

**Définition du système :** Un système est un corps ou ensemble de corps d'édelimité par une frontièred matérielle ou fictive qui le sèpare du milieu extèrieur. Les èchanges d'ènergie se font au travers de cette frontièred (surface dèdelimitant le systèmed)

Il existe différents types de systèmeds thermodynamiques qui sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Systèmed	Echange de matièred	Echange d'ènergièd	Exemple
Isolé	Non	Non	Calorimètrèd
Fermé	Non	Oui	Piles èlectriques
Ouvert	Oui	Oui	Ètre vivant

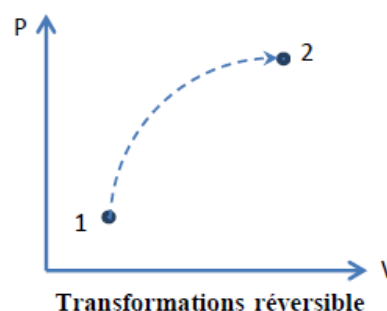
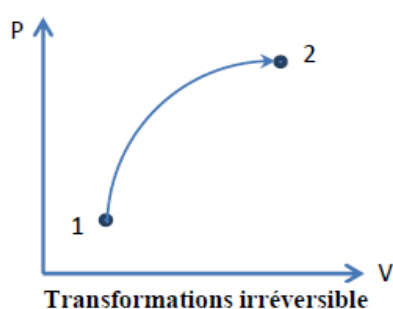
### Ètat d'un systèmed

grandeur intensive	grandèd extensivèd	produit (travail ou chaleur)
force $F$	longueurd $l$	$F.l$
moment $M$	angle $\theta$	$M.\theta$
pression $P$	volumèd $V$	$P.V$
tension superficiellèd $\tau$	surfacèd $S$	$\tau.S$
tempèratèred $T$	entropièd $S$	$T.S$
potentièl de gravitèd $gz$	massèd $m$	$mgz$
potentièl èlectriquèd $U_e$	quantitèd d'èlectricitèd $q$	$q.U_e$

### Èvolution ou transformation du systèmed

Au cours d'une transformation, les variables d'ètat du systèmed *varient* pour atteindre un autre ètat d'èquilibre. Le passage de l'ètat d'èquilibre (1) à l'ètat d'èquilibre (2) se dèroule en gènèral *hors èquilibre*. On distingue alors entre :

- Transformations *rèversibles* ou (idèales) : ce sont les transformations infiniment lentes d'une succèssion d'ètats d'èquilibres.
- Transformations *irrèversibles* (rèelles) : ce sont des transformations rapides et brutales hors èquilibre.



## Equations d'état du système

Les variables d'état ne sont *pas toutes indépendantes*, mais liées entre elles par des équations dites *équations d'état* du type :  $f(P, V, T) = 0$

Exemple : L'équation qui décrit le comportement d'un gaz considéré comme parfait :

$$PV = nRT$$

Où : P : Pression du gaz      n : nombre de moles du gaz  
T : température du gaz      V : volume du gaz      R : constante des gaz parfaits

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables;

$$\text{D'où : } P = f(V, T) \quad \text{ou} \quad V = f(P, T) \quad \text{ou} \quad T = f(P, V)$$

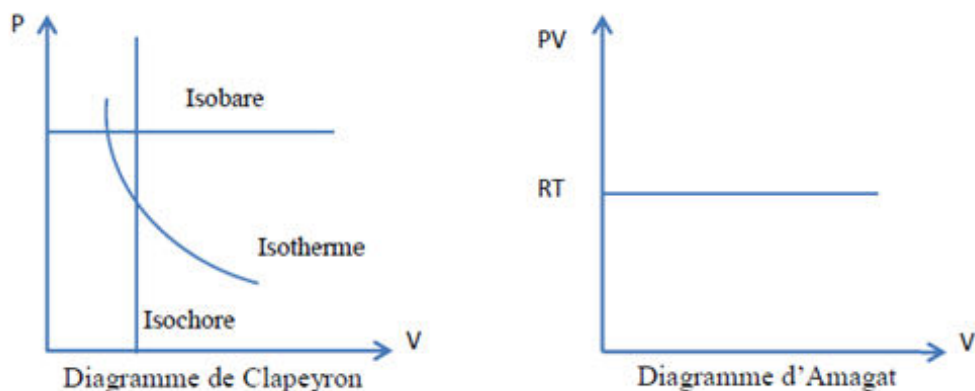
### Application :

Sachant qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 l dans les conditions normales ( $T = 0^\circ\text{C}$  et  $P = 1\text{atm}$ ), calculer les valeurs de la constante des gaz parfaits R

## Représentations graphiques des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants : diagramme de Clapeyron (P,V) ou d'Amagat (PV, P), les diagrammes isentropiques (T, S), le diagramme (H,S) et de Mollier (P, H).

Dans la figure ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé Clapeyron et le diagramme d'Amagat.



## Fonctions d'état

### Exemple :

L'énergie interne (U), l'enthalpie (H) et l'entropie (S) sont des fonctions d'état c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du chemin suivi; mais le travail (W) et la chaleur (Q) ne sont pas des fonctions d'état, donc ils dépendent du chemin suivi.

## Principe zéro de la thermodynamique (équilibre thermique)

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

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 :

- **équilibre mécanique** : les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles.
- **équilibre 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 (tous les paramètres d'état restent constants au cours du temps) et s'il demeure dans cet état stationnaire lorsqu'il est isolé du milieu extérieur.

## Echanges d'énergie : travail, chaleur, énergie interne

Chaque système a un certain **contenu en énergie** sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

### Energie interne (U)

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques  $E_{ci}$  et potentielles  $E_{pi}$ , de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n E_{ci} + \sum_{i=1}^n E_{pi}$$

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).

**La Chaleur (Q)** : La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

On peut définir deux types de chaleurs distinctes:

### Chaleur sensible :

Elle est liée à une variation de température ( $\Delta T$ ) 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 ( $\Delta T$ ).

- Pour une transformation infinitésimale:

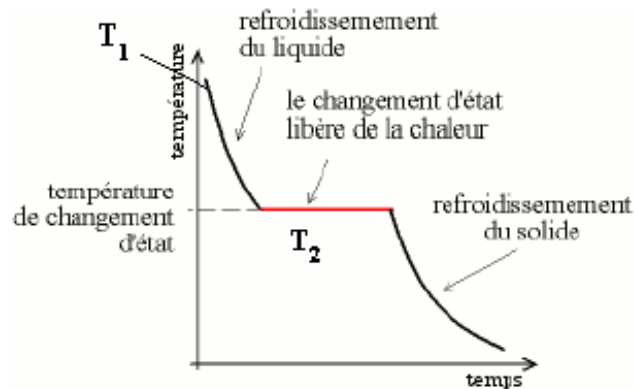
$$dQ = m C dT$$

ou

$$dQ = n C dT$$

## Chaleur latente:

On appelle chaleur latente tout transfert thermique qui se fait sans variation de température. C'est une chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour changer de phase et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue toujours à température constante.



La quantité de chaleur fournie pour réaliser le changement d'état s'écrit de manière générale :

$$Q = mL$$

La chaleur latente de changement d'état  $L$  est exprimée en **Joules par kilogramme ( $J/kg$ )**. On trouve aussi dans les tables son expression en  $cal/g$ . Par nombre de mole, elle s'exprime en  $J/mol$  ou  $cal/mol$ , on écrit  $Q = nL$ .

Pour chaque changement d'état, il y a une chaleur latente différente.

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques ( $L_s$ ,  $L_v$  et  $L_f$ ).

## Calorimétrie

Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur:  $\Sigma Q = 0$

$$Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow m_a C_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b C_b \int_{T_b}^{T_m} dT = 0$$

$$m_a C_a (T_m - T_a) + m_b C_b (T_m - T_b) = 0$$

$$T_m = T_{eq} = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

Exemple : On mélange 20 g d'eau à  $20^\circ C$  et 40 g d'eau à  $60^\circ C$ . Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

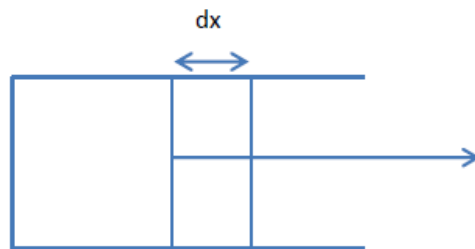
$$T_m = \frac{(m_a T_a + m_b T_b)}{(m_a + m_b) C} = \frac{m_a T_a + m_b T_b}{m_a + m_b} \Rightarrow T_m = \frac{20 \cdot 20 + 40 \cdot 40}{20 + 40} = 44,66^\circ C$$

## Le travail (W)

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système *déformable* (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :



Un travail résultant d'un déplacement de piston

<b>transformation isobare (P = cste)</b>	$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math display="block">W_{12} = -P(V_2 - V_1)</math> </div>
<b>transformation isotherme (T = cste)</b>	$W_{12} = - \int_1^2 P dV ; P \neq \text{constante} ; \text{ Gaz parfait : } PV = nRT$ $W_{12} = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ <p>On a: <math>P_1 V_1 = P_2 V_2</math>    Donc :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math display="block">W_{12} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}</math> </div>
<b>transformation isochore (V = cste)</b>	<p>Pas de variation de volume, donc <math>dV = 0</math></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <math display="block">W_{12} = - \int_1^2 P dV = 0</math> </div>

## CHAPITRE II : Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

### Énoncé du 1er principe de la thermodynamique

**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).**

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

Transformation élémentaire (infinitésimale):  $dU = dW + dQ$

Donc :

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

## Enthalpie (H)

La fonction enthalpie (**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.

$$dH = dU + d(PV) \implies H = U + PV$$

$$dU = dQ + dW \quad \text{Or : } dU = dQ - PdV$$

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

$$dH = dQ - PdV + PdV + VdP \quad \text{Soit : } dH = dQ + VdP$$

## Capacité calorifique

<p><b>Transformation isochore</b> (<b>V = cste</b>)</p>	$dU = dQ + dW \quad \text{Or : } dU = dQ - PdV \xrightarrow{0} dU = dQ$ <p>D'où : <math>\Delta U = Q = m C_v \Delta T = Q_v</math></p> <p>Ce qui donne : <math>C_v = (dU/dT)_v</math> <math>C_v</math> : Capacité calorifique à volume constant.</p>
<p><b>transformation isobare</b> (<b>P = cste</b>)</p>	$dH = dQ + VdP \xrightarrow{0} dH = dQ$ <p>D'où : <math>\Delta H = \Delta Q = m C_p \Delta T</math></p> <p>Ce qui donne : <math>C_p = (dH/dT)_p</math> <math>C_p</math> : Capacité calorifique à pression constante.</p>

**Relation entre  $C_p$  et  $C_v$  (relation de MAYER):**

Sachant que :  $dH = dU + d(PV)$   
 Et que :  $dH = Q_p = n C_p dT$  et  $dU = Q_v = n C_v dT$   
 Donc on aura :  $n C_p dT = n C_v dT + d(PV)$   
 Et :  $PV = nRT$  Donc :  $n C_p dT = n C_v dT + d(nRT) = n C_v dT + nRdT$

On aura la relation de MAYER:  $C_p - C_v = R$

## Transformation isochore (V = cste):

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ( $dV=0$ ).

L'équation d'état d'un gaz parfait :  $P V = n R T$  ; donc :

Etat initial (1) :  $P_1 V_1 = n R T_1$

Etat final (2) :  $P_2 V_2 = n R T_2$

Puisque :  $V = \text{cste}$ , donc :  $dV = 0$  ( $V_1 = V_2$ ), on aura :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

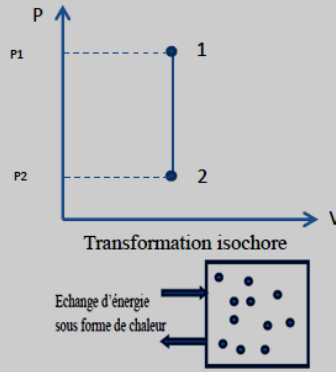
- Calcul du travail (W):  $dW = -P \cdot dV \Rightarrow W_{12} = 0$
- Calcul de quantité de chaleur (Q):  $dU = dQ + dW \Rightarrow \Delta U = Q_{12} = m C_v \Delta T$

Donc :  $Q_{12} = m C_v \Delta T = Q_v$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12} = m C_v (T_2 - T_1) = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = m C_p (T_2 - T_1) = Q_p$$



## Transformation isobare (P = cste)

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante.

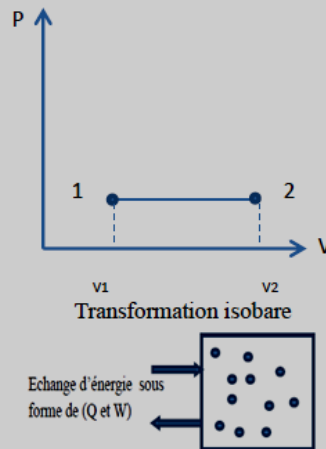
L'équation d'état d'un gaz parfait :  $P V = n R T$  ; donc :

Etat initial (1) :  $P_1 V_1 = n R T_1$

Etat final (2) :  $P_2 V_2 = n R T_2$

Puisque :  $P = \text{cste}$  donc ;  $dP = 0$  et  $P_1 = P_2$ , on aura :

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



- Calcul du travail (W):  $W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$

$$W_{12} = -P \left( \frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P} \right) \quad \text{Donc : } W_{12} = -n R (T_2 - T_1)$$

- Calcul de quantité de chaleur (Q):

$$dH = dU + d(PV) = dQ - PdV + PdV + VdP \quad \text{Donc : } Q_{12} = \Delta H = Q_p = m C_p (T_2 - T_1)$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12}$$

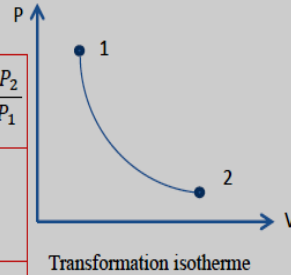
Donc :  $\Delta U = m C_v (T_2 - T_1)$  Et :  $\Delta H = m C_p (T_2 - T_1)$

## Transformation isotherme (T= cste)

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Calcul du travail	$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$
Calcul de quantité de chaleur	$T = \text{cste} ; \Delta U = 0 ; \text{donc} : Q_{12} = W_{12} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$
Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie	$\Delta U = 0 \text{ et } \Delta H = 0$



## Transformation adiabatique réversible (dQ= 0)

$$dU = dQ + dW = -P dV \quad \text{Donc : } n C_v dT = -P dV \quad \dots\dots(1)$$

On a aussi:

$$dH = dQ + V dP = V dP \quad \text{Donc : } n C_p dT = V dP \quad \dots\dots(2)$$

On peut diviser l'équation (1) sur (2) :

$$\frac{dP}{P} = -\left(\frac{C_p}{C_v}\right) \frac{dV}{V}$$

On pose que :  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$   $\gamma$  est dite la constante adiabatique

Alors :  $\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_1^2 \frac{dP}{P} = -\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\gamma \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$

Donc :  $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Rightarrow P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = \text{cste}$  formule de LAPLACE

On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de température et volume ainsi que température en fonction de pression:

On a :  $P V = n R T \Rightarrow \frac{n R T_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{n R T_1}{V_1} V_1^\gamma$  Donc :  $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = \text{cste}$

Ou bien :  $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Rightarrow P_2 (nR)^\gamma \frac{T_2^\gamma}{P_2^\gamma} = P_1 (nR)^\gamma \frac{T_1^\gamma}{P_1^\gamma} \Rightarrow P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$

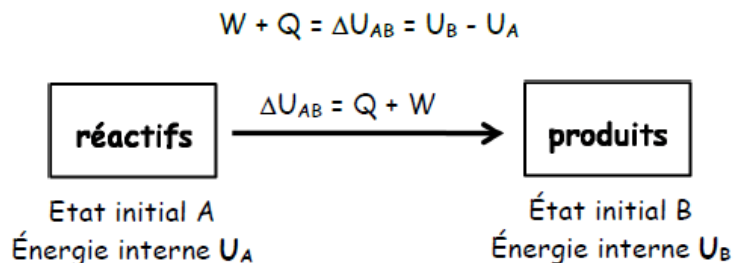
$\Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$

Calcul du travail : $W_{12} = - \int_1^2 P dV$	Calcul de la quantité de chaleur
On a : $dU = dQ + dW = dW$ Donc : $dW = dU = n C_v dT$ $\Rightarrow W_{12} = \int_1^2 dU = n C_v \int_1^2 dT = n C_v \Delta T$	La transformation est adiabatique, donc pas de variation de la quantité de chaleur. $Q_{12} = 0$
On a : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ et $C_p - C_v = R \Rightarrow \gamma C_v - C_v = R$	Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie
$C_v(\gamma-1) = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{(\gamma-1)}$ et $C_p = \gamma C_v = \frac{\gamma R}{(\gamma-1)}$	$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = W_{12}$
Donc : $W_{12} = - \int_1^2 n C_v dT = n C_v \int_1^2 dT = n C_v \Delta T = \frac{n R}{(\gamma-1)} (T_2 - T_1)$	$\Delta H = Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$
$W_{12} = \frac{n R T_2 - n R T_1}{(\gamma-1)} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma-1)}$	On a : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ ; alors $C_p = \gamma C_v$ Donc : $\Delta H = \gamma n C_v (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$



## CHAPITRE III : APPLICATIONS DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE AUX RÉACTIONS CHIMIQUES

**Chaleur de réaction :** Lorsqu'un système chimique (réaction évolue de l'état A (ensemble des réactifs) à l'état B (ensemble des produits), la somme des énergies ( $Q + W$ ) échangées avec le milieu extérieur est donnée par l'équation du premier principe, appliquée aux transformations ouvertes :



On appelle **chaleur de réaction** la quantité de chaleur  $Q$  qui transite à la frontière du système chimique au cours de la réaction.

$$Q = \Delta U - W$$

### Chaleur de réaction à pression constante.

*La chaleur d'une réaction à pression constante est égale à la variation d'enthalpie du système chimique à l'issue de la réaction.*

Quand le système **fournit** de la chaleur au milieu extérieur ( $\Delta H < 0$ ) la réaction est dite **exothermique**. Elle est dite **endothermique** dans le cas contraire ( $\Delta H > 0$ ) et **athermique** si ( $\Delta H = 0$ ) par abus, on appelle souvent  $\Delta H$  enthalpie de réaction.

### Chaleur de réaction à volume constant.

*La chaleur de réaction à volume constant est égale à la variation d'énergie interne du système chimique à l'issue de la réaction.*

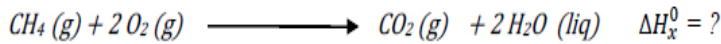
$\Delta U$  est **positif** pour une réaction **endothermique** et **négatif** pour une réaction **exothermique**.

Les deux résultats précédents expriment **la loi de HESS**, conséquence directe du premier principe :

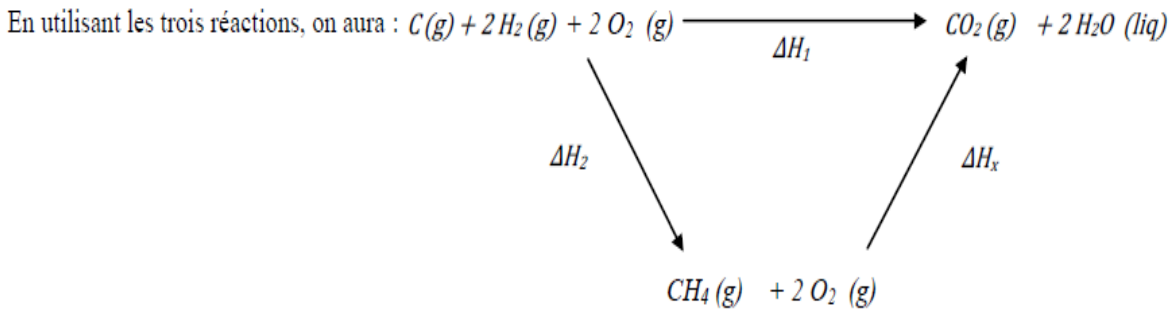
**La chaleur dégagée, ou absorbée, au cours d'une réaction chimique effectuée soit à pression constante, soit à volume constant, ne dépend que de l'état initial et de l'état final.**

Exemple:

On veut calculer  $\Delta H_R^0$  de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques:



Sachant que :



Donc on faisant un bilan énergétique on aura :  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_x \Rightarrow \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$

Or on a :  $\Delta H_1 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2)_{(\text{g})} + 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_{(\text{liq})}$

Et  $\Delta H_2 = \Delta H_f^0(\text{CH}_4)_{(\text{g})}$  Donc :  $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_f^0(\text{CO}_2)_{(\text{g})} + 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})_{(\text{liq})} - \Delta H_f^0(\text{CH}_4)_{(\text{g})}$

Donc, à partir de cette équation on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique ( $\Delta H_R^0$ ) peut être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS**.

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})$$

## Relation entre $\Delta H$ et $\Delta U$ pour une même réaction chimique

On sait que  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

$$\Delta H_T = \Delta U_T + RT\Delta n$$

## Variation de $\Delta H$ et $\Delta U$ avec la température : Loi de KIRCHHOFF.

Les chaleurs de réaction sont toujours considérées pour un système dont la température de l'état final est la même que celle de l'état initial, si bien que  $\Delta H$  et  $\Delta U$  sont les chaleurs isothermes de réaction.

## Variation de $\Delta U$ et de $\Delta H$ avec la température

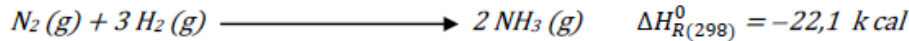
Les deux résultats encadrés expriment la loi de KIRCHHOFF

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_{V_B} - C_{V_A}) dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_{P_B} - C_{P_A}) dT$$

Exemple :

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante à la température 500 °C.



Sachant que :  $Cp_{(N_2)} = 3 Cp_{(H_2)} = 7,3 \text{ cal/mol.K}$  ;  $Cp_{(NH_3)} = 8,2 \text{ cal/mol.K}$

On applique la loi de KIRCHOFF :  $\Delta H_{R(T_2)} = \Delta H_{R(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp \, dT$

Dans ce cas :  $\Delta Cp = 2 Cp_{(NH_3)} - Cp_{(N_2)} - 3 Cp_{(H_2)}$  ; ( $\Delta Cp \neq f(T)$ )

Donc :  $\Delta H_{R(500)} = \Delta H_{R(298)} + (2 Cp_{(NH_3)} - Cp_{(N_2)} - 3 Cp_{(H_2)}) (T_2 - T_1)$

$$\Delta Cp = 2 (8,2) - 7,3 - 3 (7,3) = -12,8 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{R(500)} = -22,1 + (-12,8/1000) (500 - 298) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{R(T_2)} = -24,68 \text{ Kcal}}$$

## CHAPITRE IV : Deuxième principe de la thermodynamique

### Extensité de l'énergie calorifique

La chaleur est une énergie dont la tension est la température. Considérons un système  $\sigma$  n'échangeant avec le milieu extérieur **que de la chaleur** (quantité  $\delta Q$ ), on peut écrire :

$$dU = \delta Q = \delta Q_{\text{rév}} = T_\sigma \, dx$$

$x$  = extensité de l'énergie calorifique, variable d'état, donc fonction d'état du système est appelée **entropie** et notée **S**

### Cas de la transformation réversible ne mettant en jeu que de l'énergie

**Calorifique**  $T_\sigma = T_{\text{ext}}$

$$\delta Q_{\sigma \text{rév}} = -\delta Q_{\text{ext} \text{rév}}$$

$$\text{Or : } \delta Q_{\sigma \text{rév}} = T_{\text{ext}} dS_\sigma \quad \text{et} \quad \delta Q_{\text{ext} \text{rév}} = T_\sigma dS_{\text{ext}} \quad \text{donc} \quad T_{\text{ext}} dS_\sigma = -T_\sigma dS_{\text{ext}}$$

$$\text{Soit : } dS' = dS_\sigma + dS_{\text{ext}} = 0$$

Lors de cette transformation réversible, l'extensité **S** se comporte comme les extensité des autres formes d'énergie.

***L'entropie est indestructible (comme toutes les extensités des diverses formes d'énergie) mais elle est créable (à la différence des extensités des autres formes d'énergie).***

Cette possibilité est la cause et le secret de l'existence des phénomènes irréversibles, car elle brise la symétrie de la transformation.

## Calcul de la variation d'entropie

<p>Transformation réversible isotherme</p>	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$ $T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$ $W = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \text{ Donc : } \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$
<p>Transformation réversible isobare</p>	<p>à P = cste ; <math>dQ_{rev} = dQ_p = n C_p dT</math></p> $\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 n C_p \frac{dT}{T} \text{ Si } C_p = \text{cste} , \text{ on aura : } \Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
<p>Transformation réversible isochore</p>	<p>à V = cste ; <math>dQ_{rev} = dQ_v = n C_v dT \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = \int_1^2 n C_v \frac{dT}{T}</math></p> <p>Si <math>C_v = \text{cste}</math> , on aura : <math>\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}</math></p>
<p>Transformation réversible adiabatique</p>	$dQ_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = 0$
<p>Au cours d'un changement d'état</p>	<p>La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente. Donc : <math>Q_{rev} = \Delta H</math></p> $\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ <p>Avec :</p> <p><math>\Delta H</math>: Chaleur latente de Vaporisation, fusion ou sublimation.</p> <p>T : température du changement d'état physique de matière.</p>

## Nouvelles expressions de l'entropie

<p>Entropie en fonction des variables T et V</p>	<p>Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique : <math>dU = dQ + dW</math> Donc : <math>dW = -PdV</math></p> <p>Selon le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique : <math>dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow dU = TdS - PdV</math></p> <p><math>\Rightarrow n C_v dT = TdS - PdV</math></p> <p>Pour une mole de gaz parfait : <math>PV = nRT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}</math> Donc : <math>C_v dT = TdS - \frac{RT}{V}dV</math></p> <p><math>\Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}</math> ..... (1)</p>
<p>Entropie en fonction des variables T et P</p>	<p>Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique : <math>dH = dU + d(PV) \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP</math></p> <p>Or : <math>dU = TdS - PdV \Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = TdS + VdP</math></p> <p>Pour une mole de gaz parfait : <math>PV = nRT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}</math> Donc : <math>C_p dT = TdS + RT \frac{dP}{P}</math></p> <p><math>\Rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}</math> ..... (2)</p>
<p>Entropie en fonction des variables V et P</p>	<p>L'expression (1) et (2) représentent la variation d'entropie (ds) ; donc :</p> <p><math>dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \Rightarrow R \frac{dV}{V} = (C_p - C_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}</math></p> <p>Or, selon la relation de MAYER : <math>(C_p - C_v = R)</math> Donc : <math>\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}</math> ..... (3)</p> <p>Remplaçant (3) dans (1) ou (2) :</p> <p>(1) <math>\Rightarrow dS = C_v \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} = C_v \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} + C_p \frac{dP}{P} - C_v \frac{dP}{P}</math></p> <p><math>dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}</math></p> <p>Ou bien :</p> <p>(2) <math>\Rightarrow dS = C_p \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - R \frac{dP}{P} = C_p \frac{dV}{V} + C_p \frac{dP}{P} - C_p \frac{dP}{P} + C_v \frac{dP}{P}</math></p> <p><math>dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}</math></p>

**Application :**

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.  
b) Calculer l'entropie créée.  
2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne  $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

**Solution :** 1. a) Variation d'entropie du système :

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad ; \quad T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

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

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 (8,314) \ln \frac{50}{30} = 8,52 \text{ J/K}$$

b) Entropie Créée :

$$\Delta S_{éch} = \int \frac{dQ_{éch}}{T_{éch}} = \frac{Q_{irr}}{T_{éch}} = - \frac{W_{irr}}{T_{éch}} = \frac{1}{T} \int_1^2 P_{ext} dV = \frac{P_{ext}}{T} (V_2 - V_1)$$

$$\text{On a : } P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T \Rightarrow P_2 = \frac{n R T}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{éch} = \frac{n R T}{T V_2} (V_2 - V_1) = \frac{n R}{V_2} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{éch} = \frac{2(8,314)}{50} (50 - 30) = 6,68 \text{ J/K} \quad ; \quad \Delta S_{Créée} = \Delta S_{Sys} - \Delta S_{éch} = 8,52 - 6,68 = 1,84 \text{ J/K}$$

2. Variation d'entropie du système :

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dU - dW}{T} = \int_1^2 \frac{n C_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{n R T dV}{T V} = n \left( C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = 7,1 \text{ J/K}$$

## CHAPITRE V : LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ; VITESSES ET MÉCANISMES DES RÉACTIONS CHIMIQUES

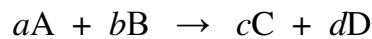
**Cinétique chimique** : étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des évènements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

**Vitesse** : variation d'une grandeur par une unité de temps.

$$v = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

Donc :

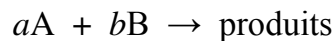
De façon plus théorique : pour la réaction



$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

### La loi de vitesse d'une réaction chimique

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des

$$v = k[A]^m[B]^n$$

concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

- La constante de proportionnalité  $k$  est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants  $m$  et  $n$  sont les **ordres de réaction**.
- On dit que la réaction est d'ordre  $m$  par rapport à A, et d'ordre  $n$  par rapport à B.
- La **somme** de  $m$  et  $n$  est l'**ordre global** de la réaction.

### **La méthode des vitesses initiales**

#### **EN RÉSUMÉ :**

Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre *zéro* si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
- d'ordre *un* si la vitesse double;
- d'ordre *deux* si la vitesse quadruple;
- d'ordre *trois* si la vitesse augmente d'un facteur 8.

## Réactions d'ordre 1

Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt$$

On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Cette équation décrit une **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

## Réactions d'ordre zéro et d'ordre deux

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

La dernière équation est la **loi de vitesse différentielle** car son expression a la forme d'une équation

$$- \frac{d[A]}{dt} = k$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt$$

$$d[A] = -k dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

## **Réactions d'ordre 2 :**

On considère encore une réaction du type  $A \rightarrow$  produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :



$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \qquad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

## La demi-vie

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est  $t_{1/2}$ .

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;
- Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

Selon la définition, lorsque  $t$  est égal à  $t_{1/2}$ ,  $[A]$  est égale à  $0,5[A]_0$ .

On peut calculer la valeur de  $t_{1/2}$  à partir des lois de vitesse intégrées :

**a)-** Pour une réaction d'ordre zéro :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

**b)-** Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693 \qquad t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

**c)-** Pour une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$