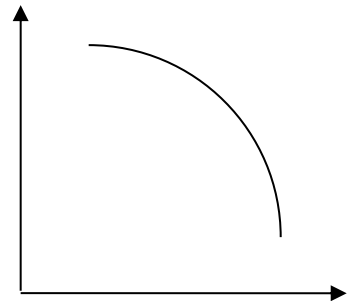
Pour une transformation isotherme la température reste constante $T = \text{cste}$

$$dU = \partial Q + \partial W \quad \left| \quad Q = \int \frac{nRT}{V} dV \right.$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad \left| \quad Q = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right.$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = 0$$

$$Q = -W$$



Alors :

$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{et} \quad W = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

3. Transformation isobare

Pour une transformation isobare la pression reste constante $P = \text{cste}$

$$W = -\int PdV = -P[V_2 - V_1]$$

$$dU = \partial Q + \partial W$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = nC_V [T_2 - T_1] = nC_V \left[\frac{PV_2}{nR} - \frac{PV_1}{nR} \right]$$

$$\Delta U = \frac{C_V}{R} P[V_2 - V_1] = \frac{C_V}{C_P - C_V} P[V_2 - V_1] = \left[\frac{1}{\gamma} - 1 \right] P[V_2 - V_1]$$

$$Q = \Delta U - W$$



$$Q = \left[\frac{1}{\gamma} - 1 \right] P[V_2 - V_1] + P[V_2 - V_1] \quad \text{et} \quad T = \frac{PV}{nR}$$

$$Q = P[V_2 - V_1] \left[\frac{1}{\gamma} - 1 + 1 \right]$$

Alors :

$$Q = \frac{P}{\gamma} [V_2 - V_1]$$

et

$$W = -P[V_2 - V_1]$$

V. Application aux réactions chimiques :

1. La chaleur de réactions :

La chaleur de réaction c'est la quantité de chaleur qui doit être consommée(absorbée) ou délivrée (libérée) au cours d'une réaction chimique afin de maintenir toutes les substances présentes à la même température. Elle correspond à la variation d'enthalpie (ΔH_r) dans une réaction chimique qui se produit sous pression constante.

$$\Delta H_r = H(\text{produits}) - H(\text{réactifs})$$

Dans une réaction chimique Si la valeur de la chaleur de réaction est positive c'est-à-dire la chaleur est absorbée de l'extérieur, on dit que la réaction est **endothermique**. Cependant, si la valeur de la chaleur de réaction est négative c'est-à-dire la chaleur est libérée à l'extérieur, on dit que la réaction est **exothermique**.

- La réaction est **endothermique** : $A+B+\text{chaleur} \rightarrow C \quad \Delta H_r > 0$
- La réaction est **exothermique** : $A+B \rightarrow C+\text{chaleur} \quad \Delta H_r < 0$

Exemple :

- Réaction endothermique : La photosynthèse
- Réaction exothermique : Réaction de combustion

2. Différents types chaleur de réactions

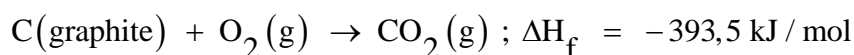
Il existe quatre types différents chaleurs de réactions :

2.1. La chaleur de formation :

C'est la quantité de chaleur absorbée ou dégagée lorsqu'une mole d'un composé est formée à partir de ses éléments constitutifs, chaque substance étant dans son état physique normal (gaz, liquide ou solide).

Exemple :

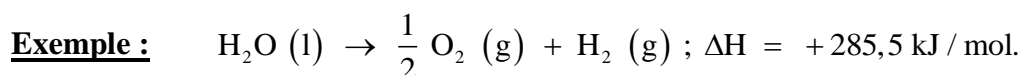
L'enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone serait l'enthalpie de la réaction suivante :



Ici, tous les éléments sont écrits dans leurs états standard, et une mole de produit est formée.

2.2. La chaleur de décomposition :

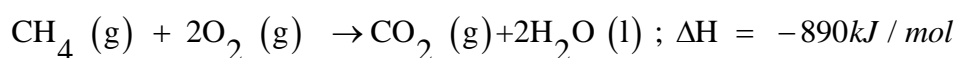
C'est la quantité de chaleur nécessaire pour décomposer 1 mole d'une substance en ses éléments constitutifs est appelée chaleur de décomposition.



2.3. La chaleur de combustion :

C'est la quantité de chaleur dégagée lorsqu'une mole d'une substance est entièrement brûlée dans de l'oxygène à une température donnée et à une pression de 1 atm. Pression.

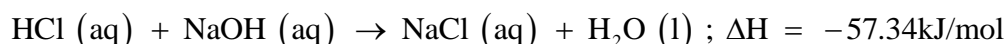
Exemple :



2.4. L'enthalpie ou la chaleur de neutralisation.

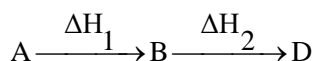
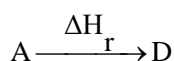
C'est le changement d'enthalpie pendant la formation d'une mole d'eau par la réaction de neutralisation des quantités requises d'un acide et d'une base.

Exemple :



3. La loi de Hess :

Si une réaction peut avoir lieu par plus d'une étape élémentaire, le changement global d'enthalpie est le même quelle que soit le nombre des étapes élémentaires suivie.



$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Autrement dit l'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la différence entre la somme de l'enthalpie de formation du produit (état final), moins la somme de l'enthalpie de formation des réactifs (l'état d'origine) en tenant compte des coefficients stœchiométrique de la réaction

$$\Delta H_r = \sum a_i \Delta H_{f,i}(\text{produits}) - \sum a_j \Delta H_{f,j}(\text{réactifs})$$

4. Détermination de la chaleur de réactions

Il existe un grand nombre de réactions pour les quelles les mesures calorimétriques sont impossible. On utilise alors des méthodes qui font appel a des enthalpies de réactions connus pour déterminer les enthalpies inconnues, les méthodes utilisées sont les suivantes :

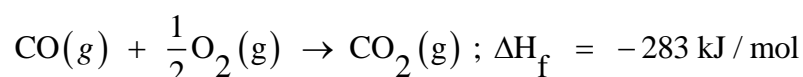
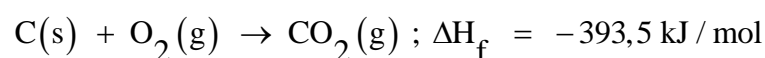
4.1. Détermination à partir des enthalpies d'autre réactions

Exemple :

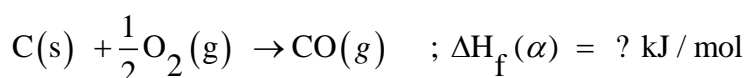
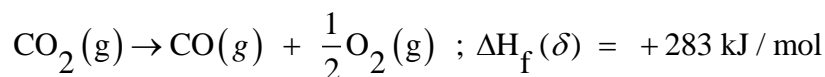
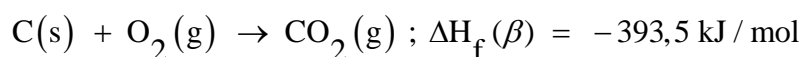
Soit la réactions (α) $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) ; \Delta H_r(\alpha) = ?$

Calculer la chaleur de cette réaction $\Delta H_r(\alpha) ?$

Expérimentalement CO et CO₂ se trouve mélangés si on oxyde le carbone à la température ambiante d'où la difficulté de déterminer directement $\Delta H_r(\alpha)$,mais on peut déterminer la chaleur de réactions indirectement on se servant des deux réactions suivantes



On a donc

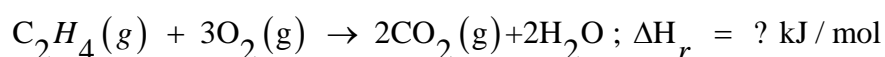


$$\Delta H_f(\alpha) = \Delta H_f(\beta) + \Delta H_f(\delta) = -393,5 + 283 = -110,5 \text{ kJ / mol}$$

4.2. Détermination à partir des enthalpies de formation

L'enthalpie de formation $\Delta H_f^\circ(AB)$ c'est l'énergie de la formation de AB à partir de ses constituants simples à l'état moléculaire

Exemple :



$$\Delta H_f^\circ(H_2O) = -241,8 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393,5 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_4) = -52,4 \text{ kJ / mol}$$

Calculer l'enthalpie de réactions ΔH_r

$$\Delta H_r = \sum_i a_i H_{f,i}(\text{produits}) - \sum_j a_j H_{f,j}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r = 2\Delta H_f^\circ(H_2O) + \Delta H_f^\circ(CO_2) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4) - \Delta H_f^\circ(O_2)$$

$$\Delta H_r = -241,8 - 393,5 + 52,4 - 0$$

$$\Delta H_r = -1218 \text{ kJ / mol}$$

4.3. Détermination à partir des énergies de liaison

L'énergie de liaison ΔH_{A-B} c'est l'énergie correspond à la formation de AB à partir de ses constituants à l'état atomique gazeux

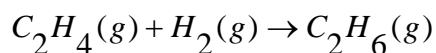
La loi de Hess dans ce cas s'écrit :

$$\Delta H_r = \sum n \Delta H_{Liaison}(\text{produits}) - \sum n \Delta H_{liaison}(\text{réactifs})$$

ou

$$\Delta H_r = \sum n \varepsilon^\circ(\text{réactifs}) - \sum n \varepsilon^\circ(\text{produits})$$

Exemple :



on donne

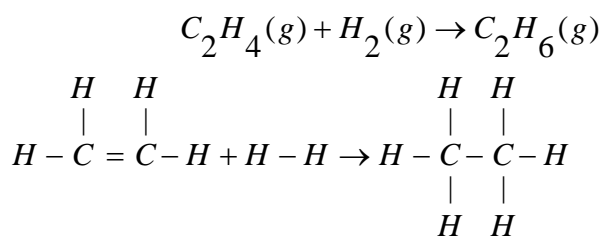
$$\Delta H_{C-C} = -263,3 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_{C=C} = -611,8 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_{C-H} = -413,8 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_{H-H} = -436 \text{ kJ / mol}$$

Calculer l'enthalpie de réactions ΔH_r



$$\Delta H_r = \sum n \Delta H_{Liaison} (produits) - \sum n \Delta H_{liaison} (réactifs)$$

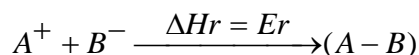
$$\sum n \Delta H_{Liaison} (produits) = \Delta H_{C-C} + 6 \Delta H_{C-H} = -263,3 + 6(-413,8)$$

$$\sum n \Delta H_{liaison} (réactifs) = \Delta H_{C=C} + 4 \Delta H_{C-H} + \Delta H_{H-H} = -611,8 + 4(-413,8) + (-436)$$

$$\Delta H_r = -43,1 \text{ kJ / mol}$$

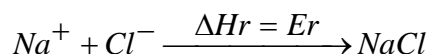
4.4. Détermination à partir des énergies réticulaires

L'Énergie réticulaire c'est l'énergie nécessaire pour former une mole de cristaux à partir d'un ion gazeux



Exemple :

Soit la réaction suivante



Calculer l'enthalpie de réactions ΔH_r

on donne:

$$\Delta H_{(Cl-Cl)}^\circ = -243 \text{ kJ / mol}$$

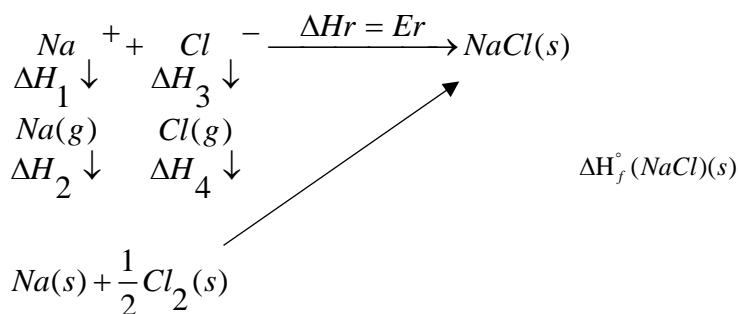
$$\Delta H_{Cl \rightarrow Cl^-}^\circ = -350 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_{Na \rightarrow Na^+}^\circ = 496 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_{sub}^\circ (Na)(s) = 108 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (NaCl) = -411 \text{ kJ / mol}$$

On a



$$\Delta H_1 = -\Delta H_{Na \rightarrow Na^+}^\circ \quad \text{avec } \Delta H_{Na \rightarrow Na^+}^\circ \text{ l'énergie d'ionisation de Na}$$

$$\Delta H_2 = -\Delta H_{sub}^\circ(\text{Na})(s)$$

$$\Delta H_3 = -\Delta H_{Cl \rightarrow Cl^-}^\circ \quad \text{avec } \Delta H_{Cl \rightarrow Cl^-}^\circ \text{ l'énergie d'ionisation de Cl}$$

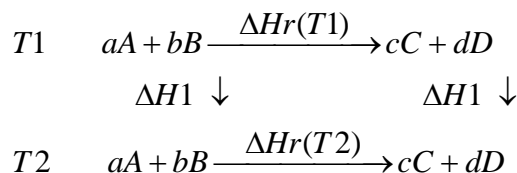
$$\Delta H_4 = +\frac{1}{2} \Delta H_{(Cl-Cl)}^\circ$$

$$\Delta H_r = -\Delta H_{Na \rightarrow Na^+}^\circ - \Delta H_{sub}^\circ(\text{Na})(s) - \Delta H_{Cl \rightarrow Cl^-}^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_{(Cl-Cl)}^\circ + \Delta H_f^\circ(\text{NaCl})$$

5. L'enthalpie de réaction à différentes températures

La loi de Kirchhoff est une loi qui permet de calculer $\Delta H_r(T2)$ connaissant $\Delta H_r(T1)$.

Cette relation ne concerne qu'un système stœchiométrique



A partir de cycle on peut déduire les relations suivantes :

$$\Delta H_r(T2) = \Delta H_r(T1) + \int_{T1}^{T2} \Delta n C_p dT \quad \text{1}^{\text{er}} \text{ loi de Kirchhoff a pression}$$

$$\text{avec } \Delta n C_p = \sum n C_p(\text{produits}) - \sum n C_p(\text{reactifs})$$

constante

$$\Delta U(T2) = \Delta U(T1) + \int_{T1}^{T2} \Delta n C_V dT \quad \text{2}^{\text{eme}} \text{ loi de Kirchhoff a volume}$$

$$\text{avec } \Delta n C_V = \sum n C_V(\text{produits}) - \sum n C_V(\text{reactifs})$$

constante

Remarque :

Lors de l'application de La relation de Kirchhoff s'il y un changement de phase, il faut prendre en considération l'enthalpie de changement.

CHAPITRE III :
Seconde principe
de la thermodynamique

I. Introduction :

La thermodynamique est l'étude des phénomènes à l'intérieur d'un système et qui sont accompagnés d'échanges d'énergie ou de matière entre le système et le milieu extérieur.

La thermodynamique chimique est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques.

La première loi de la thermodynamique porte sur le principe de conservation d'énergie, elle a été produite afin d'étudier les évolutions des systèmes thermodynamiques mais ce principe n'impose aucune restriction quant au sens d'une évolution. Alors cette restriction doit être dictée à l'aide d'un autre principe, Ce principe est **la deuxième loi de la thermodynamique**.

La deuxième loi de la thermodynamique ne se limite pas qu'à prédire le sens d'évolution mais elle attribue aussi une notion de **qualité** à l'énergie

Le second principe de la thermodynamique stipule que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie.

II. La fonction entropie :

1. Définition thermodynamique :

Le **terme entropie** désigne, dans la **thermodynamique** classique, une fonction d'état extensive. En d'autres termes, une fonction d'état proportionnelle à la quantité de **matière** en présence.

L'entropie a été introduite en 1865 par Rudolf Clausius. Elle est notée S. Dans le système international, elle se mesure en **joule par kelvin** (J.K^{-1}).

2. Signification physique :

L'entropie est une Grandeur thermodynamique caractérisant le désordre microscopique d'un système, son degré de désorganisation. L'entropie d'un système rend donc compte du degré de dispersion de **l'énergie** (thermique, chimique, etc.) au sein même du système.

III. Le deuxième principe de la thermodynamique :

1. Définition de 2ème principe :

Tout système fermé est caractérisé par une fonction d'état S (extensive) appelée entropie, telle que sa variation, entre deux états successives s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^c$$

✓ S^C = Entropie créée (ou produite) à l'intérieur de système

$$\begin{array}{ll} S^C = 0 & \text{Lorsque la transformation est réversible.} \\ S^C > 0 & \text{Lorsque la transformation. est irréversible.} \\ S^C < 0 & \text{Lorsque la transformation. est impossible} \end{array}$$

✓ $S^r = \int \frac{\delta Q}{T_S}$: Entropie reçue par le système.

✓ T_s : étant la température de système.

✓ Q : la quantité de chaleur reçue par le système

Pour calculer la variation d'entropie d'un système passant d'un état initial (1) à un état final (2), il suffit d'intégrer dS . À condition d'emprunter un chemin réversible.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

2. Application :

Un verre contenant 100g d'eau à 80°C est abandonné au contact de l'atmosphère à température constante 25°C. On constate que l'eau se met en équilibre thermique avec l'atmosphère et prend la température de celui-ci.

Calculons la création d'entropie (S^c) liée à cette transformation.
On donne $C_p(\text{eau}) = 4.18 \text{ cal/g}$.

On choisit un chemin réversible imaginaire admettant les mêmes états initial et final que la transformation réelle (irréversible) et on calcule la variation d'entropie le long de ce chemin, **Puisqu'au cours d'un échange réversible de chaleur :**

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \frac{mC_p dT}{T}$$

Donc :
$$\Delta S = \int_{353}^{298} \frac{mC_p dT}{T} = 100 \times 4.184 \times \ln \frac{298}{353} = -70.9 \text{ JK}^{-1}$$

Calcul de l'entropie reçue :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_S} = \frac{\Delta Q}{T_S} = \frac{100 \times 4.184 \times (298 - 353)}{298} = -77.2 \text{ JK}^{-1}$$

L'entropie créée est donc égale à:

$$S^c = \Delta S - S^r = 6.3 \text{ JK}^{-1}$$

$S^c > 0$ **Donc la transformation est irréversible**

IV. Calcul d'entropie en Cas d'une transformation adiabatique et réversible :

Dans ce cas : $S^r = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0$ car $\delta Q_{rév} = 0$ (adiabatique)

Et $S^c = 0$ car la transformation est réversible

Donc : $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ càd **S est constante**

Cette transformation est dite : isentropique

V. Calcul d'entropie en Cas d'un système isolé :

Dans ce cas: $S^r = 0$

donc : $\Delta S = S^c$

Ainsi: $\Delta S \geq 0$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. (L'évolution du système cesse lorsque son entropie est maximale : il est alors en équilibre)

VI. Variation de l'entropie avec la température :

L'entropie d'un corps est une fonction croissante de la température ; cette croissance est discontinue à chaque température correspondant à un changement d'état physique du corps.

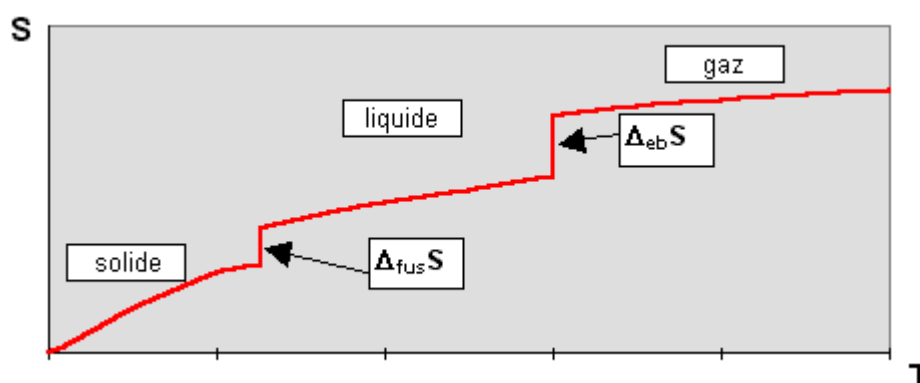


Figure 1: variation d'entropie en fonction de T

D'après la figure 1 si le composé passe à l'état liquide à T_{fus} et bout à T_{eb} alors il vient :

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P_{solide}}}{T} dT + \Delta_{fus} S + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} \frac{C_{P_{liquide}}}{T} dT + \Delta_{eb} S + \int_{T_{eb}}^T \frac{C_{P_{gaz}}}{T} dT$$

Avec :

$\Delta_{fus} S =$ Entropie de fusion

$\Delta_{eb} S =$ Entropie d'ébullition

VII. Variation de l'entropie lors de changement d'état :

L'entropie de changement d'état de l'état 1 à l'état 2 est la variation d'entropie d'une mole de corps lors d'un changement d'état intégral d'un état 1 à un état 2 aux mêmes pressions et température ($P=T=Cte$) ; elle vaut :

- ❑ L'entropie de **fusion** (passage du solide au liquide) vaut :

$$\Delta_{fus} S = S^{Liq} - S^{Solide} = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}}$$

- ❑ L'entropie de **vaporisation** (passage du liquide au gaz) vaut :

$$\Delta_{vap} S = S^{gaz} - S^{Solide} = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap}}$$

Remarque :

L'entropie de changement d'état de l'état 2 à l'état 1 est l'**opposé** de l'entropie de changement d'état de l'état 1 à l'état 2 : $\Delta_{2 \rightarrow 1} S = -\Delta_{1 \rightarrow 2} S$

Exemple : L'enthalpie de **liquéfaction** (passage du gaz au liquide) est l'opposé de l'enthalpie de **vaporisation** (passage du liquide au gaz) à la même température : $-\Delta_{vap} S$

VIII. Entropie des liquides et solides :

Les solides et les liquides sont incompressibles : ils évoluent de façon isobare ($P=cte$). Pour étudier leurs propriétés thermodynamiques, on utilise de ce fait leur chaleur massique à pression constante la différentielle de l'entropie s'écrit donc, dans le cas d'un solide ou d'un liquide :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{P(rév)}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} nC_p \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

IX. Variation d'entropie d'un gaz parfait :

1. Comment calculer l'entropie quand on maintient un paramètre cte ?

- ❖ Transformation isochore $V=Cte$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

- ❖ Transformation isobare $P=Cte$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

- ❖ Transformation isotherme $T=cte$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T} = \int \frac{PdV}{T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

2. Application :

On a une détente isotherme réversible d'un gaz parfait ; Calculer l'entropie reçue

Donnée : $\frac{V_f}{V_i} = 10$ (T_0, V_i, P_i) Détente isotherme (T_0, V_f, P_f)

Dans ce cas, la variation d'entropie est égale à : $\Delta S = S_f - S_i = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Application numérique : $\Delta S = 8.314 \times \ln 10 = 19.14 \text{ JK}^{-1}$ (pour $n=1\text{mol}$)

Puisque l'entropie créée est nulle (réversible) donc: $\Delta S = S^r$

X. Application du 2ème principe aux machines thermiques :

1. Définitions :

❖ Source de chaleur :

Une source de chaleur à la température T est un corps capable de céder ou d'absorber de la chaleur sans variation de sa température. **Ex:** un lac ou un fleuve.

❖ Transformation monotherme :

Un système subit une transformation monotherme, lorsqu'il n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur à la température T_s .

❖ Cycle ditherme :

C'est un cycle au cours duquel le système échange de la chaleur avec deux sources de chaleur aux températures constantes T_1 et T_2

❖ Machine thermique :

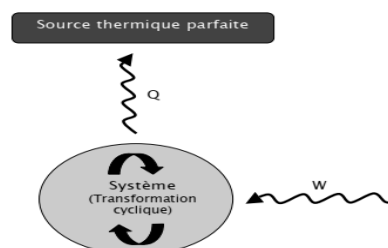
C'est un dispositif effectuant des transformations cycliques permettant de transformer une énergie calorifique (la chaleur) en énergie mécanique (travail) et réciproquement. Elle fonctionne généralement grâce à un fluide (qui constitue le système) qui échange avec l'extérieur le travail W et la chaleur Q .

2. Énoncé du 2ème principe de la thermodynamique

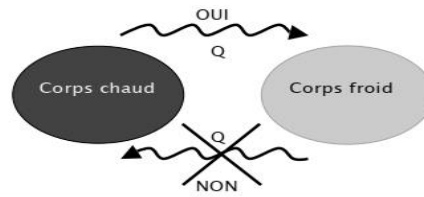
Énoncé de Kelvin : " Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur ".



Lord Kelvin né William Thomson (1824–1907)



Énoncé de Clausius : « La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud ».



3. La relation de Clausius pour un cycle :

Soit un système mis en contact avec une seule source de chaleur à la température T_0 . Il échange avec celle-ci une quantité de chaleur Q .

On peut écrire :

$$\Delta S = S^r + S^c$$

Ainsi $\Delta S - S^r = S^c \geq 0$ avec : $S^r = \frac{Q}{T_0}$

Donc : $\Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0$

$\Leftrightarrow \frac{Q}{T_0} \leq \Delta S$

= *Si la transformation est réversible.*
 < *Si la transformation est irréversible*

- Si le système est mis en contact avec N sources de chaleur et s'il reçoit de la i ème source une quantité de chaleur Q_i alors:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq \Delta S$$

- Si le système décrit un cycle $\Delta S_{cycle} = 0$ alors :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

= *Si la transformation est réversible.*
 < *Si la transformation est irréversible*

C'est l'inégalité de Carnot - Clausius pour un cycle.

4. Théorème de Carnot :

4.1. Cycle de Carnot :

Il désigne une transformation cyclique réversible au cours de laquelle le système échange de la chaleur avec 2 sources de chaleur aux températures T_1 et T_2 .

Il est constitué de 2 transformations **isothermes (AB et CD)** et de 2 transformations **adiabatiques (BC et DA)**.

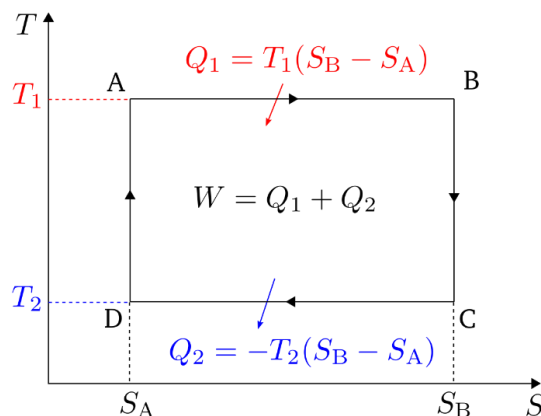
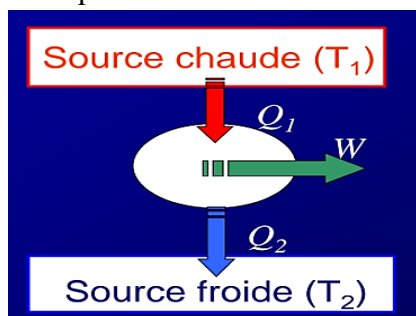


Figure2: Cycle de Carnot.

4.2. Moteur thermique :

Il prélève de la chaleur de la source chaude, en rejette une partie dans la source froide et fabrique du travail avec la différence.



$$W < 0; \quad Q_1 > 0 \quad \text{et} \quad Q_2 < 0$$

4.3. Entropie de moteur :

$$\Delta S_M = \frac{Q_{1(\text{chaude})}}{T_{1(\text{chaude})}} + \frac{Q_{2(\text{froide})}}{T_{2(\text{froide})}} + \Delta S_{\text{créé}} = 0 \quad \text{avec} \quad (\Delta S_M = 0(\text{cycle}); \text{Transf rév } \Delta S_{\text{créé}} = 0)$$

$$\frac{Q_{1(\text{chaude})}}{T_{1(\text{chaude})}} + \frac{Q_{2(\text{froide})}}{T_{2(\text{froide})}} = 0$$

C'est l'égalité de Carnot pour un cycle diatherme réversible.

5. Expression de rendement (Théorème de Carnot):

5.1. Définition

On définit le rendement (r) de cette machine par :

$$r = \frac{\text{Gain}}{\text{Dépense}}$$

$$r = \frac{\text{Travail obtenue}}{\text{Chaleur fournie par la source chaude}} = \frac{-W}{Q_1}$$

On a d'après le 1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_M = Q_c + Q_F + W = 0$$

$$\text{Donc} \quad W = -(Q_c + Q_F)$$

$$\text{Alor } r^{\text{réversible}} = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_F}{T_c}$$

$$\text{Avec } \left(\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_F}{T_c} \right)$$

Le rendement d'un moteur (cycle) réversible est supérieur au rendement d'un moteur (cycle) irréversible fonctionnant entre les deux mêmes sources. Ce rendement maximal ne dépend que des températures T1 de la source chaude et T2 de la source froide "

5.2. Cas d'un moteur ditherme irréversible :

Entropie de moteur :

$$\Delta S_M = \frac{Q_{1(\text{chaude})}}{T_{1(\text{chaude})}} + \frac{Q_{2(\text{froide})}}{T_{2(\text{froide})}} + \Delta S_{\text{créé}} = 0 \text{ avec } (\Delta S_M = 0(\text{cycle}); \text{Transf irév } \Delta S_{\text{créé}} \geq 0)$$

$$\frac{Q_{1(\text{chaude})}}{T_{1(\text{chaude})}} + \frac{Q_{2(\text{froide})}}{T_{2(\text{froide})}} \leq 0$$

Le rendement (r) dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{Q_{1(\text{chaude})}}{T_{1(\text{chaude})}} < -\frac{Q_{2(\text{froide})}}{T_{2(\text{froide})}} &\Leftrightarrow \frac{T_{2(\text{froide})}}{T_{1(\text{chaude})}} < -\frac{Q_{2(\text{froide})}}{Q_{1(\text{chaude})}} \\ \Leftrightarrow \frac{Q_{2(\text{froide})}}{Q_{1(\text{chaude})}} < -\frac{T_{2(\text{froide})}}{T_{1(\text{chaude})}} &\Leftrightarrow 1 + \frac{Q_{2(\text{froide})}}{Q_{1(\text{chaude})}} < 1 - \frac{T_{2(\text{froide})}}{T_{1(\text{chaude})}} \end{aligned}$$

$$\text{Alor } r^{\text{irév}} < r^{\text{rév}}$$

CHAPITRE IV :
Le troisième principe de la
thermodynamique

I. Introduction :

Le premier principe permet de faire le bilan d'énergie des systèmes ; mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes. (**Sens** des réactions chimiques ou des transformations naturelles).

Le premier principe par son bilan n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible) et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

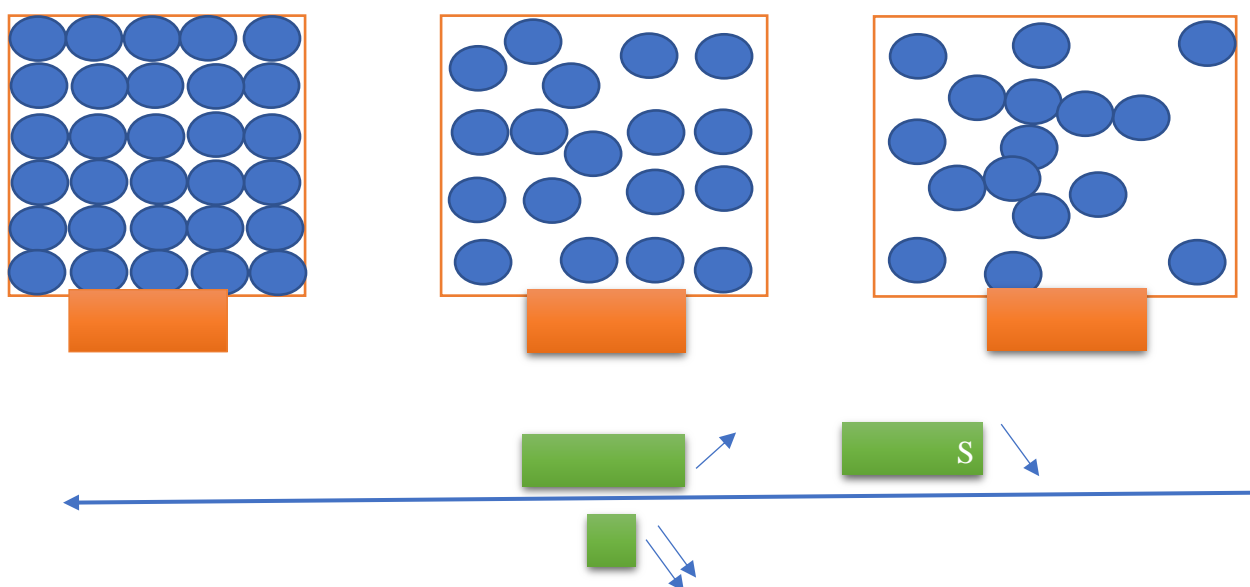
Chose que le deuxième principe le permettra et même de prévoir l'évolution des systèmes.

Or les deux principes ne permettent de fixer l'origine de l'entropie des corps purs. il faut donc un troisième principe pour ceci.

II. Troisième principe de la thermodynamique :

Prenons l'exemple de l'eau avec ses trois états de matières ; à l'état solide les molécules sont organisées et ordonnées, lorsqu'il passe de l'état solide à l'état liquide les molécules commencent à perdre leurs ordres jusqu'à l'état gazeux où il y a le maximum de désordre.

Partons du solide vers le gaz le désordre augmente (le maximum d'entropie à l'état gazeux). Donc la stabilité diminue, la forme la plus stable est la forme solide.



Pour rendre un corps stable au maximum ; il faut qu'on diminue sa température (de l'état gazeux vers l'état solide la température diminue).

1. Enoncé du 3 -ème principe de la thermodynamique :

Nernst en 1906 puis Max Planck en 1912, ont proposé de considérer que la valeur de l'entropie de tout corps pur dans l'état de cristal parfait est nulle à la température de 0K qui est Le troisième principe de la thermodynamique ou aussi principe de Nernst.

L'entropie S de tous les corps purs est nulle à la température de 0 K :

$$S_{i,0K} = 0$$

Quand on arrive à 0 K les molécules devient figées et ne s'agitent plus on a un ordre parfait et l'entropie dans cet état est nulle.

0 kelvin → les molécules se figent → ordre parfait → Entropie

Jusqu'à présent, nous avons exprimé la variation d'entropie de tout système fermé évoluant entre deux états d'équilibre (I) et (F).

$$\Delta S = S_F - S_I$$

Toutes les entropies (S) seront exprimées par rapport à cet état de référence (0) défini sans ambiguïté par ce principe.

REMARQUE :

- Si le cristal présente des défauts (lacunes, interstitiels ...) $S^\circ(0K) > 0$.
- Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, $S^\circ(0K) = 0$ pour la forme la plus stable.
- Dans ces conditions l'entropie des corps purs est toujours positive ; c'est pour cette raison qu'on l'appelle entropie absolue.

2. Interprétation microscopique du troisième principe :

Boltzmann considère le nombre de complexion ou micro états d'un système :

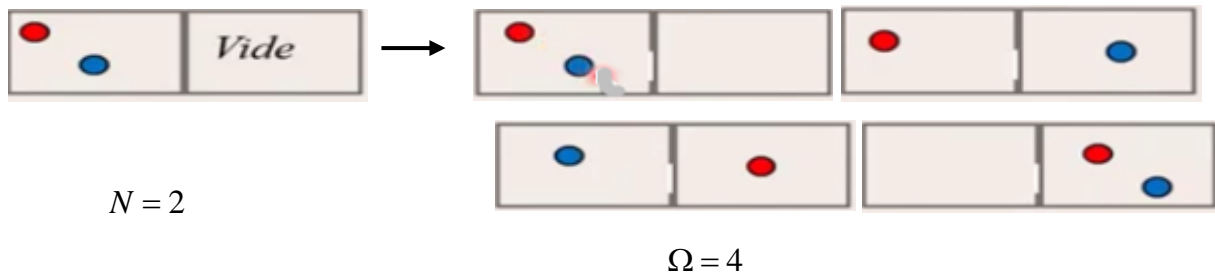
A chaque état macroscopique (N) correspond un nombre (Ω) déterminé d'états microscopiques ou micro-états (Nombre de manières de distribuer les Particules en restant dans le même état).



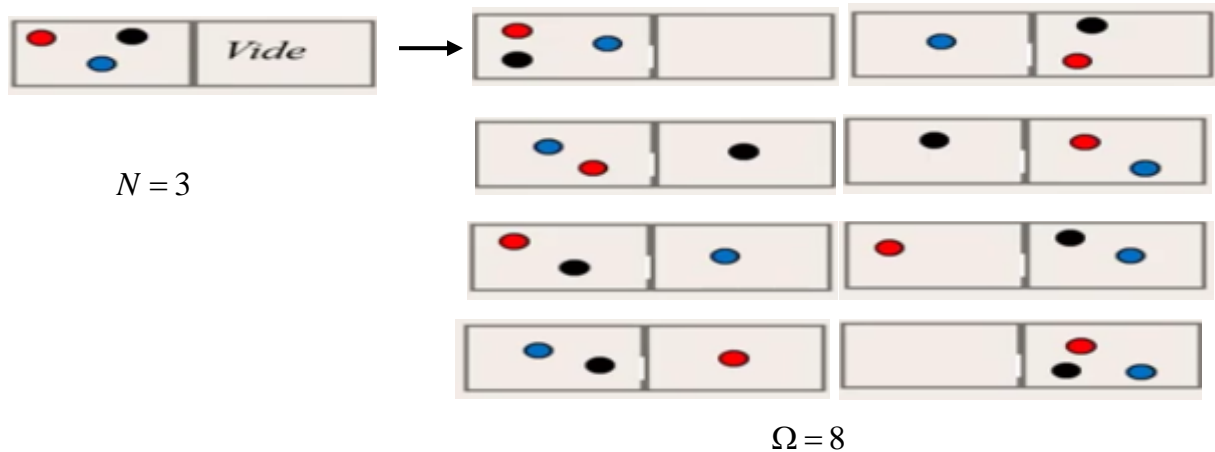
$$N = 1$$

$$\Omega = 2$$

Si on prend $N=1$ il va correspondre un nombre d'états microscopiques $\Omega = 2$.



Si on prend $N=2$ il va correspondre un nombre d'états microscopiques $\Omega = 4$.



Si on prend $N=3$ il va correspondre un nombre d'états microscopiques $\Omega = 8$.

Donc d'une façon générale à chaque état macroscopique N le nombre d'états microscopiques $\Omega = 2^N$.

A l'échelle microscopique S caractérise le désordre.

Lorsque le nombre de complexion ou micro états (Ω) augmente, l'entropie augmente.

Entropie de Boltzmann :

Boltzmann a exprimé l'entropie statistique en fonction du nombre Ω d'états microscopique, ou nombre de complexions, définissant l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique :

Ω : nombre de micro états accessibles $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Si l'on considère, la température comme facteur d'agitation des particules, il s'avère que si la température s'annule, la matière est dénuée de vibrations thermiques donc figée (il n'y a pas de désordre).

Si $T = 0 \text{ K}$ Alors $\Omega = 1$

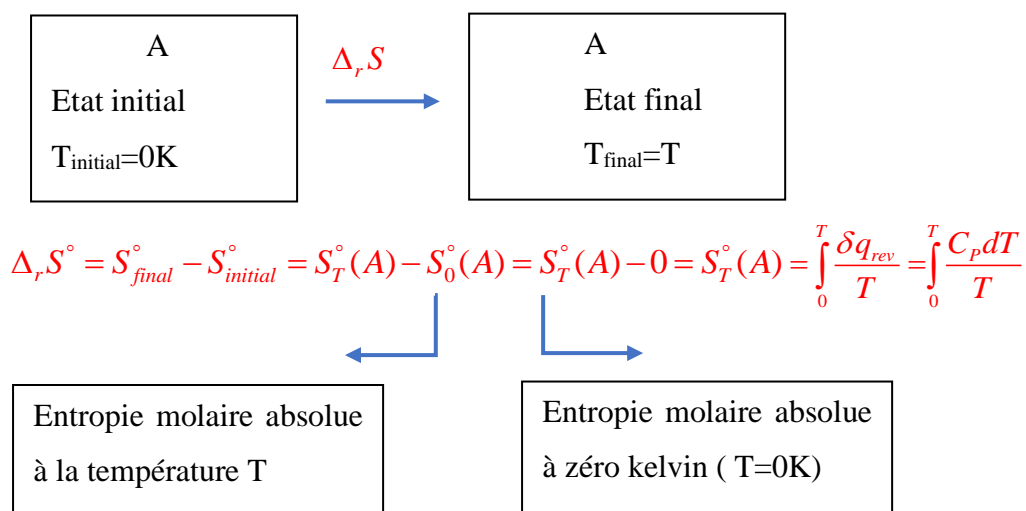
Et on aura : $S(0\text{K}) = k_B \ln 1 = 0$

$$S = k_B \ln \Omega$$

III. ENTROPIE D'UN CORPS PUR OU ENTROPIE ABSOLUE STANDARD :

1. L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (TK) :

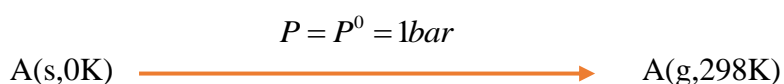
Le troisième principe qui détermine une origine pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur à toute température et à pression constante :



La variation d'entropie est égale à l'entropie de l'état final (à T) diminuée de celle de l'état initial (à T=0K) qui est nul (troisième principe).

2. L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S_{0,298K}$:

L'entropie absolue standard S_{0A} , 298 K d'un corps pur A à la température de 298 K est la variation d'entropie ΔS de la transformation suivante effectuée dans des conditions réversibles et sous la pression de 1 bar. Si l'on suppose que l'espèce A est dans l'état gazeux à 298 K, on peut écrire :



$$\Delta S = S_{A, g, 298K}^0 - S_{A, s, 0K}^0$$

$$S_{A, s, 0K}^0 = 0$$

$$\Delta S = S_{A, g, 298K}^0$$

Les valeurs de l'entropie absolue sont tabulées sous la pression standard ($P^0=1$ bar) et à la température de 298 K.

Substance	S°(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Substance	S°(J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO(g)	198	N ₂ (g)	192
CO ₂ (g)	214	NO ₂ (g)	240
H ₂ O(l)	70	N ₂ O ₄ (g)	304
H ₂ O(g)	189	O ₂ (g)	205
Li(s)	28	S(s)	32
Li(g)	138	SO ₂ (g)	24.8

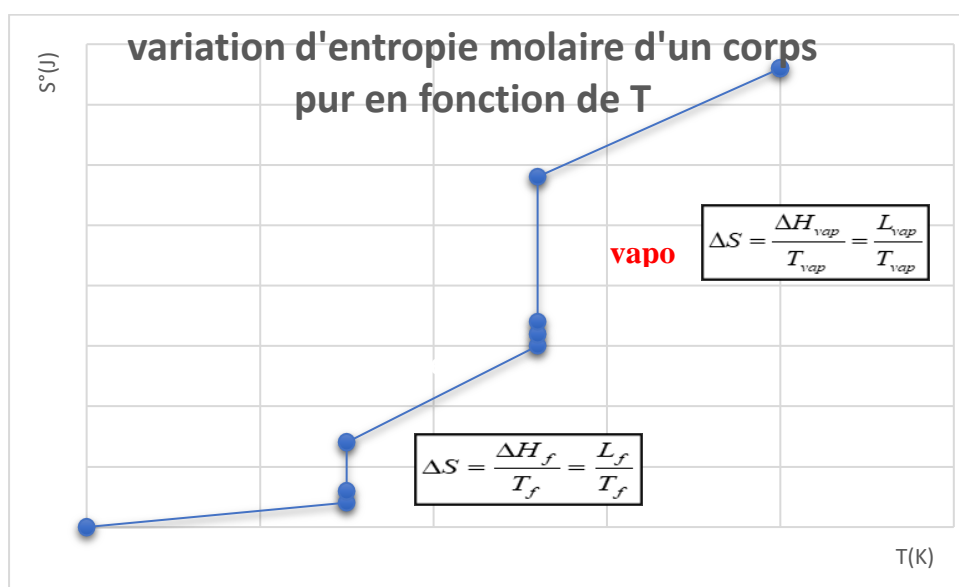
S° : entropies des substances considérées.

Les entropies absolues standard s'expriment en J. K⁻¹. mol⁻¹.

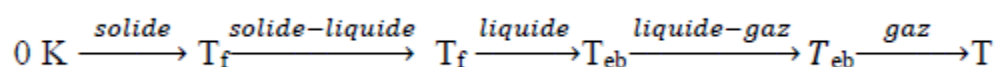
(c),(l) et (g) symbolisent respectivement les états : cristallins , liquides et gazeux .

3. L'entropie absolue molaire standard ST d'un (solide, liquide, gaz) pur

Il est possible de matérialiser sur un diagramme l'évolution de l'entropie d'un corps pur en fonction de T. Comme son entropie est nulle à zéro kelvin, on peut ainsi calculer sa valeur absolue.



Prenons une mole d'un corps pur à pression constante et supposons que nous partions de zéro absolu jusqu'à une température T où ce corps est à l'état gazeux. Quand la température augmente nous passons de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux. Les différentes transformations sont schématisées comme suit :



La variation d'entropie quand on passe du zéro absolu à la température T aura pour expression :

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^{T_f} \frac{cp(\text{solide})dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{cp(\text{liquide})dT}{T} + \frac{L_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{cp(\text{gaz})dT}{T} = S_T$$

Pour calculer le terme $\frac{cp(\text{solide})dT}{T}$ on ne peut pas considérer la capacité calorifique massique ($C_{psolide}$) constante dans l'intervalle de température 0K-Tf. D'après les conséquences du 3ème principe cp tend vers zéro quand la température s'approche du zéro absolu. En effet pour des températures inférieures à 20 K la capacité calorifique suit la loi de Debye: $cp=KT^3$.

$$c_p = a + bT + cT^2 \text{ ou } c_p = a' + b'T + c'T^{-2}$$

pour des corps purs (solides, liquides, gazeux) et à pression constante, deux formules empiriques à 3 paramètres ont pu être dégagées pour un intervalle de température donnée (les valeurs des coefficients sont indiquées dans des tables et sont caractéristiques d'un corps pur donné).

Comme le montre la relation précédente, la détermination de l'entropie absolue d'un corps est possible. Ainsi, on peut établir des tables qui donnent l'entropie des différents corps dans les conditions standards.

L'entropie d'une substance à une température T, différente de 298 K, s'obtient à partir de S_{298}° en exprimant la variation de S avec la température :

Sans changement d'état :

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{changement d'état}}} \frac{cp(\varphi_1)dT}{T} + \frac{\Delta H^\circ_{\text{changement d'état}}}{T} + \int_{T_{\text{changement d'état}}}^T \frac{cp(\varphi_2)dT}{T}$$

avec changement d'état :

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{changement d'état}}} \frac{cp(\varphi_1)dT}{T} + \frac{\Delta H^\circ_{\text{changement d'état}}}{T} + \int_{T_{\text{changement d'état}}}^T \frac{cp(\varphi_2)dT}{T}$$

CHAPITRE V :
Le troisième principe de la
thermodynamique

I. Introduction :

Nous avons vu que la variation d'entropie qui accompagne une transformation, lorsque le système est isolé (système étudié et son environnement), permet de savoir si la réaction est réversible ou spontanée. Mais il est souhaitable d'avoir des critères uniquement liés aux systèmes étudiés. L'introduction d'une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre G, nous permettra d'atteindre ce but.

ΔS (l'entropie) ne permet pas de prévoir la spontanéité d'une transformation, donc pour pouvoir discuter le sens d'une transformation, il est nécessaire d'introduire des nouvelles fonctions thermodynamiques G et F.

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP + SdT - SdT$$

$$\Rightarrow d(H - TS) = VdP - SdT$$

On pose $G = H - TS$ Donc $dG = VdP - SdT$

II. L'enthalpie libre (Fonction de Gibbs) :

La condition de spontanéité $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$ peut s'écrire sous la forme :

$$T\Delta S_{syst} - \Delta H_{syst} > 0$$

Ou $\Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst} < 0$

On pose $\Delta G = \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst}$

Alors pour une transformation spontanée on a : $\Delta G < 0$

On définit alors une fonction d'état appelée enthalpie libre ou fonction de Gibbs :

$$G = H - TS$$

Au cours d'une transformation spontanée à pression et température constantes, l'enthalpie libre d'un système diminue. Lorsque G atteint une valeur minimale, le système sera à un état d'équilibre.

Etude de quelque transformation :

Par définition $G = H - TS$

Pour une définition infinitésimale :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Si la transformation est réalisée à une pression constante et à température constante, on aura

$$dH = \partial Q_p \text{ et } dT=0$$

La variation de l'enthalpie libre devient : $dG = \delta Q - TdS$

Deux cas alors sont à examiner :

➤ Cas où la transformation est réversible : $\delta Q_p = TdS$

$$dG = 0$$

Pour une transformation réversible se produisant à température et à pression constante (en absence de forces autres que les forces des pression) :

$$\Delta G = 0$$

➤ Cas où la transformation est irréversible :

$$dS > \frac{\delta Q_p}{T}$$

$$\Delta G < 0$$

Pour une transformation réversible se produisant à température et à pression constante :

$$\Delta G < 0$$

III. L'énergie libre :

$$F = U - TS$$

Energie libre du système

F, est une fonction d'état du système car U, S fonctions d'état, T : variable d'état. C'est une grandeur extensive dont la variation permet d'obtenir le travail susceptible d'être fourni par un système.

Avec

$$\underbrace{\Delta F}_{\text{Energie utile (libre d'être transformé intégralement en travail)}} = \underbrace{\Delta U}_{\text{Energie totale Emmagasinée}} - \underbrace{T\Delta S}_{\text{Energie inutilisable}}$$

Comme l'enthalpie libre, l'énergie libre est une grandeur extensive qui constitue une fonction d'état du système et qui ne dépend que de l'état initial et l'état final.

✓ Transformation à V et T constants :

Par définition $F = U - TS$

Pour une transformation infinitésimale :

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Si transformation est réalisé à volume constant et à température constante on aura :

$$dU = \delta Q_v \text{ et } dT=0$$

La variation de l'énergie libre devient :

$$dF = \delta Q_v - TdS$$

Les deux cas de transformations sont alors à envisager

➤ Cas où la transformation est réversible :

$$\delta Q_v = TdS$$

$$dF = 0 \text{ ou } \Delta F = 0$$

Pour une transformation réversible se produisant à température et à volume constante (en absence de forces autres que les forces des pression) :

$$\Delta F = 0$$

➤ Cas où la transformation est irréversible :

$$dS > \frac{\partial Q_v}{T}$$

$$dF < 0$$

Pour une transformation réversible se produisant à température et à volume constante :

$$\Delta F < 0$$

• **En résumé :**

Une transformation se produisant à T et P constantes :

- ❖ Est réversible si $\Delta G(T, P) = 0$
- ❖ Est spontanée ou irréversible si $\Delta G(T, P) > 0$

Une transformation se produisant à T et V constantes :

- ❖ Est réversible si $\Delta F(T, V) = 0$
- ❖ Est spontanée ou irréversible si $\Delta F(T, V) > 0$

IV. Calcul de l'enthalpie libre et ses variations :

1. Transformation physique :

Qu'est-ce qu'une transformation physique ?

Définition : une transformation physique est une transformation au cours de laquelle les espèces chimiques se conservent.

Cela signifie que l'état initial et l'état final du système sont constitués d'espèces chimiques de même nature et en même quantité.

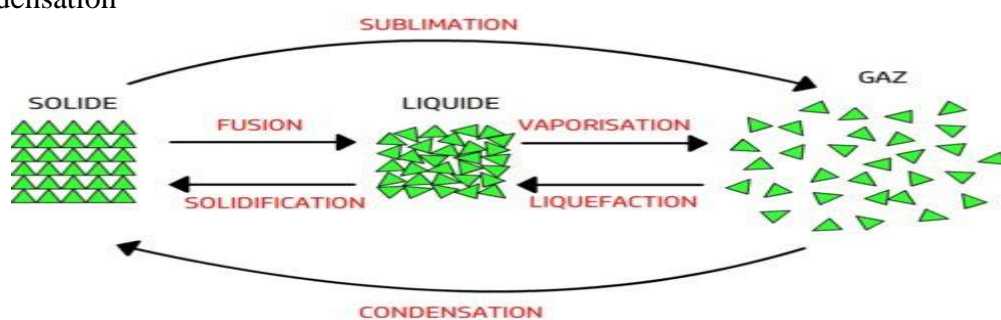
Les principales sortes de transformations physiques sont :

- Les changements d'état (fusion, vaporisation, liquéfaction, solidification, sublimation et condensation)
- Les dissolutions
- La formation de mélanges homogènes ou hétérogènes
- Les compressions ou détentes
- Le réchauffement ou le refroidissement d'un matériau

2. Les différents changements d'état sont :

- La fusion
- La vaporisation
- La liquéfaction
- La solidification

- La sublimation
- La condensation



V. Les réactions chimiques :

1. Enthalpie libre standards de formation $\Delta_f G^\circ_T$:

C'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T\Delta_f S^\circ_T$$

2. Enthalpie libre d'une réaction chimique $\Delta_r G^\circ_T$:

Peut être calculée à partir des deux expressions :

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum v_i \Delta_f G^\circ_T(\text{produits } i) - \sum v_j \Delta_f G^\circ_T(\text{réactifs } j)$$

$\Delta_f G^\circ_T$: C'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T\Delta_f S^\circ_T$$

$\Delta_f G^\circ_T$: d'un corps pur dans son état standard de référence est nul à toute température.

➤ Critères d'évolution d'un système chimique (à P=Cte et T=Cte) :

Si $\Delta_r G > 0$ Réaction thermodynamiquement défavorisée (n'est pas possible) Réaction non spontanée.

Si $\Delta_r G < 0$ Réaction thermodynamiquement favorisée (possible) Réaction spontanée.

Si $\Delta_r G = 0$ Système à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système (le système est en équilibre) .

3. Variation élémentaire d'enthalpie libre d'un fluide homogène :

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{Or, } dH = V.dp + T.dS \Rightarrow dG = V.dp + TdS - TdS - SdT$$

Soit $dG = V.dp - S.dT$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left. \begin{array}{l} dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \\ P.V = RT \Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P} \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

➤ Relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$dG = VdP - SdT$ et $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ d'où là, la température constante

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = \Delta G - T\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \Delta G - T\partial\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta H = \Delta G - T\partial\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

4. Variation de l'enthalpie libre G avec la température et la pression :

$$G = H - TS \Rightarrow dG = VdP - SdT$$

Si P constante $\Rightarrow dG = -SdT \Rightarrow \Delta G = -\int_1^2 SdT$

Si T constante $\Rightarrow dG = V.dP \Rightarrow \Delta G = \int_1^2 V.dP$

$$T = cte \Rightarrow V = n \frac{RT}{P} = \frac{cte}{P} \Rightarrow \Delta G = \int_1^2 VdP = RT \int_1^2 \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}}\right)$$

5. Variation de l'enthalpie libre en fonction de la température :

Par définition :

$$G = H - TS$$

On peut donc écrire :

$$-S = (G - H) / T$$

Considérons une transformation élémentaire d'un système qui se produit avec une variation de température infinitésimale dT et une variation de pression dP ; la variation d'enthalpie libre associée à cette transformation est:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdT$$

$$dG = \delta W + \delta Q + PdV + Vdp - TdS - SdT$$

Si la transformation est réversible :

$$\delta Q(\text{réversible}) = TdS$$

par ailleurs:

$$\delta W = -P(\text{ext})dV + \delta W'$$

$\delta W'$ est le travail réalisé au cours de la transformation par les forces extérieures autres que les forces de pression.

Il s'ensuit alors que: $dG = -PdV + \delta W' + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$dG = \delta W' + VdP - SdT$$

Si au cours de cette transformation, le seul travail effectué est dû aux forces de pression ($\delta W' = 0$, absence de travail électrique, de travail magnétique etc....), alors :

$$dG = VdP - SdT$$

Si par ailleurs, la transformation se produit à pression constante :

$$dG = -SdT$$

En remplaçant dans cette relation, l'expression de $-S$ présentée ci-dessus:

$$dG = [(G - H) / T] dT$$

On obtient alors: $[dG / dT]_p = (G - H) / T$

Relation qui devient, en multipliant à droite et à gauche par $1/T$:

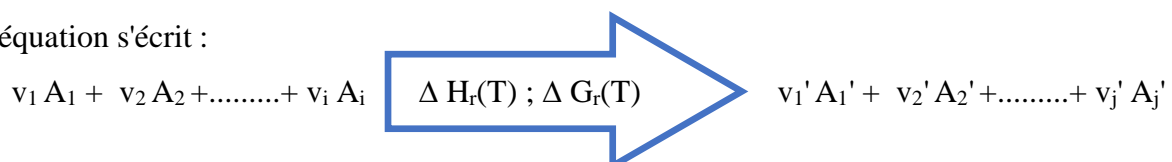
$$(1/T) [dG / dT]_p = (G - H) / T^2$$

$$(1/T) [dG / dT]_p - G / T^2 = -H / T^2$$

Sous la forme différentielle, cette relation s'écrit:

$$\left[\delta(G/T) / \delta T \right]_p = -H / T^2 \quad \text{Relation de Gibbs - Helmholtz}$$

En considérant que la transformation considérée concerne une réaction chimique dont l'équation s'écrit :



Pour les réactifs et produits, la relation de Gibbs - Helmholtz s'écrit:

$$\left[\delta \left(G_i / T \right) / \delta T \right]_p = - H_i / T^2 \quad \text{et} \quad \left[\delta \left(G_j / T \right) / \delta T \right]_p = - H_j / T^2$$

On déduit donc que :

$$\left[\delta \left(\Delta G_r(T) / T \right) / \delta T \right]_p = - \Delta H_r(T) / T^2 \quad \text{Relation de Gibbs - Helmholtz}$$

Remarque importante :

Reprenons la relation :

$$dG = \delta W' + VdP - SdT$$

$$\text{Si } P = \text{cte} \quad \text{et} \quad T = \text{cte} \quad \quad dG = \delta W'$$

Pour une transformation réversible qui se produit à pression et à température constante, la variation d'enthalpie libre est à la somme des travaux des forces extérieures autres que le travail des forces de pression.

6. Variation de l'enthalpie libre en fonction de la pression :

6.1. Cas des transformations impliquant des solides et / ou des liquides :

Dans une transformation élémentaire réversible engendrée par une variation de température dT et une variation de pression dP , la variation de l'enthalpie libre s'écrit, en absence de travaux de forces autres que celles des forces de pression:

$$dG = VdP - SdT$$

A température constante, l'enthalpie libre devient :

$$dG = VdP$$

En considérant la transformation amenant le système d'un état initial 1 caractérisé par la pression p_1 à un état 2 caractérisé par la pression P_2 et que le volume varie très peu avec la pression (c'est le cas des transformations qui font intervenir des solides et des liquides), la variation de l'enthalpie s'écrit:

$$\Delta G = \int_{p_1}^{P_2} V dp = v(P_2 - P_1)$$

Si au cours de la transformation, la variation de la pression est faible, cas des transformations faisant intervenir des phases condensées solides ou liquides :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = V(p_2 - P_1) \approx 0$$
$$G_2 \approx G_1$$

6.2. Cas des transformations impliquant des gaz parfaits :

Pour une transformation élémentaire réversible se produisant suite à une variation de température de dT et une variation de pression de dP , la variation de l'enthalpie libre s'écrit, en absence de travaux de forces autres que celles des forces de pression :

$$dG = VdP - SdT$$

A température constante, l'enthalpie devient :

$$dG = VdP$$

Si on considère la transformation d'une mole de gaz parfait, on a :

$$V = RT / P \quad \text{et} \quad dG = RT(dP / P)$$

En considérant la transformation amenant le gaz d'un état initial 1 caractérisé par la pression P_1 à un état final 2 caractérisé par la pression P_2 .

On a alors :

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} RT dP / P = RT \ln P_2 / P_1$$

$$\Delta G = G_2(T) - G_1(T) = RT \ln P_2 - RT \ln P_1$$

Si l'état initial est caractérisé par la pression p_1 égale à la pression standard P^0 , la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta G(T, P) = G(T) - G^0(T) = RT \ln P - RT \ln P^0$$

avec $G^0(T)$ est l'enthalpie libre molaire standard à la température.

VI. L'enthalpie libre molaire – Equilibre :

Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression :

Au cours d'une transformation, la pression du système peut subir des variations. Ces variations n'ont pas d'influence sur l'état des phases condensées. Par contre, dans le cas de gaz, l'effet de la pression est très important. L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S$$

$$dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

$$dW = -P.dV \quad \text{et} \quad dQ = T.dS \quad \text{Pour un processus réversible.}$$

$$\text{Soit} \quad dU = dQ - P.dV = T.dS - P.dV \quad ; \quad dG = V.dP - S.dT$$

Pour une transformation isotherme, on peut écrire :

$$dG = V.dP$$

Pour une variation finie de la pression de P_1 à P_2 :

$$G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} V.dP$$

Pour n moles de gaz parfait :

$$G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si on choisit $P_1 = 1\text{bar}$ (l'état standard), Pour une mole d'un gaz pur, l'enthalpie libre molaire à la pression P :

$$G_T^P = G_T^0 + RT\ln P$$

Pour une mole d'un gaz i dans un mélange, l'enthalpie libre molaire est fonction de la pression partielle P_i :

$$G_T^P = G_T^0 + RT\ln P_i$$

La relation $G_T^P = G_T^0 + RT\ln P_i$ applicable dans le cas de gaz parfaits, peut être généralisée aux systèmes à constituants quelconques sous la forme .

a_i est l'activité du constituant i : $G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT\ln(a_i)$

Conclusion :

Le présent chapitre avait pour but d'étudier les transformations spontanées et les non spontanées et de déterminer un sens à leur évolution énergétique. En plus des fonctions d'état les plus connues en thermodynamique, à savoir, l'énergie interne et l'enthalpie, on s'est familiarisé dans ce chapitre avec d'autres fonctions d'état, à savoir, l'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs, ΔG , et l'énergie libre d'Helmholtz, ΔF . Le signe de ces dernières représente en thermodynamique un résultat révolutionnaire puisqu'il permet d'étudier aussi bien l'évolution des systèmes isolés et les non isolés.

CHAPITRES VI :

Les équilibres chimiques

I. INTRODUCTION

La thermodynamique en générale étudie et décrit les transformations (les évolutions, les échanges thermiques ou mécaniques) des systèmes avec le milieu extérieur. Ces systèmes évoluent au cours du temps jusqu'à atteindre l'état d'équilibre qui désigne qu'on a une stabilité thermique et mécanique et chimique.

On peut caractériser l'équilibre thermodynamique du système par le minimum d'une potentielle thermodynamique c'est-à-dire le minimum de l'énergie libre pour un système à volume et température constants et aussi le minimum de l'enthalpie libre pour un système à pression et température constant.

Ce présent travail concerne les équilibres chimiques, une notion qui s'entame après l'étude des principes fondamentaux de la discipline thermodynamique ; c'est en fait le résultat de deuxième principe de la thermodynamique et son application.

Il se divise sur deux parties, la première prend comme étude le concept de l'équilibre thermodynamique, à savoir ses conditions, et quelques définitions nécessaires pour énoncer sa loi appelée loi d'action de masse, et ses types et la partie est achevée par des applications.

La deuxième partie concernant les lois de déplacement des équilibres dans laquelle on va s'intéresser aux lois qui étudient le sens d'évolution du système, et alors le changement de l'équilibre tout en se basant sur l'influence de trois paramètres essentiels, température, pression et la composition.

II. L'équilibre thermodynamique :

1. Concept d'équilibre thermodynamique :

Un système est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction limitée et équilibrée, et la réaction se fait dans deux sens .un sens direct selon lequel les réactifs réagissent pour donner des produits ; alors que ces derniers peuvent se réunir pour donner les réactifs dans l'autre sens dit sens inverse.

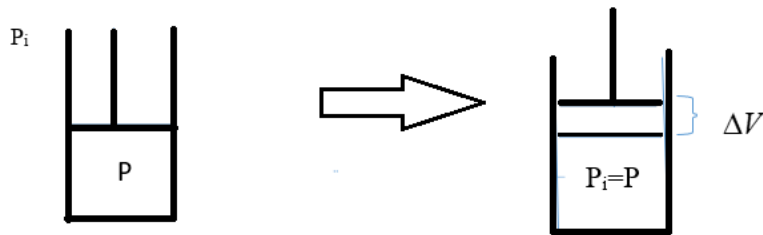
Donc macroscopiquement y a pas de changement des variables, mais macroscopiquement les molécules sont toujours actives donc l'équilibre chimique est un processus dynamique

Cinétiquement les deux réactions se font à la même vitesse.

L'équilibre d'un système c'est en fait lorsque les variables sont demeurées constantes :

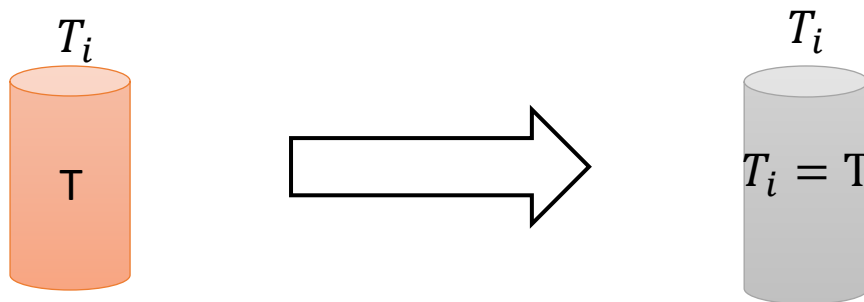
❖ Equilibre mécanique :

Qui résulte d'égalisation de la variable intensive pression P ce qui implique un changement de la variable extensive volume et donc un transfert de travail.



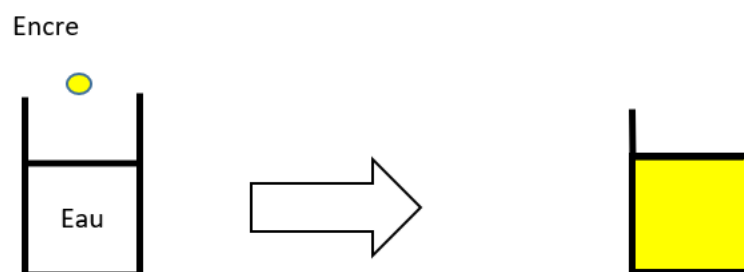
❖ **Equilibre thermique :**

Qui résulte d'égalisation de la variable intensive température ce qui implique un changement de la variable extensive entropie et donc un transfert de chaleur.



❖ **Equilibre chimique :**

Dit aussi équilibre osmotique qui résulte d'égalisation des potentiels chimiques et donc changement de la composition et un échange de matière et transfert d'un travail chimique.



2. Réactions totales et réactions limitée :

On chimie lorsqu' on mélange des substances à des conditions données on peut se trouver face à trois cas différents :

1^{er} cas :

Le système n'évolue pas il n'a pas de réactions et cela on le constate par la stabilité des grandeurs microscopiques (pression, température, composition).

Exemple : mélange d'azote et d'oxygène dans les conditions normales.

2^{ème} cas :

La réaction évolue jusqu'à la disparition d'un ou plusieurs réactifs par consommations on parle des réactifs limitant dans ce cas on l'appelle une réaction complète ou totale.

Exemple : action du chlore sur l'hydrogène dans les conditions normales.

3^{ème} cas :

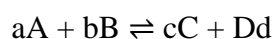
Le système peut évoluer, et à sa fin les réactifs sont toujours présents dans le milieu ils ne sont pas entièrement consommés dans ce cas la réaction est appelée une réaction limitée ou incomplète ou encore une réaction équilibrée.

Exemple ; réaction d'estérification à 25°C et 1 atmosphère.

3. Lois d'équilibre, constante d'équilibre :

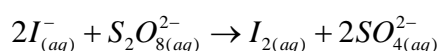
❖ Quotient de la réaction :

Le quotient d'une réaction chimique est la division des activités des produits à la puissance les coefficients stœchiométriques sur les activités des réactifs à la puissance les coefficients stœchiométriques, pour simplifier on travaille avec les concentrations on considérant le coefficient d'activité des espèces égale à l'unité ; en plus les précipités et le solvant eau ne figurent pas dans l'expression du quotient .



$$Q_R = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Exemple : soit la réaction suivante :



Le quotient de la réaction est :

$$Q_r = \frac{[SO_4^{2-}]^2 [I_2]}{[S_2O_8^{2-}] [I^-]^2}$$

❖ La constante d'équilibre :

Pour une réaction en équilibre dynamique, on appelle le quotient de la réaction, la constante d'équilibre. Cette constante nous permet de prévoir l'évolution d'un système en fonction de son quotient de réaction, elle dépend de la température.

$$Q_{r(\acute{e}q)} = K = \frac{[C]_{\acute{e}q}^c [D]_{\acute{e}q}^d}{[A]_{\acute{e}q}^a [B]_{\acute{e}q}^b}$$

Soit l'équation de l'exemple qui précède, à l'équilibre la constante K s'écrit :

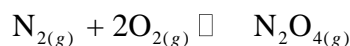
$$K = \frac{[SO_4^{2-}]_{\acute{e}q}^2 [I_2]_{\acute{e}q}}{[I^-]_{\acute{e}q}^2 [S_2O_8^{2-}]_{\acute{e}q}}$$

4. Types d'équilibre :

❖ Les équilibres homogènes :

Les substances sont toutes gazeuses, ou toutes sont liquides complètement miscibles, ou dissoutes dans le même solvant.

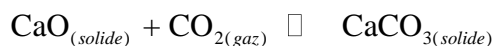
Exemple :



❖ Les équilibres hétérogènes :

Le milieu est composé de gaz et de solide, ou de solide et de liquide, ou de liquide non miscible.

Exemple :



❖ Sens d'évolution d'un système :

Le quotient de la réaction ne permet pas de savoir l'évolution d'un système chimique et en comparant sa valeur avec celle de la constante d'équilibre on peut prédire le sens d'évolution du système.

On peut se trouver face à trois cas :

- ✓ Si $Q = K$: Le système est à l'équilibre.
- ✓ Si $Q < K$: Le système évolue dans le sens de consommation des réactifs et formation des produits **sens (1)**.

- ✓ Si $Q > K$: Le système évolue dans le sens de consommation des produits et formation des réactifs **sens (2)**

5. Loi d'action de masse :

À l'équilibre il y a toujours une relation entre les concentrations des réactifs et les concentrations des produits, c'est les deux chimistes **Guldberg et Waage** ont établie une loi appelée loi d'action de masse.

" La "force" dépend en premier lieu des masses en présence ; la vitesse d'une réaction est proportionnelle aux concentrations de chacune des substances réactantes



"Plus A est abondant, plus il a de 'chance' de rencontrer B"

"Plus B est abondant, plus il a de 'chance' de rencontrer A"

Exemple :

On considère l'équilibre suivant :



L'équilibre est réalisé dans les conditions initiales ,445°C sous une pression atmosphérique de 1atm.

L'équilibre résulte d'une équation directe sens 1 et d'une équation inverse sens2 ; il doit exister une relation entre les concentrations de $[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$.

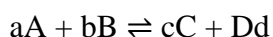
Les résultats des expériences montrent que : $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \text{constante}$

Cette expression et la loi d'action de masse de de GULDBERG et WAAGE, la constante et appelée constante d'équilibre notée $K_c(T)$ qui dépend de la température .

Le terme effet de masse vient de l'effet de la concentration sur la vitesse de réaction, et dépend donc finalement de la vitesse à laquelle l'équilibre est établi. Plus la concentration est élevée, plus l'effet est important et donc plus la vitesse est rapide.

6. Loi d'action de masse appliquée aux équilibres homogènes :

❖ **Equilibre entre phases gazeuses parfaites :**



À l'équilibre on a : $\Delta G_{P,T} = 0$

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \right] = 0$$

Avec les P_i représentent les pressions partielles des gazes i dans le mélange à l'équilibre.

On peut :

$$\frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} = \exp\left(\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = K_p(T)$$

Ou encore :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T)$$

C'est la loi d'action de masse relative aux pressions partielles

A une température donnée ΔG_T^0 est constante dépend seulement de la nature des réactifs et des produits donc la constante $K_p(T)$ ne dépend que de la température.

Pour les gaz parfaits dans un mélange on a $P_i = x_i P$ pour chaque gaz dans le mélange

Alors on peut écrire :

$$K_p(T) = \frac{(x_c P)^c (x_d P)^d}{(x_a P)^a (x_b P)^b}$$

D'où :

$$K_p(T) = \frac{(x_c)^c (x_d)^d}{(x_a)^a (x_b)^b} P^{c+d-a-b}$$

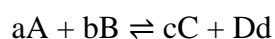
On pose $\Delta a = c+d-a-b$ et $K_x(P,T) = \frac{(x_c)^c (x_d)^d}{(x_a)^a (x_b)^b}$

Alors :

$$K_x(P,T) = K_p(T) P^{-\Delta a}$$

C'est la constante d'équilibre relative aux fractions molaires, elle dépend de la pression et de la température.

❖ Equilibre entre phases liquides parfaites :



A B C ET D sont en équilibre en solution diluée :

À l'équilibre on a : $\Delta G_{p,T} = 0$

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^0 + Ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = 0$$

$$K_c(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{RT}\right)$$

$[I_i]$ Sont les concentrations molaires des composés à l'équilibre.

K_c est la constante d'équilibre relative aux concentrations, elle ne dépend que de la température.

❖ La relation entre $K_c(T)$ et $K_p(T)$:

On sait que $P_{A_i} V = n_{A_i} RT = \left(\frac{n_{A_i}}{V}\right) RT$

Donc $P_{A_i} = [A_i] RT$

$$K_p(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{\Delta a}$$

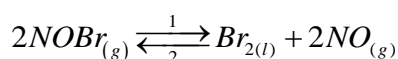
Avec $\Delta a = c + d - a - b$

D'où : $K_p(T) = K_c(T) (RT)^{\Delta a}$

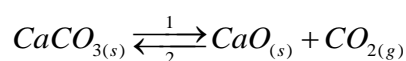
7. Loi d'action de masse appliquée aux équilibres hétérogènes :

Dans ce cas, la loi de l'action de masse ne s'applique qu'à la phase gazeuse dans un équilibre où il y a un gaz, et seulement à la phase liquide dans un équilibre liquide-solide.

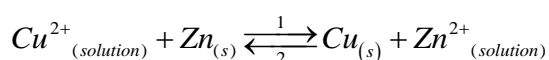
Exemples :



La loi d'action de masse s'exprime par : $K_p(T) = \frac{(P_{NO})^2}{(P_{NOBr})^2}$



La loi d'action de masse s'exprime par : $K_p(T) = P_{CO_2}$



La loi d'action de masse s'exprime par : $K_c(T) = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

8. Applications :

❖ **Equilibre des phases d'un corps pur :**

La fusion :

Soit : $H_2O_{(solide)} \rightleftharpoons H_2O_{(liquide)}$

L'équilibre précédent représente l'équation de fusion de l'eau caractériser par une enthalpie e fusion de $6,010KJ \cdot mol^{-1}$ et une entropie de fusion de $22J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

L'étude de l'équilibre et par application de la loi de masse on peut aboutir à la température à laquelle la fusion aura lieu.

La loi d'action de masse s'écrit : $K(T) = 1$ car l'activité d'un corps pur est égale à l'unité.

Et on a $\Delta G_T^0 = RT \ln K(T)$ donc $\Delta G_T^0 = 0$

Ou encore $\Delta H_T^0 = T \Delta S_T^0$

$$\text{Alors } T = \frac{\Delta H_T^0}{\Delta S_T^0} = \frac{6010}{22} = 273K \quad \frac{\Delta H_T^0}{\Delta S_T^0} = \frac{6010}{22} = 273K$$

C'est la seule température à laquelle la glace et l'eau liquide atteignent l'équilibre à une pression de 1 bar.

Ebullition :

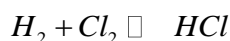
Soit l'équilibre suivant : $H_2O_{(liquide)} \rightleftharpoons H_2O_{(gaz)}$

Cet équilibre s'effectue à une enthalpie de vaporisation de $44\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une entropie de vaporisation de $188,9\text{ KJ}\cdot\text{K}^{-1}$, suivant le raisonnement comme précédemment on tire une température d'ébullition où le liquide et le gaz sont en équilibre sous 1 bar sont en équilibre.

$$\text{Donc} \quad T = \frac{\Delta H_T^0}{\Delta S_T^0} = \frac{40650}{109} = 373\text{K}$$

❖ Détermination de la pression partielle des gaz à l'équilibre :

On considère l'équilibre de formation de HCl à partir des gaz H_2 et Cl_2 :



Lorsque on met en présence les deux gaz, rien ne se passe jusqu'à ce qu'on active le système par un étincelle ou de la chaleur.



La loi d'action de masse s'écrit : $K = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$

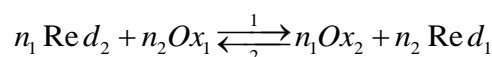
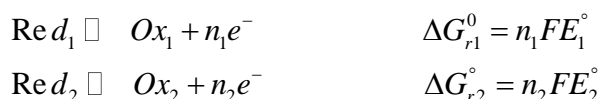
Expérimentalement on trouve que $K=10^{8,4}$ à 1000°C

On suppose $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 1\text{bar}$

Soit $P_{\text{HCl}} = 10\text{Kbar}$

❖ L'équilibre redox : détermination de force d'oxydant :

Soit la réaction d'oxydant- réduction entre un oxydant ox_1 et un ox_2 :



$$\Delta G_r^0 = n_1 \Delta G_{r2}^0 - n_2 \Delta G_{r1}^0$$

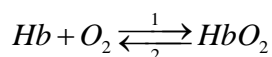
$$\Delta G_r^0 = n_1 n_2 F (E_2^0 - E_1^0)$$

Si $E_1^0 > E_2^0 \Rightarrow \Delta G_r^0 < 0$

Alors la réaction à lieu dans le sens 1 l'oxydant 1 et plus puissant que l'oxydant

❖ **Application biomédicale :**

Après la naissance, nous respirons de l'air et l'air pénètre dans les poumons. Ensuite, il se diffuse dans les capillaires et entre en contact avec le sang. À l'intérieur des globules rouges, l'oxygène réagit avec une protéine appelée hémoglobine (Hb) pour former de l'oxyhémoglobine après la réaction d'équilibre suivante :



Dans le sens exothermique ($\Delta H < 0$) et à 37°C, on combine la constante d'équilibre suivante :

$$K_{e1} = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$$

Les deux flèches implique que la réaction peut évoluer dans les deux sens et atteindre l'équilibre.

Au niveau des poumons :

En ce qui concerne l'hémoglobine, lorsque le sang passe dans la circulation pulmonaire avec une concentration élevée en oxygène, l'équilibre du système hémoglobine-oxygène se déplace vers la droite et l'oxygène se lie à l'hémoglobine.

$Hb + O_2 \xrightleftharpoons[2]{1} HbO_2$ [O₂] □ Dans les poumons donc l'équilibre se déplace à droite sens 1.

Au niveau des tissus :

Lorsque le sang quitte les poumons et pénètre dans le tissu qui a épuisé son stockage d'oxygène, l'équilibre se déplace vers la gauche et l'hémoglobine libère de l'oxygène :

$Hb + O_2 \xrightleftharpoons[2]{1} HbO_2$ [O₂] □ Dans les muscles donc l'équilibre se déplace vers la gauche dans sens 2.

Intoxication par le monoxyde de carbone CO :

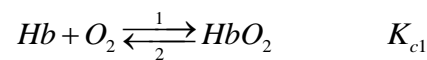
Dans le cas d'une intoxication par le monoxyde de carbone il se combine avec l'hémoglobine des hématies selon la réaction suivante :



Avec :

$$K_{c2} = \frac{[HbCO]}{[Hb][CO]}$$

On présence de CO le pourcentage de HbO_2 diminue nécessairement, ce qui nous rend face à deux équilibres simultanément :



Si une partie de l'Hb réagit avec le CO pour générer de l'HbCO, la quantité d'Hb qui peut être associée à l'O₂ est considérablement réduite. Cela signifie que l'équilibre 1 se déplace dans le sens de la dissociation de l'HbO₂.

On présence donc de CO on a l'équation suivante :



La constante K est fonction de K_{c1} et K_{c2} :

$$\frac{K_{c2}}{K_{c1}} = \frac{[HbCO][O_2]}{[HbO_2][CO]} = K$$

III. II. Lois de déplacement de l'équilibre :

On définit le déplacement d'un système en équilibre par le changement du sens d'évolution d'une réaction chimique à cause de plusieurs facteurs tels que la pression, la température et la composition chimique.

1) Lois de modération :

a) loi de Van't Hoff

Cette loi nous dit que si on augmente la température et on laisse la pression et la composition chimique fixes le déplacement du système tend vers le sens endothermique et si on diminue la température le système évolue vers le sens exothermique.

➤ Démonstration de la relation de Van't Hoff :

On sait que $G=H-TS$ alors $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

Et à l'état standard on a la relation de l'enthalpie libre pour une réaction chimique s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

$$\text{Alors } \ln[K^0(T)] = -\left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

Donc on obtient finalement la relation suivante :

$$\frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \text{ C'est la relation de van't Hoff}$$

Avec G = enthalpie libre du système

S = entropie du système

K = constante d'équilibre liée à la loi des masses

Et H c'est l'enthalpie du système étudié

b) loi de le Chatelier :

Lors d'un changement d'une variable intensive (concentration, température, pression) au sein d'un système chimique en équilibre, ce système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre d'une manière à s'opposer à la modification introduite.

2) Influence de la température sur l'évolution d'un système à l'équilibre :

La relation de van't Hoff nous indique que $\ln(K^0(T))$ a le même signe que $\Delta_r H^0(T)$ et aussi cette fameuse relation nous permet de connaître l'influence du changement de la température dans un système à pression constante sans ajouter ou enlever les réactifs ou les produits de la réaction chimique (pas de changement de la composition chimique d'un système) et aussi nous permet de prévoir le sens du déplacement d'une réaction chimique.

a) étude de l'influence de la température sur le système chimique :

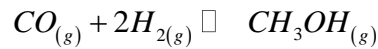
On va utiliser la relation de van't Hoff pour montrer l'effet du changement de la température sur le système chimique, pour cette raison on peut distinguer 2 cas différents :

- 1^{ère} cas : si $\Delta_r H^0$ est positive alors on a une réaction endothermique l'augmentation de la température provoque une augmentation de la constante d'équilibre K ce qui engendre un déplacement de l'équilibre vers le sens 1 (sens direct) et si T diminue la constante d'équilibre va aussi diminuer ce qui nous permet de dire que la réaction chimique tend vers le sens 2.
- 2^{ème} cas : si $\Delta_r H^0$ est négative (la réaction chimique est exothermique) alors on a une augmentation de la température avec une diminution de la constante d'équilibre K ce qui traduit par un déplacement de l'équilibre vers le sens 2 (sens indirect) et si T

diminue alors K augmente donc le déplacement de l'équilibre chimique tend vers le sens 1.

b) Exemples :

1) On considère la réaction chimique suivante :



Cette réaction est homogène car on a une seule phase c'est la phase gazeuse. Le système est en équilibre à T=298K et on va perturber ce système en augmentant la température on calcule l'enthalpie standard et on trouve la valeur suivante $\Delta_r H_{298}^0 = -90.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on voit qu'elle est négative donc la réaction est exothermique.

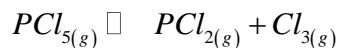
Si la température augmente alors $dT > 0$ et on a d'après la relation de van't Hoff

$$d \ln K_p = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} < 0 \text{ car } \Delta_r H_T^0 \text{ est négative donc } \ln K_p \text{ et } K_p \text{ décroissent.}$$

La relation de $K_p = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}$ d'après les résultats précédant K_p diminue alors

$P_{CH_3OH} < P_{CO} \cdot P_{H_2}^2$ donc le système se déplace dans le sens 2 c'est-à-dire le sens de production des réactifs (sens indirect)

2) Maintenant on va étudier la réaction chimique de dissociation de $PCl_{5(g)}$



En augmentant la température, l'état de l'équilibre de ce système est modifié, alors on va calculer $\Delta_r H_T^0 = 92.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

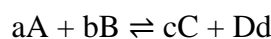
On observe que $\Delta_r H_T^0 > 0$ donc la réaction est endothermique.

On la température augmente alors $dT > 0$ ce qui implique que $d \ln K_p > 0$ et $K_p > 0$ ce qui engendre que le sens du déplacement de l'équilibre est le sens 1 (sens direct).

3) Influence de la pression sur l'évolution d'un système à l'équilibre

a) étude de l'effet du changement de la pression

Pour voir l'influence de la pression sur un système chimique fermé, il faut que les composants chimiques de la réaction soient des gaz et pour comprendre l'effet de la pression on va considérer la réaction suivante :



$$\text{on a } K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

avec K_x : constante d'équilibre en fonction des fractions molaires

et $X_C^c, X_D^d, X_A^a, X_B^b$ sont les fractions molaires des réactifs et des produits

K_X peut s'écrire en fonction de K_P sous la forme suivante :

$$K_X(T, P) = K_P(T) \times P^{-\Delta n(*)}$$

$\Delta n = c$ est la variation des coefficients stœchiométriques des éléments de la réaction chimique

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$$-\Delta n = (a + b) - (c + d)$$

Maintenant on va introduire \ln dans la relation (*)

$$\ln K_X(T, P) = \ln K_P(T) + \ln(P^{-\Delta n})$$

$$\ln K_X(T, P) = \ln K_P(T) - \Delta n \cdot \ln(P)$$

$$\frac{d \ln K_X(T, P)}{dP} = \frac{d \ln K_P(T)}{dP} - \Delta n \frac{d \ln(P)}{dP}$$

K_P dépend seulement de la température donc leur dérivée par rapport à la pression sera nulle

La dérivée de $\ln(P)$ est $\frac{1}{P}$ et on trouve finalement la relation suivante

$$\frac{d \ln K_X(T, P)}{dP} = -\frac{\Delta n}{P}$$

En observant cette relation on déduit que la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires dépend de la pression et de nombre de moles des gaz qui sont présent dans le système chimique et pour savoir l'influence de la pression on va étudier 3 cas distincts de Δn

- ✓ $\Delta n = 0 \rightarrow \frac{d \ln K_X(T, P)}{dP} = 0$ donc la pression n'a aucun effet sur le déplacement de l'équilibre.
- ✓ $\Delta n > 0 \rightarrow \frac{d \ln K_X}{dP} < 0$ alors $\ln K_X$ et K_X sont des fonctions décroissantes de la pression (c'est-à-dire la pression va diminuer) et puisque $K_X < 0$ donc $X_C^c \cdot X_D^d < X_A^a \cdot X_B^b$ ce qui implique que le sens du déplacement de la réaction tend vers le sens 2 (sens indirect)
- ✓ $\Delta n < 0 \rightarrow \frac{d \ln K_X}{dP} > 0$ alors $\ln K_X$ et K_X croient et aussi la pression va augmenter. K_X est positive donc $X_C^c \cdot X_D^d > X_A^a \cdot X_B^b$ alors on conclue que le sens du déplacement de la réaction chimique est le sens 1 (sens direct).

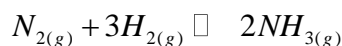
Conclusion :

L'augmentation de la pression conduit la réaction chimique vers le sens de diminution de nombre de moles gazeux.

La diminution de la pression favorise le sens de la réaction chimique ou bien le déplacement de l'équilibre vers le sens d'augmentation de nombre de moles gazeux.

b) exemples :

A-Considérons l'équilibre homogène suivant qui s'intéresse à étudier la synthèse de l'ammoniac



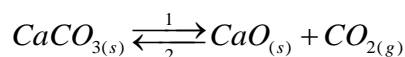
On commence par calculer Δn :

$$\Delta n = (c+d)-(a+b)$$

$$\Delta n = (2+0)-(1+3)=-2$$

On observe que $\Delta n < 0$ donc $\ln K_X$ et $K_X > 0$ donc on a une augmentation de la pression ce qui provoque que le sens du déplacement de l'équilibre tend vers le sens de diminution de nombre de moles gazeuses c'est-à-dire le sens 1 (le sens de la production de l'ammoniac).

B- on considère maintenant l'équilibre hétérogène qui étudie la production de la chaux vive à partir de la pierre de calcaire.



On commence toujours par calculer Δn

$$\Delta n = (c + d)-(a+b)$$

$$\Delta n = (1+1)-(1+0)=1$$

On a $\Delta n > 0$ alors $\ln K_X$ et K_X sont négatives ce qui introduit une diminution de la pression de CO_2 , donc le sens du déplacement de l'équilibre tend vers l'augmentation de nombre de moles gazeux de dioxyde de carbone c'est-à-dire le sens 1 (le sens de décomposition du carbonate de calcium)

C- décomposition de HCl :



$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$$\Delta n = (1 + 1) - (2 + 0) = 0$$

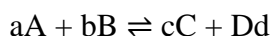
$\Delta n = 0$ Donc la pression n'a pas d'influence sur cette réaction chimique

4) Influence d'une modification de la composition chimique sur l'équilibre :

On désigne par la modification de la composition l'ajout d'un nouveau composé dans la réaction chimique, pour ce cas le déplacement de l'équilibre tend vers le sens de la disparition de ce nouveau composé.

a) A température et pression constants :

Considérant la réaction chimique suivante qui se fait à température et pression constants :



$$\text{On a } K_X = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot N^{-\Delta n} = \text{cte}$$

Car K_X dépend seulement de T et P puisque ces derniers sont fixes donc K_X reste aussi fixe.

N = nombre totale de moles

n_A^a Et n_B^b et n_C^c et n_D^d sont les nombres de moles de chaque constituant

Si on ajoute une substance inerte à une réaction qui se caractérise par T et P constants (effet de la dilution), alors on va augmenter le nombre total de moles N et on trouve 2 cas :

- Si $\Delta n = 0$ l'addition de ce composé n'a aucun effet sur le déplacement de l'équilibre
- Si $\Delta n \neq 0$ l'équilibre va se déplacer dans le sens qui correspond à une augmentation de nombre de moles des constituants qui sont présentés dans la réaction, et ça est valable quel que soit le signe de Δn .

b) A température et volume constants :

On va considérer la constante d'équilibre en fonction des concentrations des composés chimiques :

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Et on sait que $c = \frac{n}{V}$ donc $n = C \times V$

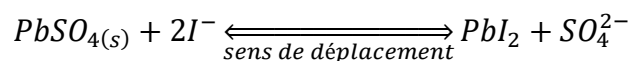
Donc on obtient finalement la relation suivante :

$$K_C = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot V^{-\Delta n}$$

Lorsqu'on a introduit un des constituants de la réaction chimique, le sens du déplacement de l'équilibre de ce système évolue vers le sens de disparition du constituant ajouté pour que le rapport reste constant car K_C dépend seulement de la température mais si on ajoute une substance inerte aucun effet est observé sur le système chimique car les termes de l'expression de K_C ne sont pas modifiés.

❖ Exemple :

On considère la réaction chimique suivante :



Si j'augmente la concentration de l'ion d'iodure I^{-} la constante d'équilibre K_c devient plus grand ce qui implique que le système va réagir d'une manière que le sens du déplacement de l'équilibre sera le sens de consommation de I^{-} ajouté c'est-à-dire le système va évoluer dans le sens directe.

Référence bibliographique et webographie

- Callen H.B. (1960). Thermodynamics. Cours, Edition John Wiley and Sons.
- Clerac R., Coulon C., Goyer P., Le Boiteux S. & Rivenc C. (2003). Thermodynamics. Cours et travaux dirigés de thermodynamique Université Bordeaux 1.
- Perrot O. (2011). Cours de thermodynamique i.u.t. de Saint-Omer Dunkerque.
- Dumenc F. (2009). Thermodynamique. Université Pierre et Marie Curie.
- Pérez J.P. (2001). Thermodynamique, fondements et applications, éd. Dunod, Paris.
- Lhuillier C. & Rous D.J. (1994). Introduction à la thermodynamique, collection 1er cycle universitaire, éditions DUNOD.
- Yunus A. Cengel, Micheal A. Bales « Thermodynamique une approche pragmatique », Traduction et adaptation Marcel Lacroix, Université de Sherbrooke, 2008
- https://www.sciences.univnantes.fr/sites/claude_saintblanquet/thermo2005/09_thermo_phases/09_thermo_phases.htm
- http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/Chapitres/chap_3.htm
- <http://claude-gimenes.fr/physique/thermodynamique/-x-quelques-proprietes-des-gaz-reels>
- El Mamoune ZAHIDI, GPDC « cours de thermochimie filiere SMPC », Université CHOUAIB DOKKALI, Faculté des sciences EL JADIDA, 2012/2013.
- Georges Bruhat, « *Cours de Physique générale Thermodynamique* » (réimpr. 1968, 6^e édition), P 912
- Jean Philippe, Ansermet et Sylvain D Brechet, « *Principles of Thermodynamic* », Cambridge, UK, University Printing House, 2019, P 548.
- Jean-Pierre Maury, « *Carnot et la machine à vapeur* », Paris, Presses universitaires de France, coll. « Philosophies », 1986, P 127
- http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/03-Reaction_chimique/co/module_03-Reaction_chimique_26.html
- https://elearn.univ-tlemcen.dz/pluginfile.php/111752/mod_resource/content/1/chapitre%206%20troisieme%20principe%20ST.pdf
- https://www.sciences.univnantes.fr/sites/claude_saintblanquet/thermo2005/09_thermo_phases/09_thermo_phases.htm
- http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/Chapitres/chap_3.htm
- <http://claude-gimenes.fr/physique/thermodynamique/-x-quelques-proprietes-des-gaz-reels>
- Résumé de cours Mr Moussaceb chapitre V : équilibre chimique.

- Spécialité physique –chimie terminale Poisson Florian chapitre 2 évolutions spontanées d'un système chimique.
- ISTP-EMSE, réaction chimique : équilibre, loi d'action de masse.
- Université Bordeaux 1 science technologies équilibres chimiques cinétiques chimie en solution aqueuse SM 4001 C.Coulon.
- Chapitre 4 de thermochimie, Evolution et équilibre d'un système chimique Pierre –alexis Gauchard, Université Joseph Fourier de grenoble 2011-2012.
- Dr Mekahlia Leila, faculté de médecine université bajdi Mokhtar Annaba, les équilibres chimiques 2019-2020.
- Thermochimie, jean-jacques, Herstain 05-04-12.
- Thermodynamique chimique, G.Boureau 20 Octobre 2004.
- <https://www.kartable.fr/ressources/physique-chimie/cours/levolution-spontanee-dun-systeme-chimique/52381>
- [gauchard pierre alexis p11.pdf](#)
- [cours%20thermochimie%20smp%20\(1\).pdf](#)
- <https://www.lachimie.net/index.php?page=37#.YJ79mKgzbIV>
- <http://www.fsm.rnu.tn/useruploads/cours/ulpcsm/chimie/chimther/apprendre/chapitre5/titre4det.htm>