

CHAPITRE II

APPLICATIONS DU PREMIER PRINCIPE

I/APPLICATION AUX SYSTEMES SOUMIS A DES TRANSFORMATIONS PHYSIQUES

I.1/ Gaz parfait

I.1.1/ *Définition* :

Un gaz parfait est un gaz qui obéit dans toutes les conditions aux lois :

➤ $P.V = nRT$

R est la constante des gaz parfaits ; $R = 8,32 \text{ j.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$R = 1,987 \text{ cal. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ l.atm. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

➤ U ne dépend que de la température [$U = f(T)$]

➤ Le volume molaire du gaz parfait est le volume occupé par une mole de gaz dans **les conditions normales** de température et de pression (C.N.T.P)

$$T = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$V_m = (8,314 \times 273,15) / 101325 = 22,414 \text{ l.mole}^{-1} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{mole}^{-1}$$

Les **conditions standards** sont définies par : $P = 1 \text{ atm}$ et T (en général) $= 298 \text{ K}$.

I.1.2/ Gaz parfait associé à un gaz réel

Un gaz parfait n'existe pas nécessairement dans la nature, c'est un cas limite. Les gaz réels n'obéissent pas à la loi des gaz parfaits. Cependant pour une pression faible ce gaz se comporte comme un gaz parfait.

1.1.3/ Propriétés des gaz parfaits

➤ Masse volumique

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n.M}{V} = \frac{M.P}{RT}$$

➤ Densité d'un gaz par rapport à un autre

La densité d'un gaz A par rapport à un gaz B est :

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume de A}}{\text{masse du même volume de B}}$$

$$d = \frac{\rho_A.V}{\rho_B.V} = \frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{M_A}{M_B} \quad (\text{Les deux gaz sont comparés dans les mêmes conditions de température et de pression})$$

1.2/ Mélange de gaz parfaits

Un mélange de gaz parfaits est un mélange homogène dans lequel les gaz parfaits n'interagissent ni physiquement ni chimiquement : $n_T = \sum n_i$

1.2. a/ Pression partielle d'un gaz dans un mélange :

La pression partielle P_i d'un gaz dans un mélange est la pression qu'exercerait seul ce gaz dans un volume et dans les mêmes conditions de température.

Exemple :

Soit un mélange d'un gaz A défini par (n_A, V_A, P_A, T_0) et un gaz B défini par (n_B, V_B, P_B, T_0) :

$P_A V = n_A R T$ et $P_B V = n_B R T$ avec $P_A + P_B = P$ (P_A et P_B pressions partielles de A et B)

Donc $P = \frac{RT}{V} (n_A + n_B)$ et $P_A = \frac{RT}{V} n_A$

D'où $\frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = X_A$ X_A est la fraction molaire de A dans le mélange.

$P_A = X_A P$ et $P_B = X_B P$ avec $X_A + X_B = 1$

En général : $P_i = X_i P$ avec $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

$$\sum X_i = 1$$

1.2.b/ Chaleur molaire d'un gaz : Capacité calorifique

On sait que $u = f(v, T)$ d'où $du = \left(\frac{\delta u}{\delta v}\right)_T dv + \left(\frac{\delta u}{\delta T}\right)_v dT$

On sait que « l'énergie interne d'un G.P ne dépend que de la température » selon la Loi de Joule

En plus pour un G.P on a : $\left(\frac{\delta u}{\delta v}\right)_T = 0$

Donc : $du = \left(\frac{\delta u}{\delta T}\right)_v dT = c_v \cdot dT$ pour un G.P

C_v est la chaleur molaire à $v=cste$ (corps pur) ou capacité calorifique molaire à $v=cste$ (mélange de corps)

pour « n » moles on a $C_v = n c_v$ et $dU = C_v dT$

De même on a : $dh = \left(\frac{\delta h}{\delta T}\right) dT = c_p \cdot dT$

C_p est la chaleur molaire à $p=cste$ (corps pur) ou capacité calorifique molaire à $p=cste$ (mélange de corps)

Pour « n » moles on a $C_p = n c_p$ et $dH = C_p dT$

❖ **Relation entre c_p et c_v pour un G.P**

La capacité calorifique d'une substance est le rapport de la quantité de chaleur échangée par la variation de température qu'elle provoque :

On sait que: **$du = c_v.dT$; $dh = c_p.dT$ et $Pv = RT$**

$$h = u + Pv \text{ d'où } dh = c_p.dT = du + d(Pv) = c_v.dT + d(RT) = (c_v + R).dT$$

d'où l'on déduit la **relation de Mayer** : **$c_p - c_v = R$**

L'unité de c_p et de c_v est $\text{cal.K}^\circ.\text{mole}^{-1}$

Pour « n » moles on a : **$C_p - V_v = nR$**

I.3/ Transformations quasi statiques du gaz parfait

I.3.1/Transformation isotherme d'un G.P

On a $T = \text{cste}$, $du_T = 0 = \partial Q_T + \partial W_T$ d'où $\partial Q_T = -\partial W_T \leftrightarrow$ **$Q_T = -W_T$**

Pour une transformation isotherme d'un G.P, l'énergie mécanique est transformée en énergie thermique.

I.3.2/Transformation adiabatique réversible d'un G.P

Soit un système constitué par une mole de G.P

$$du = c_v.dT = \partial Q + \partial W = \partial W = -P.dv$$

$$\text{or } T = \frac{Pv}{R} \quad \leftrightarrow \quad dT = \frac{P.dv}{R} + \frac{v.dP}{R} \quad \leftrightarrow \quad \frac{C_v}{R} = [Pdv - vdP]$$

$$P.dv .(c_v + R) = -c_v.v.dP \Leftrightarrow \frac{dv}{v} \left[1 + \frac{R}{c_v} \right] = - \frac{dP}{P}$$

$$\text{or } C_P - C_V = R \Leftrightarrow \frac{C_p}{C_v} = \frac{R}{C_v} + 1 = \gamma$$

$$\frac{dv}{v} \cdot \gamma = - \frac{dP}{P} \quad \text{si } \gamma \text{ est constant dans l'intervalle de T considéré on a :}$$

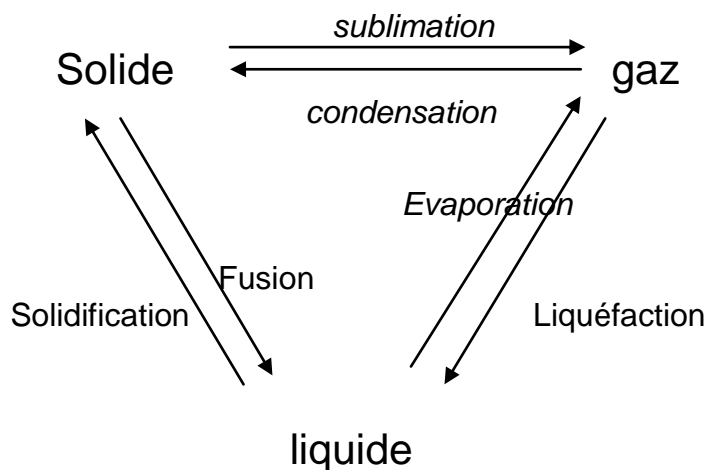
$$\gamma \ln V = - \ln P = cste \quad \Leftrightarrow \quad + \ln P + \gamma \ln V = cste \Leftrightarrow \mathbf{PV^\gamma = cste}$$

$$\text{de même :} \quad \mathbf{TV^{\gamma-1} = cste}$$

$$\mathbf{P^{1-\gamma}T^\gamma = cste}$$

II-APPLICATION AUX SYSTEMES SOUMIS A UNE TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE

II.1/ Enthalpie de changement de phase d'un corps pur

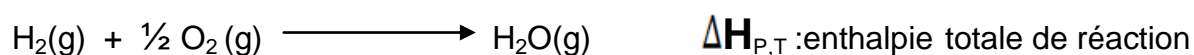


Au cours d'un changement de phase, la température reste constante, mais le système échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Cette quantité de chaleur est appelée chaleur latente L. Elle est mesurée à P=cste

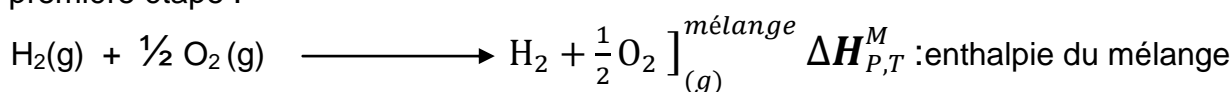
$$L_P = \Delta H_{P,T} = Q_P$$

II.2/ Enthalpie de réaction, enthalpie standard de réaction d'un système parfait.

II.2.a/ Enthalpie de réaction



La première étape :



Ensuite on a :



$$\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P,T}^M + \Delta H_{P,T}^R$$

Dans le cas d'un mélange parfait c.à.d un mélange où les interactions entre les molécules sont identiques $\Delta H_{P,T}^M = 0$ d'où $\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P,T}^R$

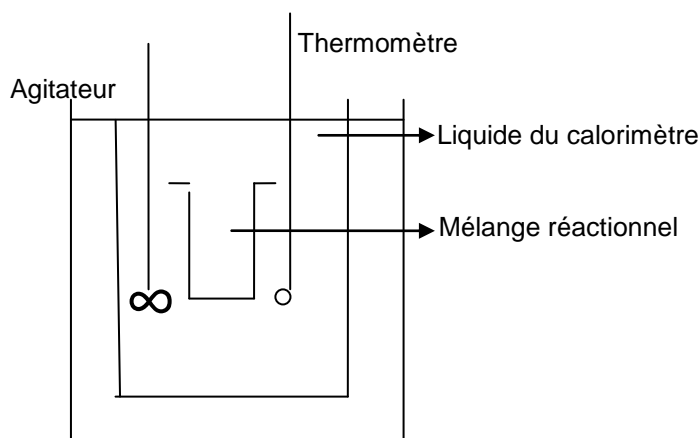
II.2.b/ Enthalpie standard de réaction d'un système parfait

Elle correspond à la réaction totale entre les réactifs pris à l'état standard et en quantité stœchiométrique pour donner les produits à l'état standard

Pour tout corps pur, l'état standard est l'état physique le plus stable (du point de vue thermodynamique) dans lequel il se trouve à la pression atmosphérique et à la température T choisie arbitrairement, généralement 298 K.

L'enthalpie standard d'un corps pur se note ΔH°_T et se trouve dans les tables thermodynamiques

II.2.c/ Mesure directe de l'enthalpie standard de réaction



Elle est mesurée directement à partir de la variation de température (ΔT) observée à la pression atmosphérique

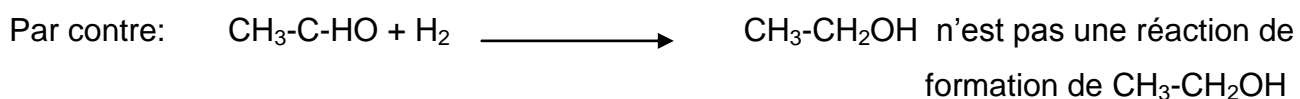
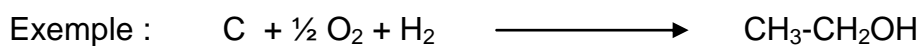
Soit « C » la capacité calorifique du liquide du calorimètre et de ses accessoires, la chaleur mise en jeu est : $Q = C \Delta T$. Seulement, la chaleur reçue est égale à l'enthalpie cédée d'où :

$$\Delta H^{\circ}_T = -Q = -C \Delta T$$

III/ Enthalpie de formation - Enthalpie standard de formation : Δh°_{f298}

III.1/ Enthalpie de formation

Il s'agit de la variation d' **enthalpie** correspondant à la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir des **ses éléments simples** à $P = \text{cste}$



III.2/ Enthalpie standard de formation

Elle correspond aux conditions standards pour le produit formé comme pour les réactifs.

Par convention, on considère que **l'enthalpie de formation des éléments est nulle.**

Dans ce cas : $\Delta h_{f298}^{\circ} < 0$ composé **plus stable** que ses *éléments*

$\Delta h_{f298}^{\circ} > 0$ composé **moins stable** que ses *éléments*

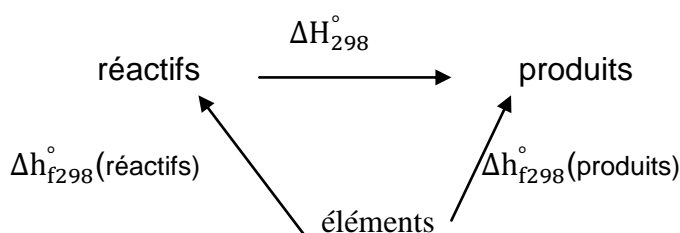
Plus Δh_{f298}° est faible, plus la molécule est stable.

Exp : $\Delta h_{f298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) = -24,82 \text{ Kcal/mole}$

C_2H_6 est plus stable que C_2H_4

$\Delta h_{f298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4) = 12,50 \text{ Kcal/mole}$

III.3/ Détermination des enthalpies de réaction à partir des enthalpies standard de formation



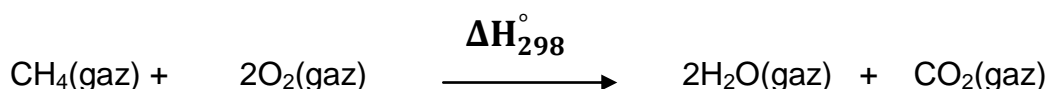
$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta h_{f298}^{\circ}(\text{produits}) - \Delta h_{f298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

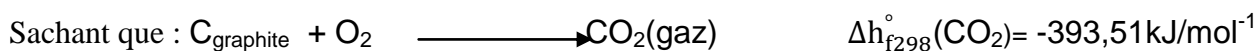
La loi de Hess généralise cette relation est donne :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Sigma \Delta h_{f298}^{\circ}(\text{produits}) - \Sigma \Delta h_{f298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

III.4/ Mesure indirecte de l'enthalpie

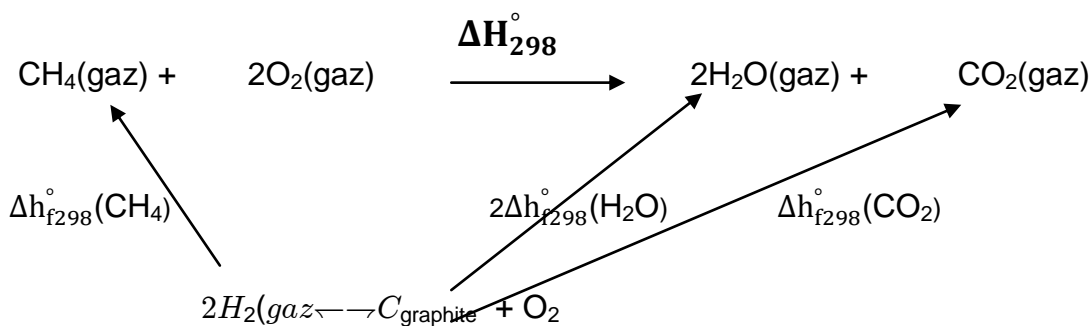
H étant une fonction d'état, ΔH_{298}° ne dépend que de l'état initiale et de l'état final et non du chemin suivi. Ceci permet de calculer les chaleurs de réaction lorsqu'une mesure expérimentale est impossible. Par exemple soit à calculer ΔH_{298}° de :





kJ/mol^{-1}

On constitue un cycle :



$$\Delta h_{f298}^\circ(CH_4) + \Delta H_{298}^\circ - 2 \Delta h_{f298}^\circ(H_2O) - \Delta h_{f298}^\circ(CO_2) = 0$$

D'ou: $\Delta H_{298}^\circ = -\Delta h_{f298}^\circ(CH_4) + 2 \Delta h_{f298}^\circ(H_2O) + \Delta h_{f298}^\circ(CO_2)$

$$\Delta H_{298}^\circ = -(-74,81) + 2(-241,82) + (-393,51) = -802,34 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

Il suffit donc de disposer des tables d'enthalpie de formation à 298K pour calculer la variation **d'enthalpie** associée à n'importe quelle réaction chimique à cette même température.

III.5/ Variation de l'enthalpie de réaction en fonction de la température. **Loi de Kirchhoff**

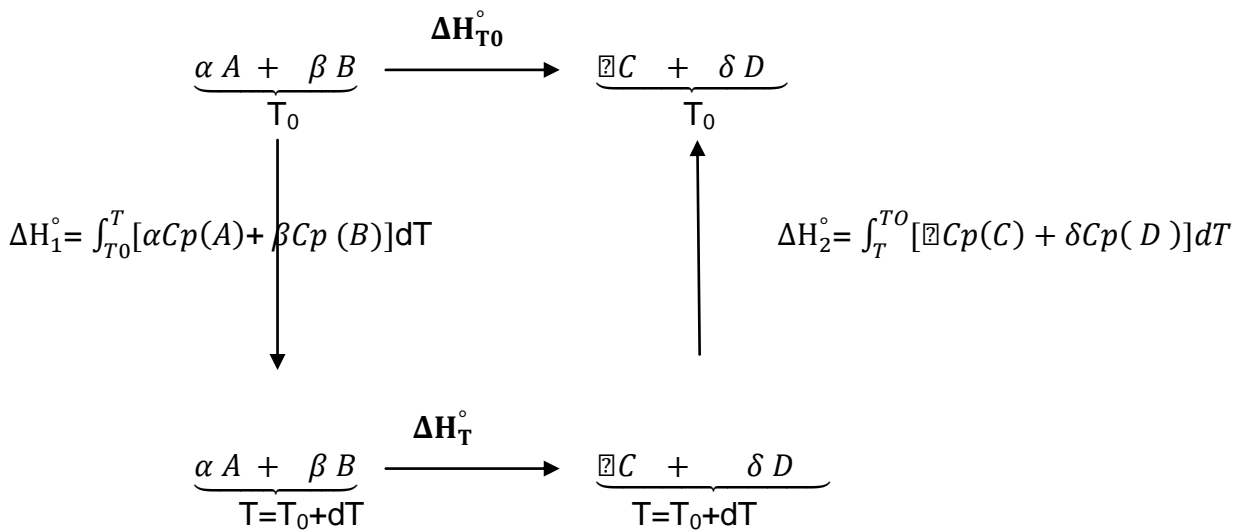
On se propose de calculer ΔH_T° pour une réaction donnée:



et que l'on connaisse les différents C_p et ΔH_T° à 298 K. On passe de l'état initial (réactifs à la température T_0) à l'état final (produits à la température T) par 2 chemins différents:

- réaction à la température T .
- un chemin en 3 étapes:
 - ❖ refroidissement des réactifs à 298 Kelvin.
 - ❖ réaction à 298 Kelvin.
 - ❖ réchauffement des produits à la température T .

Plaçons nous dans le cas où les capacités calorifiques sont indépendantes de T :



$$\Delta H_{T_0}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_T^\circ + \Delta H_2^\circ \text{ d'où}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ - \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ - \int_{T_0}^T [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)] dT + \Delta H_{T_0}^\circ - \int_T^{T_0} [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] dT$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ - \int_{T_0}^T [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)] dT + \Delta H_{T_0}^\circ - \int_T^{T_0} [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] dT$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ - \int_{T_0}^T [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)] dT + \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] dT$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] dT - \int_{T_0}^T [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)] dT$$

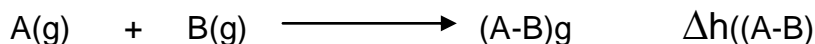
$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \text{ Loi de Kirchhoff}$$

Avec $\Delta C_p = [\gamma C_p(C) + \delta C_p(D)] - [\alpha C_p(A) + \beta C_p(B)]$

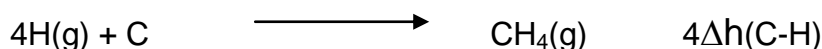
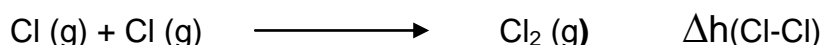
où $\Delta C_p = \sum C_p$, (produits finaux) - $\sum C_p$ (réactifs initiaux) = $\sum_i \nu_i \cdot C_{pi}$.

IV/ Enthalpie de liaison ou énergie de liaison

On appelle énergie d'une liaison covalente l'énergie **libérée** au cours de la formation de cette entre deux atomes pris à **l'état gazeux**.



Exp: Par exemple, l'énergie de la liaison Cl-Cl correspond à l'enthalpie de la réaction :

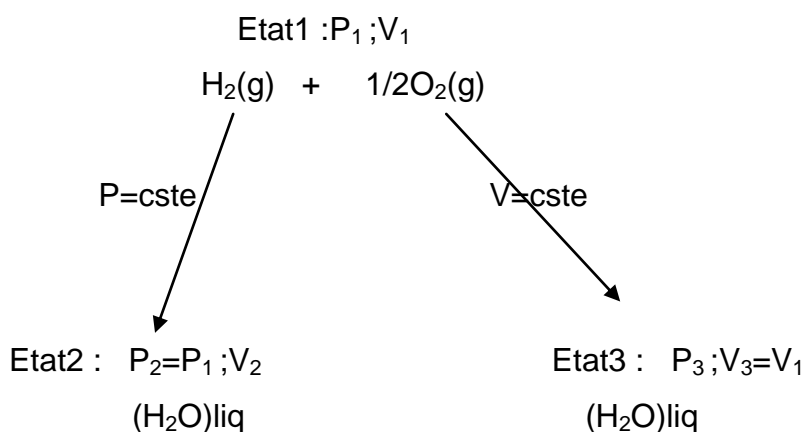


Rq :

- L'unité de l'enthalpie de liaison est cal /mole
- Les énergies ou enthalpies de liaison sont toujours négatives (stabilisation du système)

V/ Relation entre les chaleurs de réaction Q_p et Q_v

Considérons deux évolutions du système.



$$\Delta_1^2 H_{T,P} = Q_P = \Delta_1^2 U_{T,P} + P \Delta_1^2 V$$

$$\Delta_1^3 U_{T,V} = Q_V = \Delta_1^2 U_{T,P} + \Delta_2^3 U_{T,P}$$

On montre que $\Delta_2^3 U_{T,P}$ est très faible (solide ou liquide varie peu avec P et V)

$$\Delta_1^2 U_{T,P} \approx \Delta_1^3 U_{T,V} \quad \text{d'où : } Q_P = Q_V + P \Delta_1^2 V$$

Si l'état final est un G.P, la réaction reste valable puisque $\Delta_2^3 U_{T,P} = 0$ (T=cste)

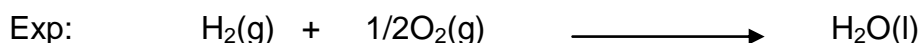
Par ailleurs si on a :

Etat 1 : $PV_1 = n_1 RT$

$$P \Delta_1^2 V = \Delta_1^2 n RT = RT(n_2 - n_1)$$

Etat 2 : $PV_2 = n_2 RT$

$$Q_P = Q_V + P \Delta_1^2 V = Q_P = Q_V + RT \Delta_1^2 n$$



$$\Delta_1^2 n = 0 - 1 - 1/2 = -3/2 \quad \text{à } T = 298^\circ K \text{ on a : } Q_P = Q_V + RT \Delta_1^2 n = Q_V + 2.298 \cdot (-3/2)$$

VI /Chaleur de combustion.

On appelle **chaleur de combustion** $\Delta H_{\text{comb},T}^\circ$, le ΔH_T° de la réaction complète d'une mole d'un corps pur avec le dioxygène.

La combustion conduisant toujours au degré d'oxydation le plus élevé, la combustion d'un composé organique par exemple correspondra à sa transformation en CO_2 et H_2O . Quand un composé contient l'élément azote, sa combustion le transforme en CO_2 , N_2 , et H_2O .

L'application de la loi de Hess à des cycles judicieusement choisis permet de calculer les ΔH_{298}° de transformations ne faisant pas intervenir O_2 par simple addition et soustraction de chaleurs de combustion.

Le paragraphe détaillé donne un exemple de l'exploitation des chaleurs de combustion pour la détermination de grandeurs thermodynamiques.

VII/ Cycles avec changements d'état physique d'un ou plusieurs composés.

Le calcul d'un ΔH_T° à partir d'un ΔH_{298}° s'effectue en appliquant la loi de Kirchhoff ; cette dernière n'est applicable que dans un intervalle de température à l'intérieur duquel il n'y a pas de changement d'état physique des réactifs ou des produits.

S'il y a un changement d'état, il convient de tenir compte de l'énergie fournie ou reçue lors de cette transformation physique à la température T_e et de la discontinuité dans la variation du C_p de l'espèce chimique concernée.

On effectue les calculs en imaginant un cycle comprenant une première étape entre 298 et T_e , une seconde étape correspondant au changement d'état à T_e , enfin une troisième étape entre T_e et T .

Le paragraphe détaillé traite un exemple de ce type de cycles

Conclusion

Le premier principe de la thermodynamique indique que lorsqu'un système parcourt un cycle fermé la somme ($W + Q$) est nulle, ce qui a pour conséquence directe d'interdire l'existence de machines pouvant fonctionner indéfiniment sans emprunter d'énergie à l'extérieur.

Le premier principe permet de calculer des bilans énergétiques mais il ne permet pas de prévoir le sens d'évolution spontanée des systèmes; le fait qu'une réaction soit exothermique ne suffit pas pour affirmer qu'elle se produira spontanément : un mélange stœchiométriques d'hydrogène et d'oxygène ne réagit pas spontanément bien que la combustion soit fortement exothermique.

Nous verrons que c'est le deuxième principe de la thermodynamique, objet du chapitre suivant, qui permet de prévoir le sens d'évolution spontanée des systèmes, mettant en évidence le caractère particulier de la grandeur extensive liée à l'énergie calorifique et qui s'appelle l'entropie.