



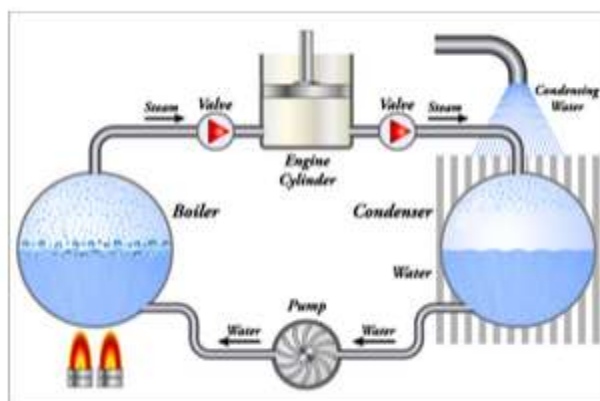
---

# Chimie II

## Thermodynamique et cinétique chimique

### 1<sup>er</sup> Année SM

---



Réalisé par :

**Dr. BOUAKKADIA Amel**

**Année 2022/2023**

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	3
<b>Chapitre I : Généralité sur la thermodynamique</b> .....	4
<b>I- Introduction</b> .....	4
<b>II- Notion de système en thermodynamique :</b> .....	4
<b>II. 1- types des systèmes</b> .....	4
<b>III- Notion d'équilibre et de transformation d'un système</b> .....	7
<b>III- 1- Equilibre thermodynamique</b> .....	7
<b>III- 2- Transformations</b> .....	7
<b>IV- Notion de température</b> .....	8
<b>V- Equation des gaz parfaits</b> .....	10
<b>Chapitre II: Premier principe de la thermodynamique</b> .....	13
<b>I- Notion de chaleur, travail, et énergie interne</b> .....	13
<b>I- 1- Chaleur Q :</b> .....	13
<b>I- 2- Travail :</b> .....	14
<b>I- 3- Energie interne :</b> .....	17
<b>II- Premier principe de la thermodynamique</b> .....	17
<b>II- 1- Enoncé du premier principe de la thermodynamique</b> .....	18
<b>II- 2- Enthalpie</b> .....	19
<b>II- 3- Capacité calorifique</b> .....	19
<b>II- 4- Transformation d'un gaz parfait</b> .....	20
<b>III- Système chimique : Thermochimie (Application du 1 er principe à la chimie</b> .....	27
<b>III- 1- Chaleur de réaction et état standard d'un corps</b> .....	27
<b>III- 2- Loi de Hess</b> .....	28
<b>III- 3- Enthalpie standard de formation d'un produit (Relation entre enthalpie standard et l'énergie interne standard)</b> .....	30
<b>III- 4- Variation de l'enthalpie standard d'une réaction avec la température : Loi de Kirchoff :</b> .....	31
<b>III- 5- Energie de liaison :</b> .....	32
<b>III- 6- Energie réticulaire</b> .....	34
<b>Chapitre 03: Deuxième principe de la thermodynamique</b> .....	35
<b>I- Introduction</b> .....	35
<b>II- Enoncé du second principe</b> .....	35
<b>II- 1- Enoncé de Clausius</b> .....	35

II- 2- Enoncé de Kelvin .....	36
II- 3- Enoncé mathématique .....	36
III- L'Entropie.....	38
III- 1- Notion d'entropie .....	38
III- 2- Variation d'entropie .....	40
III- 3- Nouvelles expressions d'entropie.....	41
III- 4 - Notion d'entropie créée.....	43
III- 5- Variation d'entropie lors d'une réaction chimique.....	44
III- 6 - L'enthalpie libre d'une réaction chimique.....	44
IV- Les machines thermiques .....	45
V- Les équilibres chimiques: .....	49
V- 1- Constante d'équilibre : loi d'action de masse :.....	49
V- 2- Variation de la constante d'équilibre avec la T : Equation de Van't HOFF .....	51
<b>Chapitre 04: Introduction à la cinétique chimique .....</b>	<b>52</b>
I- Introduction.....	52
II- Définition de la vitesse d'une réaction.....	52
III- Principaux facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques .....	52
III- 1- Concentrations : lois de vitesses .....	52
III- 2. Température.....	55
IV- Loi de vitesse en fonction des pressions partielles.....	56
V- Détermination l'ordre de la réaction.....	57
VI- Dégénérescence de l'ordre d'une réaction .....	57
VII- Notion de mécanisme réactionnel .....	58
VII- 1- Définitions et types de réaction: .....	58
VII- 2- Type de réactions complexes : .....	60
VIII- Energie d'activation et catalyse.....	62
VIII-1- Type de catalyseur .....	63
Exercices.....	64
Solutions d'exercices.....	76
Références bibliographiques.....	93

## Introduction

Ce cours de thermodynamique et cinétique chimique, est destiné aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année tronc commun sciences de la matière (LMD) de la filière sciences de la matière (SM).

Ce travail aborde les principes de la thermodynamique générale et la cinétique chimique. Présenté en quatre chapitres. Le premier chapitre introduit les définitions des systèmes, l'énergie, et les variables thermodynamiques. Les chapitres suivants développent les deux premiers principes de la thermodynamique pour les systèmes fermés. Le dernier chapitre c'est une introduction à la cinétique chimique. Chaque chapitre est suivi par une série d'exercices avec solutions détaillées.

Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie. En particulier, je me suis largement inspiré du polycopié du professeur O. Ferrot, ainsi que des nombreux documents accessibles en ligne.

## *Chapitre 01*

# *Généralités sur la thermodynamique*

## Chapitre I : Généralité sur la thermodynamique

### I- Introduction

La thermodynamique est la science dont le but premier est de décrire les états d'équilibre d'un système macroscopique.

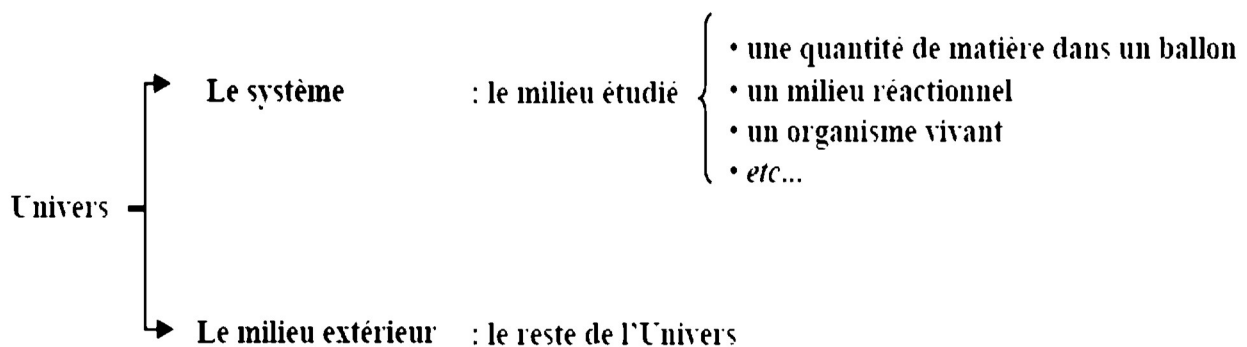
La thermodynamique repose sur deux notions, **l'énergie et l'entropie**, introduites à l'aide de deux principes qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

### II- Notion de système en thermodynamique :

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut à la fois :

- Définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur
- Déterminer l'état du système défini par ses variables

Le **système** est défini comme une partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur. Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.



#### II. 1- types des systèmes

**II. 1.1- Système fermé** : aucun échange de matière avec l'extérieur, échange d'énergie possible.

Exemple : un couvercle sur la casserole

**II. 1.2- Système isolé** : aucun échange avec l'extérieur (*ni matière; ni énergie*).

Exemple : café chaud dans un thermos

**II. 1.3- Système ouvert :** échange possible d'énergie et de matière avec l'extérieur.

Exemple : une casserole d'eau qui boue

**Système homogène et hétérogène :**

Le système homogène est constitué d'une seule phase : exemple : eau + éthanol ; eau + NaCl

Le système hétérogène est constitué de plusieurs phases : exemple : eau + huile ; huile + eau + mercure

- **Remarque :**

- L'énergie reçue par le système est positive
- L'énergie fournie par le système est négative

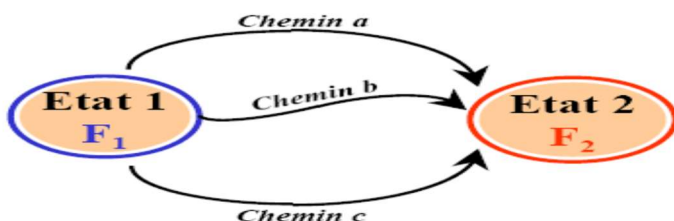
### II. 2- Variable et fonction d'état

Les propriétés d'un système sont celles qui définissent un système (masse, nombre de moles, masse molaire, concentration.....).

Les variables d'état sont celles qui définissent l'état d'un système (pression, température, volume, densité, masse volumique.....).

Une grandeur thermodynamique est appelée variable d'état si on peut la faire varier de manière indépendante sinon elle devient fonction d'état. La variable d'état qui n'est pas indépendante (fonction d'état) peut être déterminée par une équation d'état.

Fonction F dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi. Exemple : P, V, T ...



$$\Delta F = F_{\text{état final}} - F_{\text{état initial}}$$

## Chapitre I : Généralité sur la thermodynamique

$\Delta F = F_2 - F_1$  quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c.

$\Delta F$  est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée d'une manière réversible ou irréversible.

### Attention :

- si F est une fonction d'état (H; U; S)  $\Rightarrow dF$

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F \qquad \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

$dF$  est une différentielle totale exacte

- si F n'est pas une fonction d'état (W; Q)  $\Rightarrow \delta F$

• Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi; donc ce ne sont pas des fonctions d'état.

$$\int_1^2 \delta W = W \quad \text{et non pas : } W_2 - W_1 \quad \text{ou } \Delta W$$

$$\int_1^2 \delta Q = Q \quad \text{et non pas : } Q_2 - Q_1 \quad \text{ou } \Rightarrow \Delta Q$$

$\delta W$  (ou  $\delta Q$ ) est appelé différentielle inexacte

Ces propriétés, grandeurs, variables ou fonctions d'état, peuvent être extensives ou intensives. Elles sont intensives lorsqu'elles sont constantes dans le temps et identiques dans tout point d'un système qui se trouve dans un équilibre thermodynamique. La température est un bon exemple.

Elles sont extensives lorsqu'elles dépendent de la quantité de matière du système. Le volume, la masse, le nombre de moles... sont des exemples typiques de ces grandeurs qui varient selon la quantité du système.

On peut remarquer que le rapport de deux grandeurs extensives peut donner parfois une grandeur intensive telle que la densité, la masse molaire, le volume massique...

### III- Notion d'équilibre et de transformation d'un système

#### III- 1- Equilibre thermodynamique :

Un système est en équilibre thermique lorsque la température est constante et identique en tout point de système. Deux systèmes sont en équilibre thermique lorsque la température est la même dans les deux systèmes. Cette définition s'applique aussi entre un système et son milieu extérieur.

Un système est en équilibre mécanique lorsque la pression est constante en tout point du système mais elle peut ne pas être la même (par exemple dans une colonne de mercure, la pression en haut est différente de celle d'en bas). Entre deux systèmes ou un système et son milieu extérieur, l'équilibre mécanique se traduit par l'équilibre des forces extérieures ou extérieures et intérieures.

Un système est en équilibre chimique lorsque la composition du système est stable dans le temps et qu'il n'y a pas de réaction chimique.

Lorsque les trois précédents équilibres sont réunis en même temps, on dit que le système est en équilibre thermodynamique.

#### III- 2- Transformations

Un système subit une transformation quand il échange ou transfère de l'énergie avec le milieu extérieur, dans ce cas au moins une de ses propriétés (variables d'état) varie. Cela veut dire que le système passe d'un état d'équilibre 1 (état initial) à un autre état d'équilibre 2 (état final).



On constate plusieurs types de transformation

- Transformation réversible : lorsque le système passe par un nombre d'états infiniment grand, et ces états sont tous des états d'équilibres. Cette transformation est réalisable en sens inverse, dans la réalité il est impossible d'effectuer pratiquement une infinité d'états d'équilibre. C'est une transformation lente.
- Transformation irréversible : lorsqu'elle ne peut s'effectuer que dans un seul sens. Le système passe d'un état initial non équilibré vers un état plus équilibré jusqu'à atteindre un état d'équilibre final. C'est une transformation spontanée, naturelle.

## Chapitre I : Généralité sur la thermodynamique

- Transformation isotherme : lorsque la température du système est maintenue constante durant toute la transformation  $T = \text{cte}$ .
- Transformation isobare : lorsque la pression extérieure du système est maintenue constante durant toute la transformation  $P = \text{cte}$ .
- Transformation isochore : lorsque le volume du système est maintenue constante durant toute la transformation  $V = \text{cte}$ .
- Transformation adiabatique : lorsque le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur durant toute la transformation  $Q = 0$ .

### IV- Notion de température

**Exemple 1 :** soient deux blocs de métal A et B de même nature initialement séparés. Avec la sensation du chaud et du froid et en les touchant avec la main, on peut dire par exemple que le bloc A est plus chaud que le bloc B. En les mettant en contact et après un certain temps suffisamment long, on sent que les deux corps présentent la même sensation ; on peut conclure que les deux corps sont dans un équilibre thermique.

On peut associer à chaque corps un paramètre  $\theta$  ou  $t$  qui est égal pour deux corps en équilibre thermique et est appelé **température**.

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière.

La température est mesurée indirectement par son effet sur un système thermodynamique donné (dilatation, effet thermoélectrique).

Il y a plusieurs échelles utilisées pour mesurer la température: principalement:  $^{\circ}\text{C}$ ,  $^{\circ}\text{F}$ , K.

**Exemple 2 :** une casserole en métal munie d'un bras en bois est mise dans un four dont le thermomètre affiche la température  $80^{\circ}\text{C}$ . Au toucher le métal de la casserole brûle les doigts et le bras en bois paraît moins chaud. Les deux parties de la casserole sont en effet à la même température bien que les sensations sont différentes d'un corps à un autre. La température donnée par le thermomètre est celle de tous les éléments qui sont en contact car ils sont tous dans un équilibre thermique.

Et de là découle donc le **principe zéro de la thermodynamique** : « Lorsque deux systèmes sont séparément en équilibre thermique avec un troisième, ils sont tous en équilibre thermique entre eux ».

- le **principe 0** ou principe de **l'équilibre thermique** selon lequel :

*" Deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps sont en équilibre thermique entre eux "*

**Corollaire :** *" Deux corps ou objets en équilibre thermique ont même température "*

Ce corollaire permet **de définir** un thermomètre de référence avec  $\theta = a\theta + b$ , où les constantes  $a$  et  $b$  sont fixées à partir de points fixes.

On adopte conventionnellement les repères suivants :

- 0 degré pour la température de la glace pur fondante sous la pression atmosphérique de 101325 pascals soit 760 mmHg en un lieu où l'accélération de la pesanteur est  $9,80665 \text{ m/s}^2$ .
- 100 degrés : température de la vapeur d'eau distillée bouillante dans les mêmes conditions.

On divise l'intervalle 0 – 100 de la tige cylindrique en 100 parties égales et prolonge la graduation de part et d'autre. On a ainsi un thermomètre.

### **a- Echelle centigrade de température :**

On définit une échelle centigrade de température par une relation linéaire pour des raisons de commodité. L'échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique :

$$t = ax + b$$

où  $a$  et  $b$  sont deux points fixes choisis arbitrairement c'est-à-dire 0 et 100.

### **b- Echelle absolue du gaz parfait :**

L'échelle absolue du gaz parfait  $T$  est définie à partir de l'échelle centigrade du gaz parfait  $t$  par la relation :

$$T = t + 273,15$$

$T$  est appelée température thermodynamique notée  $K$  (de Lord Kelvin).

### V- Equation des gaz parfaits

Un système qui est particulièrement facile à étudier est le **gaz parfait**:

Un gaz parfait peut être comprimé au volume zéro (parce que les particules sont ponctuelles) et ne se liquéfie jamais (parce qu'il n'y a pas de forces d'interaction entre les particules).

L'étude expérimentale a permis d'établir des relations entre les différentes variables qui caractérisent l'état d'un gaz qui sont : sa température  $T$ , son volume  $V$ , sa pression  $P$  et son nombre de moles  $n$ . Ces relations sont :

#### V.1- Loi d'Avogadro :

A température et pression constantes, le nombre  $n$  de moles de gaz contenu dans un volume donné est le même quel que soit le gaz :

$V \propto$  nombre de moles (à  $P$  et  $T$  constantes)

Concentration du gaz  $\frac{n}{V}$  constante, à  $T$  et  $P$  constantes

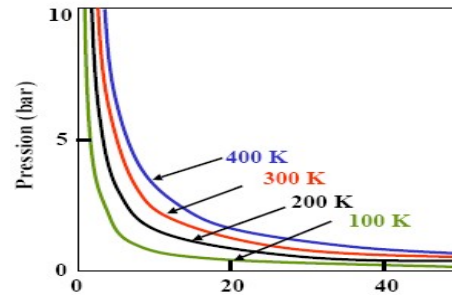
Ainsi, les moles de n'importe quel gaz (1 mole contient le nombre d'Avogadro  $6.02 \times 10^{23}$  particules), occupent le même volume. **Dans les conditions normales de pression et de température est égal à 22,414 L**

#### V.2- Loi de Boyle Mariotte:

A température constante (conditions isothermes), le produit  $PV$  d'une quantité fixée de gaz est constant pour de nombreux gaz. Toute augmentation de  $P$  produit une diminution de  $V$ , tel que  $PV$  reste inchangé.

**$PV = \text{constante}$ , à  $n$  et  $T$  constants**

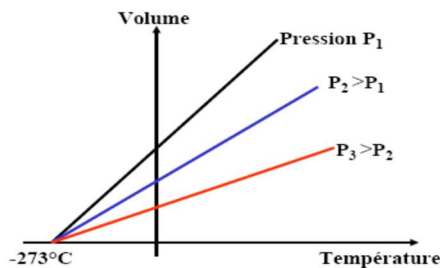
Un tracé de la pression en fonction du volume à température constante:  $P = nRT/V$  s'appelle un isotherme et possède l'allure d'une hyperbole, puisque c'est une fonction de la forme  $f(x) = \text{constante}/x$ .



**Volume molaire (L.mol<sup>-1</sup>)**

**V.3- Loi de Gay Lussac :**

A pression constante (conditions isobares), le volume d'une quantité constante de gaz augmente proportionnellement avec la température.



Pour des pressions suffisamment faibles, ce comportement est observé pour tous les gaz. Le volume est directement proportionnel à la température  $T$ , c'est-à-dire :

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

$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$  ;       $\text{K}$  : kelvin

**V.4- Equation d'état des gaz parfaits (idéaux).**

Les gaz qui obéissent aux 3 lois précédentes sont dites « parfaits ».

La combinaison de ces lois donne :

**$PV = nRT$  ( équation de Clapeyron )**

$$\frac{PV}{nT} = \text{constante} = R$$

P : pression en atm ou bar ou pascal ou mmHg

V : volume en litre ou m<sup>3</sup>

T : température en kelvin K = °C+273

R : constante des gaz parfait

n : nombre de mol

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ litre} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

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

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

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

## *Chapitre 02*

### *Premier Principe de la Thermodynamique*

### I- Notion de chaleur, travail, et énergie interne

#### I- 1- Chaleur Q :

La chaleur Q, ou énergie calorifique ou thermique est une forme spéciale de l'énergie ;

- C'est une énergie exprimée en J ou en Cal.
- Elle est échangée à l'échelle microscopique ses formes 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, car elle dépend du chemin suivi.

On a deux type de chaleur :

#### I- 1- 1- 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 ( $\Delta T$ ).

$$\delta Q = m C \delta T$$

ou

$$\delta Q = nC \delta T$$

m : la masse de la matière du système

n : le nombre de mole du système

C : la capacité calorifique massique ou molaire de la matière, exprimée respectivement en [J/Kg. K] ou [J/mole. K]. Elle peut être à pression constante ( $C_p$ ) ou à volume constant ( $C_v$ ).

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$
$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

à p constante

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$$

à v constante

$$\text{À } p = \text{constante} \Rightarrow Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT$$

$$\text{A } v = \text{constante} \Rightarrow Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$$

La capacité calorifique molaire  $C_p$  ou  $C_v$  d'un corps pur change avec la température suivant une loi de la forme :  $C = a + B T + C T^2 + \dots$

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

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

Si on considère que la capacité calorifique du système est indépendante de la température.

Dans le cas contraire,  $C = f(T)$  on aura :

$$Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 m C \delta T = m \int_1^2 C dT$$

On remplace la formule de  $C$  puis on fait l'intégrale complète.

### I- 1- 2 : 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, 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 physique ( $L_s$ ,  $L_v$ ,  $L_f$ ). Où  $L_s$ ,  $L_v$ ,  $L_f$  : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation, fusion.

### I- 2- Travail :

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

- C'est une énergie exprimée en [J] ou [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 du système déformable (non rigide).

Travail = force x distance

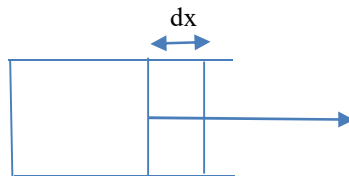
Exemple : piston de surface  $S$  qui se déplace sur une distance  $dl$  sous l'action de  $F$  (Force = Pression x Surface).

$$\delta W = F \cdot dx$$

$$\delta W = P_{ext} \cdot S \, dx = P \cdot S \frac{dV}{S} = P \cdot dV$$

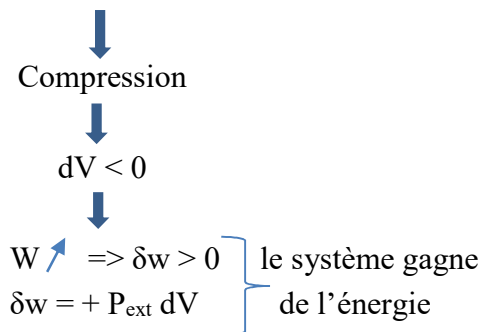
$$\delta W = P \, \delta V$$

$$dW = -P \, dV$$

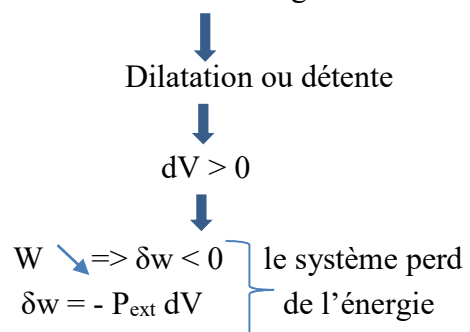


**Remarque :**

Si le volume diminue



Si le volume augmente



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

**a- Transformation isobare (P = cte)**

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$$

**b- Transformation isotherme (T = cte)**

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV \quad P \neq \text{cte}; \quad PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{12} = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V_2 - \ln V_1]$$

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{On a : } P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Donc  $W_{12} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

- Remarque : pour une transformation isotherme irréversible la pression extérieure est égale à P<sub>2</sub> et pendant la transformation le gaz travaille contre cette pression.

$$\delta W_{irrev} = -P dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2 [V_2 - V_1]$$

$$|W_{rev}| > |W_{irrev}|$$

**c- Transformation isochore (V = cte)**

Pas de variation de volume, d'où dV = 0.

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = 0$$

### I- 3- Energie interne :

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie, pour comme le système est un ensemble d'objets tels que les atomes, les molécules. A l'échelle microscopique toutes ces particules sont en mouvement incessants et aléatoires, auxquels on associe une énergie cinétique  $E_{ci}$ . De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquels on associe une énergie potentielle  $E_{pi}$  pour chaque particule.

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

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

A l'échelle thermique, l'énergie interne  $U$  :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [Cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état.

L'énergie interne d'un système caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. Elle peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous formes de chaleur ( $Q$ ) et du travail ( $W$ ).

### II- Premier principe de la thermodynamique

Le 1<sup>er</sup> 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 perd pas).
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme.
- 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 finale (2) : on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées  $Q + W$ .
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état

(1) et l'état (2) :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta W + \int_1^2 \delta Q = W + Q$$

### II- 1- Enoncé du premier 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 ( $\Delta U$ ) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature de la transformation, 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.

« 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) ».

#### Cas particuliers :

- Pour une transformation cyclique (qui ramène le système à son état initial :  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ) :

$$\Delta U = U_1 - U_1 = 0$$

$$Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$$

- Pour un système isolé qui évolue de l'état 1 à l'état 2, et cette transformation le conduit à l'état final différent de l'état initial, on a :

$$Q = 0 \quad \text{et} \quad W = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0$$

## II- 2- Enthalpie

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique.

$$H = U + PV$$

- H est exprimée en [J] ou en [Cal].
- H est une fonction d'état.

On a :

$$dU = dQ + dW = dQ - P dV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP$$

$$dH = dQ - P dV + P dV + V dP$$

$$\mathbf{dH = dQ + V Dp}$$

## II- 3- Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un Kelvin la température de l'unité de masse d'un système.

- Elle est exprimée en [J/Kg.K] ou en [J/mol.K]
- Pour V = cte :  $dU = dQ$  ( $dV = 0$ )

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

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v$$

- Pour P = cte :  $dH = dQ$  ( $dP = 0$ )

$$\Delta H = Q = m C_p \Delta T = Q_p$$

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

**II- 3- 1- Relation entre Cp et Cv : Relation de Mayer**

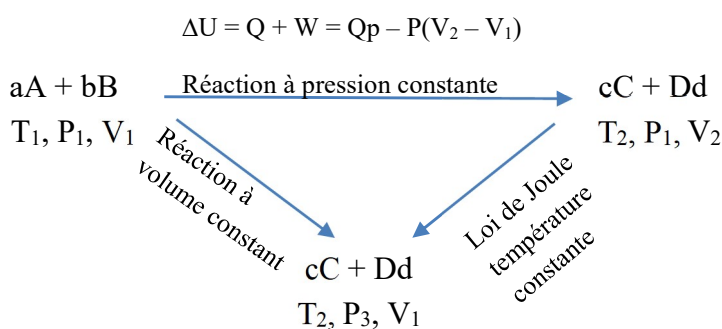
$$dH = dU + d(PV) \quad n=1 \text{ mole}$$

$$H = U + PV \Rightarrow H = U + RT$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{Relation de Mayer}$$

**II- 3- 2- Relation entre Qp et Qv d'un gaz parfait**



D'après le 1<sup>er</sup> principe :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

Si la réaction à  $V = \text{cte} \Rightarrow \Delta U_1 = Q_v$

Si la réaction à  $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U_2 = 0$

$$Q_p - P(V_2 - V_1) = Q_v + 0 = Q_v$$

On a :  $PV_2 = (c + d) RT$  ;  $PV_1 = (a + b) RT$

Donc :  $Q_p = Q_v + [(c + d) - (a + b)] RT$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

**II- 4- Transformation d'un gaz parfait**

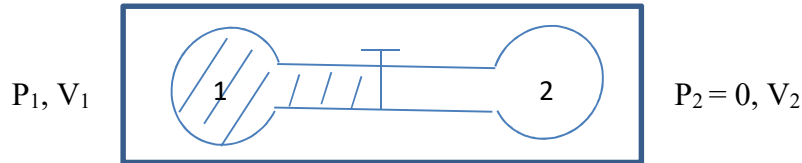
Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de la matière peut subir différentes transformations de cette nature. Dans cette partie on va étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique). On va définir l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation de cette transformation dans un diagramme de Clapeyron, la définition des équations d'états de

l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$  et les deux formes de l'énergie travail et chaleur.

**II- 4- 1- Transformation isotherme ( $T = \text{cte}$ ) : Loi de Joule**

Expérience de Joule : si on laisse se détendre un gaz parfait dans un récipient vide, on n'observe aucun changement de température.

Description du système constitué par les deux ballons 1 et 2 :



- Etat initial  $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2$

Dans  $V_1$ , il règne une pression  $P_1$

Dans  $V_2$ , il règne une pression  $P_2 = 0$  (vide)

- Etat final (après la détente)  $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2$  (inchangé).

La pression finale dans  $V_1$  et  $V_2$  est la même  $P_{\text{final}}$ .

$$W_{12} = -P dV = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 n R T \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{12} = - n R T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$W_{12} = 0$  (la détente fait contre pression  $P_2 = 0$ ).

$$V = \text{cte}$$

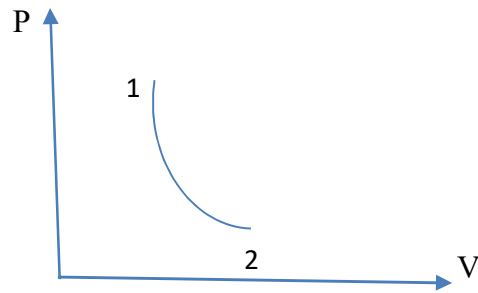
$$Q = m C \Delta T$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow Q_{12} = 0$$

$$\Delta U_{\text{gaz parfait}} = 0 \quad \text{à } T = \text{cte}$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température  $\Delta U = f(T)$

$$\Delta H = 0 \quad \text{car } H = f(T)$$

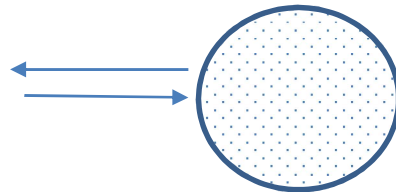


Transformation isotherme

## II- 4- 2- Transformation isobare (P =cte) : Fonction Enthalpie

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

Echange d'énergie sous forme de Q et W



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

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

à  $P = \text{cte}$  ( $P_1 = P_2$ )  $\Rightarrow dP = 0$  et  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$$W_{12} = \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$$

Où

$$W_{12} = -P (V_2 - V_1) = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) = -n R T_2 + n R T_1$$

$$W_{12} = -n R (T_2 - T_1)$$

$$Q_{12} = m C_p \Delta T = m C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - \int_1^2 P dV \quad P = \text{cte}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_v = m C_v (T_2 - T_1)$$

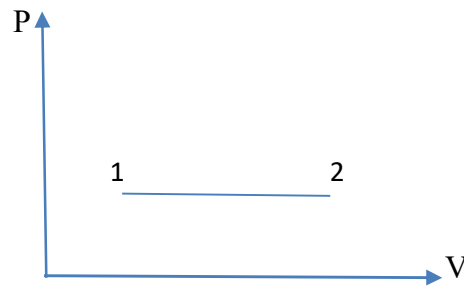
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Et comme  $H = U + PV$

Donc  $Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$  (variation d'enthalpie)

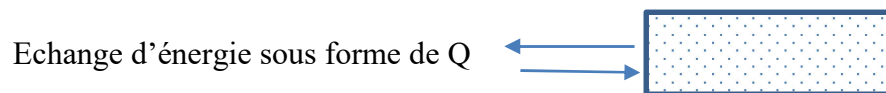
$$\Delta H = m C_p (T_2 - T_1)$$



Transformation isobare

### II- 4-3- Transformation isochore (V = cte)

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



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

à V = cte ( $V_1 = V_2$ )  $\Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$

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

$$W_{12} = 0$$

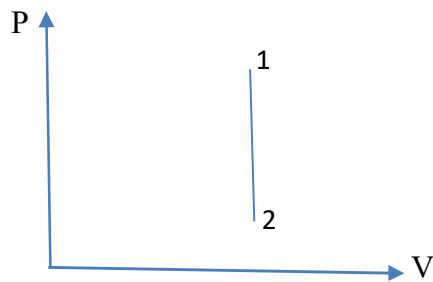
$$Q_{12} = m C_v \Delta T = m C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = m C_v \Delta T = m C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = Q_p$$



Transformation isochore

## II- 4-4- Transformation adiabatique

C'est une transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

$$\Delta Q = 0$$

On a :  $dU = dQ + dW$

$$dU = dQ - PdV$$

Donc :  $dQ = dU + PdV$  ou  $dU = n C_v dT$

Alors :  $dQ = n C_v dT + PdV = 0$

$$n C_v dT = - P dV \dots\dots\dots(1)$$

On a aussi :  $dH = dU + d(PV) = dQ - PdV + PdV + VdP$

Donc :  $dQ = n C_p dT - VdP = 0$  ou  $dH = n C_p dT$

$$n C_p dT = V dP \dots\dots\dots(2)$$

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

$$\frac{n C_v dT}{n C_p dT} = \frac{-P dV}{V dP}$$

On multiplie par  $\frac{dP}{P}$

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

On multiplie par  $\frac{C_p}{C_v}$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{C_v}{C_p} \frac{dP}{P} = \frac{dP}{P} \frac{-P dV}{V} \frac{C_p}{C_v}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{-C_p}{C_v} \frac{dV}{V}$$

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

Alors :  $\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$

$$\int_1^2 \frac{dP}{P} = -\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\gamma \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \gamma \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = cte \quad \text{La formule de Laplace}$$

On peut aussi décrire l'équation adiabatique en fonction de la température et le volume ainsi que température et pression.

$$\text{On a : } P V = n R T \quad \Rightarrow \quad P = \frac{n R T}{V}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

$$\frac{n R T_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{n R T_1}{V_1} V_1^\gamma$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = cte$$

Ou bien :  $P V = n R T \quad \Rightarrow \quad V = \frac{n R T}{P}$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

$$P_2 \left( \frac{n R T_2}{P_2} \right)^\gamma = P_1 \left( \frac{n R T_1}{P_1} \right)^\gamma$$

$$T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = cte$$

- Calcul du travail

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

On a :  $dU = dQ + dW \quad (dQ = 0)$

$$dW = dU = n C_v dT$$

$$W_{12} = \int_1^2 dU = \int_1^2 n C_v dT = n C_v \Delta T$$

On a :  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad C_p - C_v = R$

$$\gamma C_v - C_v = R \quad \Rightarrow \quad C_v (\gamma - 1) = R$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \gamma C_v = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

$$W_{12} = - \int_1^2 n C_v dT = n C_v \Delta T$$

$$W_{12} = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$W_{12} = \frac{n R T_2 - n R T_1}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = W_{12}$$

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) = Q_p$$

On a :  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$                       alors  $C_p = \gamma C_v$

$$\Delta H = \gamma n C_v (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

**Remarque :**

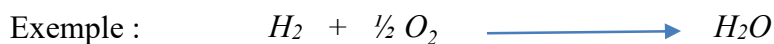
$\gamma = 1,67$  pour les gaz monoatomique

$\gamma = 1,40$  pour les gaz diatomique

### III- Système chimique : Thermochimie (Application du 1 er principe à la chimie)

#### III- 1- Chaleur de réaction et état standard d'un corps

Considérons un système qui est le siège d'une réaction chimique. Ce système peut être une réaction exothermique, qui dégage de la chaleur ou réaction endothermique, qui absorbe de la chaleur. On appelle chaleur de réaction, la quantité de chaleur mise en jeu lorsque la réaction se produit de façon totale suivant les quantités des différents réactifs indiqués par l'écriture de l'équation de réaction :



La seconde réaction possède une chaleur de réaction double de la première.

Dans une réaction le volume des phases condensées est négligeable et les gaz sont considérés comme parfaits.

Ceci entraîne que  $\Delta H = \Delta U$  lorsque les réactifs et les produits de la réaction sont condensés et,

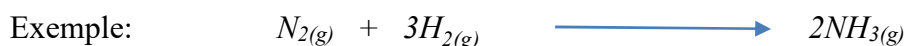
$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \quad \text{pour les gaz}$$

$$T = \text{cte} \quad T_{\text{init}} = T_{\text{final}} = T$$

$$\Delta (PV) = \Delta (n R T) = R T \Delta n$$

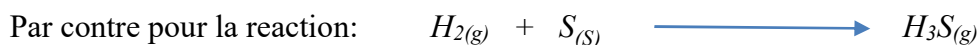
$$\text{Donc: } \Delta H = \Delta U + R T \Delta n$$

$$Q_p = Q_v + R T \Delta n$$



$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta H = \Delta U - 2 R T$$



$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

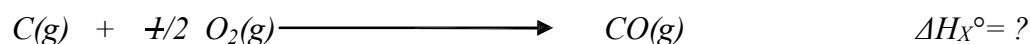
$$\Delta H = \Delta U$$

### III- 2- Loi de Hess

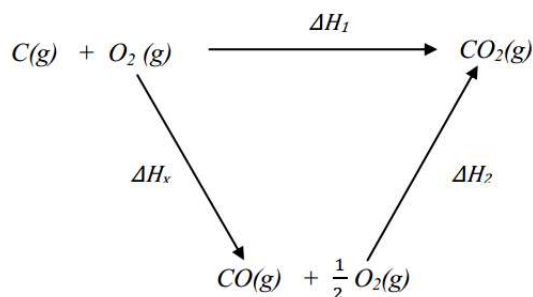
Le principe expérimental de Hess rentre dans le cadre de premier principe de la thermodynamique, à condition toutefois ne considérer que des réactions à volume constant ou que des réactions à pression constant.

L'avantage de la loi de Hess c'est de calculer les chaleurs de réaction qui ne sont pas accessibles à l'expérience (s'accompagne par des réactions secondaires, ne s'effectue pas directement dans les conditions de température et de pression fixées, ou ne se produise que très lentement).

**Exemple:**



La combustion du carbone en oxide de carbone est difficile à effectuer quantitativement, car il est nécessaire d'utiliser un excès d'oxygène qui transforme partiellement CO en CO<sub>2</sub>; on ne peut donc mesurer l'effet thermique de la réaction. On le calcul en remarquant que la formation de l'oxyde de carbone est précisément une étape dans le passage du carbone et de l'oxygène à l'anhydride carbonique; c'est ce qu'illustre le cycle suivant:



$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_X + \Delta H^\circ_2$$

$$\Delta H^\circ_X = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = -94 - (-67,6) = -26,4 \text{ kCal. mole}^{-1}$$

Nous avons déjà signalé que pour la transformation à volume constant et à pression constante, la quantité de chaleur est donnée comme suit:

$$Q_v = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta H$$

Il est aussi nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées; on définit donc **un état standard**.

Un corps est à **l'état standard** : *symbole : signe<sup>o</sup> en exposant =>*

- l'état physique le plus stable

- P = 1 atm

- T = constante

- Les quantités de réactifs et de produits sont les quantités stœchiométriques

Dans le cas des gaz : Etat standard à T => pression partielle (et non totale) = 1 atm

**Exemples d'état standard :**

Carbone	C (solide) graphite
Oxygène	O <sub>2</sub> (gaz)
Hydrogène	H <sub>2</sub> (gaz)
Azote	N <sub>2</sub> (gaz)
Chlore	Cl <sub>2</sub> (gaz)

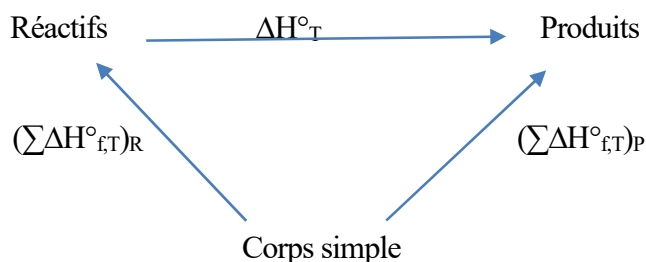
Le tableau ci-dessous récapitule les enthalpies de formation de quelques composés dans un état physique donné et à l'état standard.

**Tableau I :** Enthalpies de formation de quelques composés

Réactif	Composé	(Kcal/mol)
H <sub>2</sub> (g) + ½ O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	- 57,80
H <sub>2</sub> (g) + ½ O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	- 68,30
C(gr) + O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	- 94,05
C(gr) + ½ O <sub>2</sub> (g)	CO(g)	- 26,42
C(gr) + 2H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)	- 17,89
2C(gr) + 2H <sub>2</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	12,50
2C(gr) + 3H <sub>2</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	- 24,82

**III- 3- Enthalpie standard de formation d'un produit (Relation entre enthalpie standard et l'énergie interne standard)**

Cela correspond à la recherche de la réaction de formation d'une mole d'un composé à partir des éléments pris dans leur état naturel le plus stable. Elle est donnée généralement dans les conditions standards P = 1atm et T = 25°C, et désignée par  $\Delta H^{\circ}_{f,298}$



$$\Delta H_T^\circ = (\Delta H_{f,T}^\circ)_{\text{produits}} - (\Delta H_{f,T}^\circ)_{\text{réactifs}}$$

**Remarque :** La relation suivante peut être établie entre l'enthalpie standard d'une réaction et la variation d'énergie interne standard :

Sachant que :  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Alors :  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$

Donc pour une réaction chimique :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = \Delta U_{R(298)}^\circ + \Delta nRT$$

### III- 4- Variation de l'enthalpie standard d'une réaction avec la température : Loi de Kirchoff :

Désignons par  $C_{p_r}$  et  $C_{p_p}$  les capacités calorifiques à pression constante respectivement des réactifs et des produits de la réaction :



L'enthalpie de la réaction est :

$$\Delta H = H_{\text{produit}} - H_{\text{réactif}} = H_p - H_r$$

La loi des Kirchoff, permet de calculer la variation d'enthalpie d'une réaction en fonction de la température :

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Soit :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1)$$

Il existe une relation analogue pour l'énergie interne, elle s'écrit :

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (2)$$

Dans le cas particulier où  $\Delta C_p$  et  $\Delta C_v$  sont indépendants de la température, les équations (1) et (2) se réduisent respectivement :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (T_2 - T_1) \Delta C_p$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + (T_2 - T_1) \Delta C_v$$

Exemple : sachant que l'enthalpie de fusion de la glace à 0°C et sous la pression atmosphérique est égale à 1440 Cal/mol, calculer  $\Delta H^\circ_{\text{fusion}}$  à +50°C.

On prendra  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ Cal/mol.K}$  ;  $C_p(\text{glace}) = 5 \text{ Cal/mol.K}$ .

On a la réaction : glace → fusion → eau liquide

$$\Delta H_{323}^\circ = \Delta H_{273}^\circ + (323 - 273)(C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} - C_{p_{\text{glace}}})$$

$$\Delta H_{323}^\circ = 1440 + (50 \cdot 9) = 1890 \text{ Cal/mol}$$

### III- 5- Energie de liaison :

L'énergie mise en jeu lors de la synthèse d'une mole d'un composé à l'état gazeux à partir de ces éléments constitutifs pris à l'état atomique et gazeux qui joue un rôle important dans la théorie de la liaison chimique.

Considérons les réactions :  $\text{H}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)} \longrightarrow \text{HCl}$

$2\text{H}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

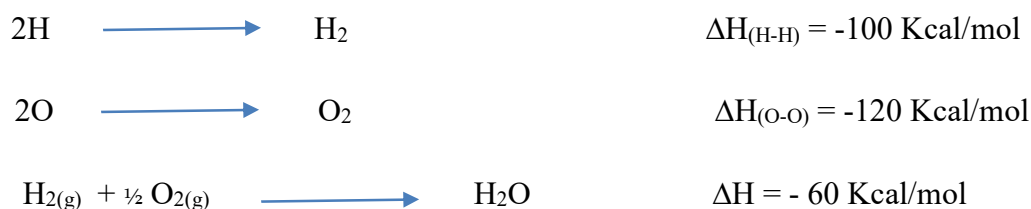
Les effets thermiques envisagés correspondent à l'énergie lors de la création de liaisons intramoléculaires.

Une liaison H-Cl dans le premier cas, deux liaisons O-H dans le second, et mesurent précisément la force de ces liaisons : ce sont les énergies de liaisons.

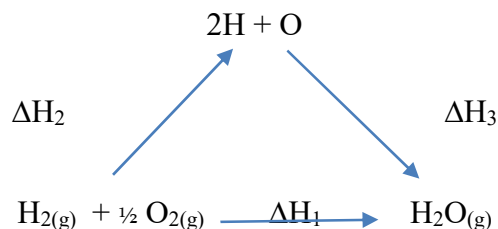
On admet :

- Qu'à une liaison déterminée correspond toujours la même énergie, à condition que cette liaison se trouve dans des composés homologues,
- Que ces énergies sont additives.

**Exemple :** Utiliser les données suivantes pour calculer l'énergie de liaison O-H dans H<sub>2</sub>O.



Considérons le cycle de transformation suivant :



Par application du principe de l'état initial et de l'état final, il vient :

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

$$\Delta H_1 = \Delta H = -60 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_2 = -\frac{1}{2} \Delta H_{(\text{O-O})} - \Delta H_{(\text{H-H})} = 60 + 100 = 160 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_3 = 2 \Delta H_{(\text{O-H})}$$

$$\text{D'où : } -60 = 160 + 2 \Delta H_{(\text{O-H})}$$

$$\Delta H_{(\text{O-H})} = -110 \text{ Kcal/mol.}$$

**Tableau I :** Quelques énergies de liaison

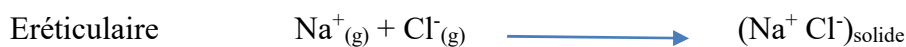
Liaison	H – H	C – H	C – C	C = C	O = C	C – C	C ≡ C
$\Delta H$ (Kcal/mol)	-104	-99	-83	-147	-118	-84	-194

Les enthalpies de formation de liaison ( $\Delta H$ ) sont toujours négatives, cela veut dire que les atomes pris à l'état libre se combinent entre eux en dégageant toujours des quantités d'énergies importantes.

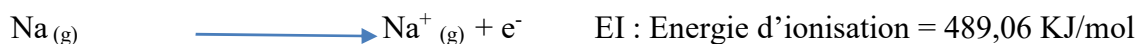
**Remarque :** Il y a une grande différence entre l'énergie de formation et l'énergie de liaison.

### III- 6- Energie réticulaire

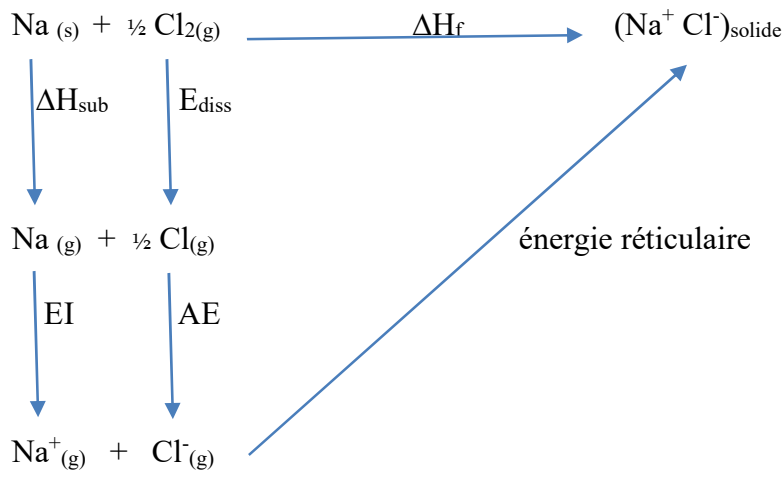
C'est l'énergie mis en jeu lors de la cristallisation des solides, c'est-à-dire lorsque les constituants (ions) pris à l'état gazeux et éloignés à l'infini s'assemblent pour former le cristal, par exemple :



L'énergie réticulaire, de même que l'énergie de liaison, est négative, le cristal étant plus stable que ces constituants.



On peut alors établir le cycle suivant :



$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + E_{\text{diss}} + EI + AE + E_{\text{réticulaire}}$$

## *Chapitre 03*

### *Deuxième Principe de la Thermodynamique*

### I- Introduction

Le premier principe de la thermodynamique ou principe de l'équivalence, est un guide très précieux, mais insuffisant. Il ne donne pas des informations sur les sens d'une évolution donnée. Dans la nature les transformations physiques ou chimiques se font selon un sens bien déterminé. Par exemple, un corps chaud A à la température  $T_A$  mise en contact avec un corps froid B à la température  $T_B$ , va céder une quantité de chaleur au profit du corps B jusqu'à atteindre une température d'équilibre. Dans ce cas la transformation est dite spontanée. La transformation inverse ne peut jamais se produire de manière naturelle. Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi principe d'évolution déduit des faits préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite entropie S.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

- L'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où:  $\Delta S > 0$ .
- L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

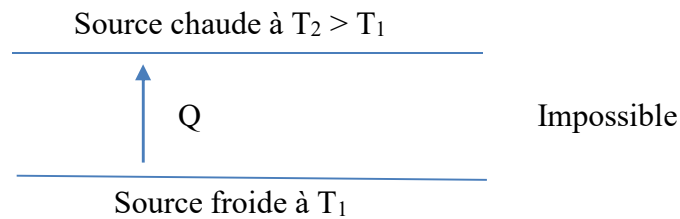
Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncés.

### II- Énoncé du second principe

#### II- 1- Énoncé de Clausius

Il est déduit de l'exemple suivant:

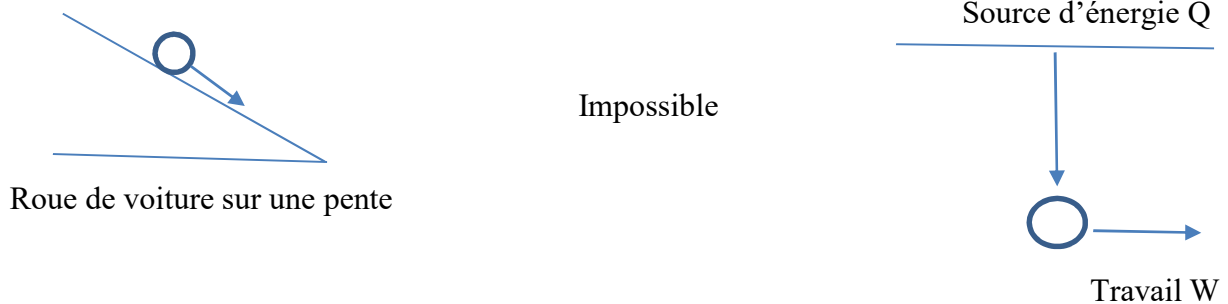
Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.



### II- 2- Enoncé de Kelvin

Il est déduit de l'exemple expérimental suivant:

Une roue de voiture est progressivement freinée jusqu'à son arrêt avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante. Jamais on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée pour le freinage et remontant une pente.



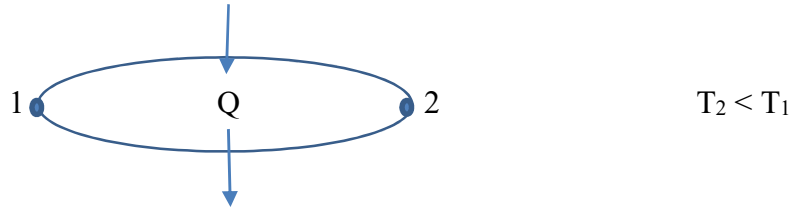
Cela veut dire qu'il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail; une quantité d'énergie doit être absolument perdue vers le milieu extérieur, d'où la notion de rendement.

### II- 3- Enoncé mathématique

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformation au cours duquel :

- Une machine prélève de la chaleur  $Q$  à une source froide à la température  $T_2 < T_1$  et la cède intégralement à une source chaude à la température  $T_1$ .
- Comme  $T_2 < T_1$ , ce transfert de chaleur est impossible.

D'après l'énoncé de Clausius, ce cycle est donc irréversible dans la pratique.



Cycle imaginaire d'une machine thermique

Le bilan énergétique effectué sur cette machine s'écrit comme suit :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1}$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_2} + \int_B^A \frac{dQ}{T_1} = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} - \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

$$\sum \frac{dQ}{T} > 0$$

Etant donné que le processus de transférer une quantité de chaleur d'une source froide et la céder intégralement à une autre chaude est impossible selon Clausius, on déduit que pour un cycle réel d'une machine, il faut donc :

$$\sum \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Théorème de Clausius

Donc, on peut déduire que pour un cycle réversible :

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

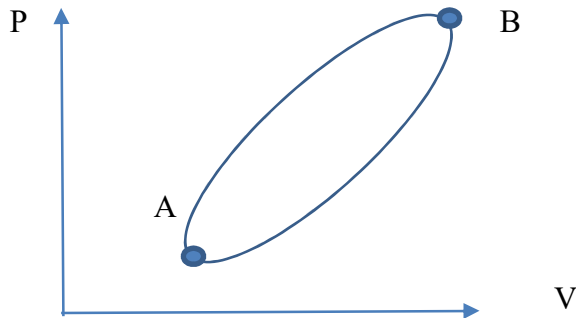
Et pour un cycle irréversible :

$$\sum \frac{dQ}{T} < 0$$

### III- L'Entropie

#### III- 1- Notion d'entropie

Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles allant de A à B (transformation 1) et de B à A (transformation 2).



Cycle d'une transformation réversible

Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} = \int_B^A \frac{dQ_{(2)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

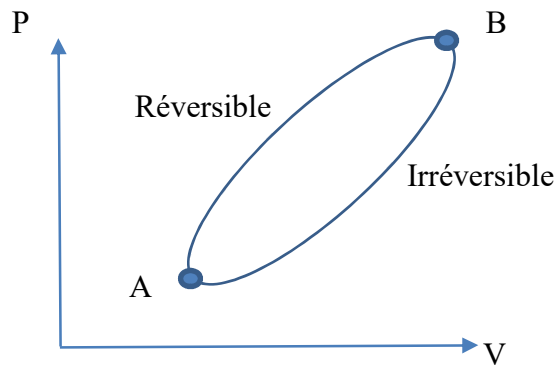
On déduit que l'intégrale  $\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$  pour une transformation réversible :

- Ne dépend que de l'état initial (A) et l'état final (B)
- Ne dépend pas du chemin suivi
- Donc  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  est une fonction d'état qu'on va nommer entropie (S).

Donc, si on pose que :  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

Alors la variation d'entropie  $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$

Considérant maintenant un cycle irréversible formé d'une transformation irréversible de l'état initial (A) à l'état final (B) et d'une transformation réversible de (B) à (A).



Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rév}}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rév}}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T} < \int_B^A \frac{dQ_{rév}}{T} \quad ; \quad \frac{dQ_{irrev}}{T} < dS$$

$$\frac{dQ_{irrev}}{T} < dS$$

$$\Delta S > \int_A^B \frac{dQ_{irrev}}{T}$$

III- 2- Variation d'entropie

III- 2- 1- Transformation réversible isotherme

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$T = cte \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$

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

Donc :

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

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

III- 2- 2- Transformation réversible isobare

$P = cte \Rightarrow dQ_{rev} = dQ_p = n C_p dT$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 n C_p \frac{dT}{T}$$

Si  $C_p = cte$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

III- 2- 3- Transformation réversible isochore

$V = cte \Rightarrow dQ_{rev} = dQ_v = n C_v dT$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = \int_1^2 n C_v \frac{dT}{T}$$

Si  $C_v = \text{cte}$

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**III- 2- 4- Transformation réversible adiabatique**

$dQ_{\text{rev}} = 0$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$$

**III- 2- 5- Au cours d'un changement d'état**

La quantité de chaleur accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente.

Donc  $Q_{\text{rev}} = \Delta H$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$\Delta H$  : Chaleur latente de vaporisation, fusion, sublimation.

$T$  : Température du changement d'état physique de la matière.

**III- 3- Nouvelles expressions d'entropie**

**a) Entropie en fonction des variables T et V**

$$dU = dQ + Dw$$

$$dW = - PdV$$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow dQ_{rev} = T dS$$

$$\Rightarrow dU = T dS - P dV \quad \Rightarrow \quad n C_v dT = T dS - P dV$$

$$\text{Pour } n = 1 \text{ mole} \quad \Rightarrow \quad P V = n R T \quad \Rightarrow \quad P = \frac{RT}{V}$$

$$\text{Donc} \quad C_v dT = T dS - \frac{RT}{V} dV$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \dots \dots \dots (1)$$

**b) Entropie en fonction des variables T et P**

$$dH = dU + d(P.V)$$

$$dH = dU + PdV + V dP$$

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = T dS - P dV + PdV + V dP$$

$$H = T dS + V dP$$

$$\text{Pour } n = 1 \text{ mole} \quad \Rightarrow \quad P V = n R T \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{P}$$

$$\text{Donc} \quad C_p dT = T dS - \frac{RT}{P} dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \dots \dots \dots (2)$$

**c) Entropie en fonction des variables V et P**

$$(1) = (2) \Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow R \frac{dV}{V} = (C_p - C_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

On a  $C_p - C_v = R$  selon la relation de Mayer

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \dots \dots \dots (3)$$

En remplace la relation (3) dans l'équation (2)

$$(2) \Rightarrow dS = C_p \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - R \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_p \frac{dP}{P} - C_p \frac{dP}{P} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

**III- 4 - Notion d'entropie créée**

En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique globale sur le système et son échange avec le milieu extérieur positif, autrement dit d'une création d'entropie.

L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux entropies (du système et l'échangé avec le milieu extérieur).

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{échangé}}$$

Avec :  $\Delta S_{\text{créée}}$  : la variation d'entropie créée

$\Delta S_{\text{sys}}$  : la variation d'entropie du système

$\Delta S_{\text{échangé}}$  : la variation échangée avec le milieu extérieur.

Or :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{échangé}} = \int \frac{dQ_{\text{échangé}}}{T_{\text{échangé}}} = \frac{Q_{\text{irrev}}}{T_{\text{échangé}}}$$

$T_{\text{échangé}}$  : température du milieu extérieur échangé avec le système, est généralement elle est constante.

**Remarque :**

Transformation réelle (irréversible)  $\Rightarrow \Delta S_{\text{créée}} > 0$

Transformation idéale  $\Rightarrow \Delta S_{\text{créée}} = 0$

**III- 5- Variation d'entropie lors d'une réaction chimique**

L'entropie peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle est réversible (équilibrée).

Dans les conditions standards ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ )

$$\Delta S_{R(298)}^{\circ} = \sum \Delta S_{298}^{\circ} (\text{produits}) - \sum \Delta S_{298}^{\circ} (\text{réactifs})$$

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température est donnée par la relation de Kirchoff :

$$\Delta S_{R(T)}^{\circ} = \Delta S_{R(298)}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{produits}) - \sum C_p (\text{réactifs})$$

**III- 6 - L'enthalpie libre d'une réaction chimique**

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est thermiquement possible et dans quel sens elle évolue

$$dG = dH - T dS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

La relation suivante représente la fonction d'état dite de Gibbs appelée enthalpie libre.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ}$$

$\Delta G^{\circ}$  peut être aussi calculé selon l'expression suivante :

$$\Delta G_{R(298)}^{\circ} = \sum \Delta G_{298}^{\circ}(\text{produits}) - \sum \Delta G_{298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

$\Delta G^{\circ}$  peut être calculé aussi à une température T est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ}$$

$\Delta H_T^{\circ}$  et  $\Delta S_T^{\circ}$  Calculées selon la loi de Kirchoff.

$\Delta G_R^{\circ} = 0$  Lorsque le corps est simple

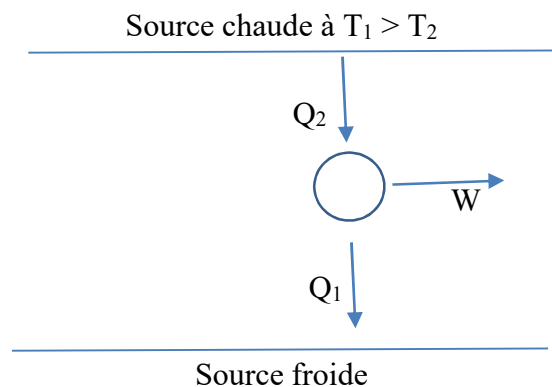
Si la réaction est spontanée :  $\Delta G_R^{\circ} < 0$

Si la réaction est équilibrée :  $\Delta G_R^{\circ} = 0$

Si la réaction à besoin d'un catalyseur :  $\Delta G_R^{\circ} > 0$

### IV- Les machines thermiques

On a deux types de machines thermiques, les machines thermo-dynamique (T.D) sont des machines thermiques produisant du travail W, ces machines transforment une partie de la quantité de chaleur prélevée d'une source chaude en travail mécanique et le reste sera perdue.

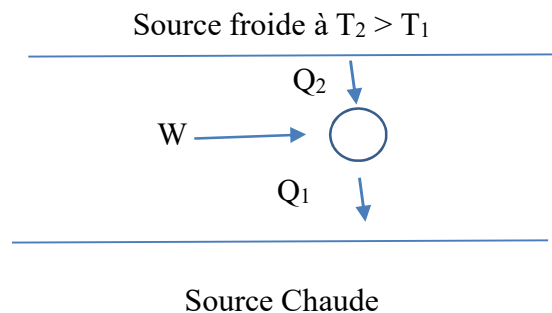


Selon le 1<sup>er</sup> principe  $\Rightarrow Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2<sup>ème</sup> principe  $\Rightarrow \eta = \frac{W_{fourni}}{Q_{prélevé}} = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Les machines dynamo-thermique (D.T) sont des machines de transfert de la chaleur d'une source vers une autre chaude avec la nécessité d'avoir un travail supplémentaire pour assurer ce transfert.



Selon le 1<sup>er</sup> principe  $\Rightarrow Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2<sup>ème</sup> principe  $\Rightarrow \eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$

Les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations formant ainsi un cycle.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

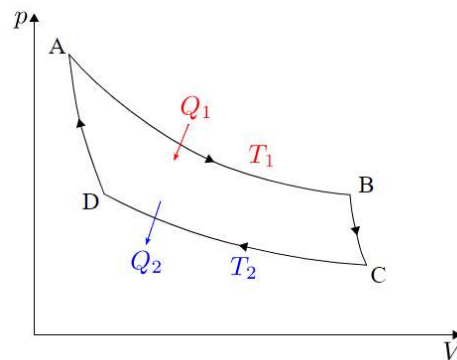
**a- Cycle de Carnot :** un cycle de rendement maximal et le plus efficace. Le cycle de Carnot est le cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur constitué de 4 processus réversibles.

1  $\Rightarrow$  2 : Détente isotherme (avec apport de chaleur)

2  $\Rightarrow$  3 : Détente adiabatique

3  $\Rightarrow$  4 : Compression isotherme (avec refroidissement)

4  $\Rightarrow$  1 : Compression adiabatique



$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_f}{Q_i} = 1 - \frac{T_{froides}}{T_{i\ chaudes}}$$

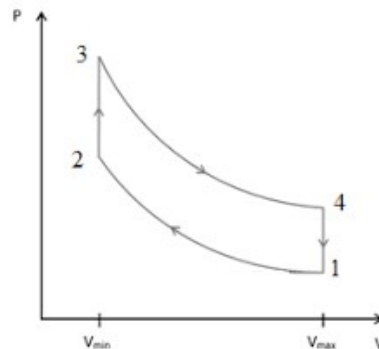
**b- Cycle de Beau Rochas (OTTO) :** c'est un cycle théorique des moteurs à combustion interne à allumage commandé.

1 => 2 : Compression adiabatique du mélange, le rapport de compression  $\frac{V_1}{V_2}$  est entre 4 et 10.

2 => 3 : Combustion (apport de chaleur) isochore

3 => 4 : Détente adiabatique

4 => 1 : Refroidissement (mis à l'atmosphère) isochore



**c- Cycle de Diesel :** est un cycle à combustion interne dont l'allumage est spontané au contraire du moteur à essence. Le cycle de théorique du moteur Diesel est composé de quatre transformations réversibles représenté dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous :

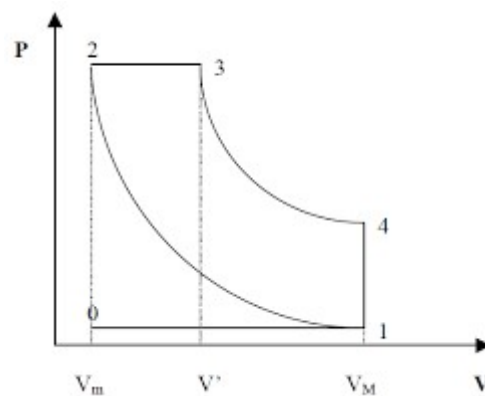
1  $\Rightarrow$  2 : Compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air, le rapport de compression  $\frac{V_1}{V_2}$  entre 14 et 25

En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température  $T_2 < T_i$

2  $\Rightarrow$  3 : Combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.

3  $\Rightarrow$  4 : Détente adiabatique.

4  $\Rightarrow$  1 : Mise à l'atmosphère par échappement (refroidissement) isochore.



**d- Cycle de Rankine :** il est à la base des machines utilisant la vapeur d'eau dans les centrales thermiques ou nucléaires.

1  $\Rightarrow$  2 : Compression adiabatique

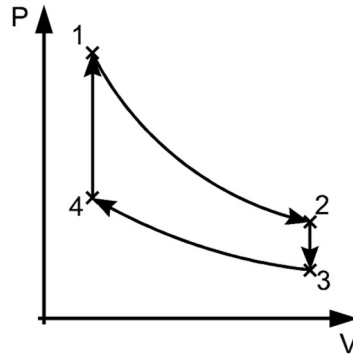
2  $\Rightarrow$  3 : Vaporisation isobare.

3  $\Rightarrow$  4 : Détente adiabatique.

4  $\Rightarrow$  1 : Liquéfaction isobare.

**e- Cycle de Stirling:** c'est le cycle du moteur à air chaud.

- Deux transformations isothermes (compression et détente)
- Deux transformations isochores.



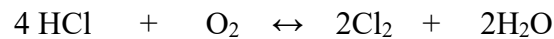
### V- Les équilibres chimiques:

Un équilibre chimique est une réaction au cours de laquelle aucun des réactifs ne disparaît complètement. On obtient toujours un mélange de réactifs et de produits formés.

Rendement  $\neq$  100%.

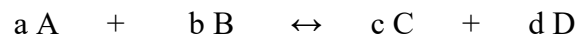


A l'état final, on a un mélange de HCl, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>O. Entre ces 4 corps, les 2 réactions peuvent se produire, ceci explique que l'on atteint au bout d'un moment un équilibre, quand les 2 réactions ont lieu simultanément de sorte qu'il ne semble plus y avoir de réaction



#### V- 1- Constante d'équilibre : loi d'action de masse :

Considérons la réaction suivante :



Où A, B, C, D = gaz

$$K_{(T)} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

K dépend que de la température T

K sans unité

$a_{(x)}$  : activité du constituant (x) à l'équilibre (concentration ou pression à l'équilibre)

Solide pur  $a_{(x)} = 1$

Liquide pur  $a_{(x)} = 1$

Solution  $a_{(x)} = \frac{C}{C^\circ}$        $C^\circ = 1 \text{ mol/l}$

Gaz parfait  $a_{(x)} = \frac{P}{P^\circ}$        $P^\circ = 1 \text{ bar}$

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

**Relation entre  $K_P$  et  $K_C$  :**

a + b somme des coefficients stœchiométrique des réactifs

c + d somme des coefficients stœchiométrique des produits

On a  $P V = n R T$

$$\Rightarrow P = \frac{n R T}{V}$$

Avec :

$$C = \frac{n}{V}$$

Donc on aura :  $P_A = C_A R T$  ;  $P_B = C_B R T$  ;  $P_C = C_C R T$  ;  $P_D = C_D R T$ .

$$K_P = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} R T^{(c+d)-(a+b)}$$

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

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

Alors :

$$K_P = K_C R T^{\Delta n}$$

K est aussi reliée à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta G_{R(T)}^\circ$  par la relation

$$K_{(T)} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \exp\left[\frac{-\Delta G_R^\circ}{RT}\right]$$

$$\Delta_r G_{R(T)}^\circ = -R T \ln K$$

**V- 2- Variation de la constante d'équilibre avec la T : Equation de Van't HOFF**

La constante d'équilibre K (Kc et Kp) varie avec la température

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -R T \ln K$$

$$-\frac{\Delta_r G^\circ}{R T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = \ln K$$

On suppose qu'à la température T,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont constantes

D'où :

$$\frac{d}{dt}(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2}$$

$$d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2} dt \quad \text{loi de Van't Hoff}$$

Par intégration on peut déterminer  $K_{(T_2)}$  et sa relation avec  $K_{(T_1)}$

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{(T_2)} - \ln K_{(T_1)} = \ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$K_{(T_2)} = K_{(T_1)} \exp \left[ \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$\Delta_r H^\circ > 0$       K croit avec la température

$\Delta_r H^\circ < 0$       K décroît avec la température

## *Chapitre 04*

### *Introduction à la cinétique chimique*

### I- Introduction

**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.

Qualitativement, on remarque qu'il existe :

- ☐ des réactions « **rapides** » : par exemple les réactions de dosage
- ☐ et des réactions très « **lentes** » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.

### II- Définition de la vitesse d'une réaction

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

La vitesse d'une réaction chimique est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif R ( $V_R$ ), soit par rapport à l'apparition d'un produit P ( $V_P$ ).

1. La vitesse de réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

$$V = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt} = +\frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

Variation de concentration du **réactif est négative** (le réactif disparaît)

Variation de concentration du **produit est positive** (le produit apparaît).

### III- Principaux facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques

#### III- 1- Concentrations : lois de vitesses

**Définition:** La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

La vitesse d'une réaction chimique:  $a A + b B \rightarrow \text{Produits}$  sera augmentée si les quantités des réactifs A et B sont élevées ce qui entraîne d'un aspect statistique une grande probabilité de rencontre entre les deux espèces A et B accompagnée d'une transformation en produits.

La vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer sous une autre forme, faisant intervenir les concentrations des réactifs de la façon suivante : On peut montrer qu'à chaque instant, pour une réaction chimique quelconque :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

$k$  est appelée **constante de vitesse** de la réaction

Les exposants  $\alpha$  et  $\beta$  sont appelés les « **ordres partiels** » de la réaction.

La **somme** de  $\alpha$  et  $\beta$  est nommée l'**ordre global** de la réaction.

**Attention** : Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

- **Réaction d'ordre zéro « 0 »**

Prenons l'exemple suivant :  $aA \rightarrow bB$

On aura alors, de façon simple :  $V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$  avec  $\alpha = 0 \Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = ak[A]^0 = ak$

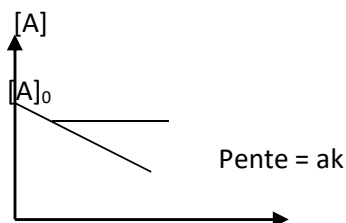
$$d[A] = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -ak \int_0^t dt \Rightarrow [A]_t - [A]_0 = -akt$$

$$[A]_t = [A]_0 - akt \Rightarrow k = \frac{[A]_0 - [A]_t}{at} \text{ en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

On trace la courbe  $[A] = f(t)$  on obtient une droite qui ne passe pas par l'origine et dont la pente =  $ak$  avec **a coefficient stœchiométrique**

Ordre 0 :  $v = k = \text{constante !!}$

Remarque : Il existe très peu de réaction chimique qui soient d'ordre global égal à 0.



$$t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \text{ d'autre part nous avons } [A]_t = [A]_0 - akt \Rightarrow [A]_0 - [A]_t = a k t_{1/2}$$

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

$t_{1/2}$  dépend de  $[A]_0$  : (quand  $\alpha = 0$ )

• Réaction d'ordre 1 :  $\alpha = 1$

Equation Cinétique :  $a A \rightarrow b B + c C$

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = a k [A]^\alpha \text{ avec } \alpha = 1 \Rightarrow v = - \frac{d[A]}{dt} = a k [A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -a k dt$$

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

On trace la courbe  $\ln [A] = f(t)$  on obtient une droite qui ne passe pas par l'origine et la pente =  $a k$

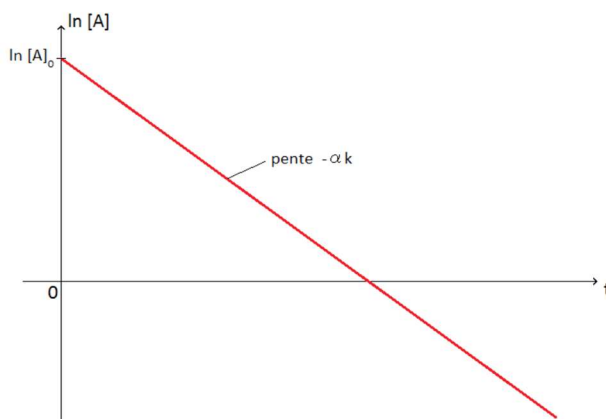
$$\Rightarrow k = \frac{\ln [A]_0 - \ln [A]_t}{a t} \Rightarrow k = \frac{1}{a t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

Ordre 1 : Unité de  $k$  : (temps)<sup>-1</sup>

$t_{1/2}$  : temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif.

$$t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln \frac{1}{2} = -a k t_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = a k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a k}$$

$t_{1/2}$  est indépendant de  $[A]_0$  : (quand  $\alpha = 1$ )



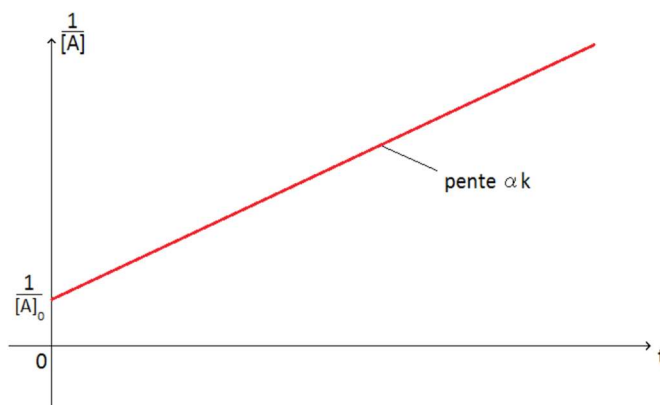
• Réaction d'ordre 2 :  $\alpha = 2$

Equation Cinétique :  $a A \rightarrow bB + cC$

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha \text{ avec } \alpha = 2 \Rightarrow v = - \frac{d[A]}{dt} = ak [A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -ak \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a k t \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$$

On trace la courbe  $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$  on obtient une droite qui ne passe pas par l'origine et où la pente = k



$$t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = a k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$

$t_{1/2}$  est inversement proportionnel à  $[A]_0$  ( $\alpha = 2$ )

III- 2. Température

Dans l'expression de la vitesse :  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

k est indépendant des concentrations et du temps.

k dépend de la réaction étudiée et de la température.

L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction.

Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente avec la température. La dépendance de la vitesse de la réaction vis-à-vis de la température se trouve dans l'expression de k selon la loi d'Arrhenius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$E_a$  : énergie d'activation de la réaction en KJ/mol

$A$  : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou le facteur de fréquence

$R$  : constante des gaz parfait

$T$  : la température absolue (K)

#### IV- Loi de vitesse en fonction des pressions partielles

La vitesse peut aussi être exprimée en fonction des pressions partielles



$$v = -\frac{dP_A}{dt} = a k (P_A)^\alpha$$

a) Réaction d'ordre nul :  $\alpha = 0$

$$\frac{dP_A}{dt} = -a k (P_A)^0 \Rightarrow \frac{dP_A}{dt} = -a k$$

$$dP_A = -a k dt \Rightarrow \int_{(P_A)_0}^{(P_A)_t} (P_A) = -a k \int_0^t dt \Rightarrow (P_A)_t = (P_A)_0 - a k t \Rightarrow k = \frac{(P_A)_0 - (P_A)_t}{a t}$$

$k$  en pression. Temp  $s^{-1}$

b) Réaction d'ordre 1 :  $\alpha = 1$

$$v = -\frac{d(P_A)}{dt} = a k (P_A) \Rightarrow \frac{d(P_A)}{P_A} = -a k dt \Rightarrow \ln \frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -a k t$$

$$k = \frac{\ln(P_A)_0 - \ln(P_A)_t}{a t} \Rightarrow k = \frac{1}{a t} \ln \frac{(P_A)_0}{(P_A)_t} \quad k \text{ en temps}^{-1}$$

c) Réaction d'ordre 2 :  $\alpha = 2$

$$v = -\frac{d(P_A)}{dt} = a k (P_A)^2 \Rightarrow \frac{d(P_A)}{(P_A)^2} = -a k dt$$

$$\frac{1}{(P_A)_t} - \frac{1}{(P_A)_0} = a k t \Rightarrow \frac{1}{(P_A)_t} = \frac{1}{(P_A)_0} + a k t$$

$k$  : pression<sup>-1</sup>. temps<sup>-1</sup> (bar<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

### V- Détermination l'ordre de la réaction

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :

- On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps ; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro**.

- Si c'est une courbe on trace le graphique du logarithme de la concentration du réactif en fonction du temps ; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1**.

- Si ce n'est pas une droite on trace le graphique  $\frac{1}{[A]_t}$  en fonction du temps ; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 2**.

Tableau récapitulatif

ordre	Loi de vitesse	loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	K	unité de k	Demi vie
0	$V = k$	$[A]_t = [A]_0 - a k t$	$[A] = f(t)$	- pente	Mol/L.S	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k}$
1	$V = [A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = - a k t$	$\ln[A] = f(t)$	- pente	S <sup>-1</sup>	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a k}$
2	$V = [A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$	pente	L/Mol.S	$t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$

### VI- Dégénérescence de l'ordre d'une réaction



$$v = k[A]_t^\alpha [B]_t^\beta$$

Si  $[B]_0 \gg [A]_0$  : (le réactif B est en grand excès par rapport à A)

$$\Rightarrow [B]_t = [B]_0 = \text{constante}$$

$$v = k[B]_0^\beta [A]_t^\alpha \quad k = \text{cte de vitesse (réelle)}$$

$$\Rightarrow v = k'[A]_t^\alpha \quad k' = \text{constante de vitesse apparente} = k[B]_0^\beta$$

La constante de vitesse réelle  $k$  dépend uniquement de  $T$ .

La constante de vitesse apparente  $k'$  dépend de la concentration initiale de  $B$ .

La réaction apparaît comme étant d'ordre  $\alpha$  alors qu'elle est en réalité d'ordre  $\alpha + \beta$

### **On dit alors qu'il y a Dégénérescence de l'ordre**

$\alpha$  est appelé ordre apparent

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.

## **VII- Notion de mécanisme réactionnel**

Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits.

Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision. D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

### **VII- 1- Définitions et types de réaction:**

#### **VII- 1-1- Réaction homogène :**

Une réaction chimique est dite homogène si:

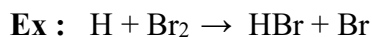
- Toutes les substances mises en jeu se présentent sous un même état physique (solide, liquide ou gazeux).
- Le mélange réactionnel n'est constitué que d'une seule phase homogène.
- Les parois du récipient (ou du réacteur) n'interviennent pas dans la réaction.

#### **VII- 1- 2- Réaction élémentaire :**

Une réaction qui se déroule en une étape unique porte le nom de réaction élémentaire.

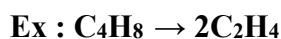
Elles peuvent être classées en :

- Réactions élémentaires monomoléculaires : de type  $A \rightarrow \text{Produits}$  ;
- Réactions élémentaires bimoléculaires : de type  $2A \rightarrow \text{Produits}$  ou  $A+B \rightarrow \text{Produits}$  ;
- Réactions élémentaires trimoléculaires : de type  $2A+B \rightarrow \text{Produits}$  ou  $A+B+C \rightarrow \text{Produits}$ .

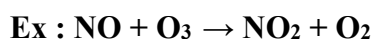


Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stœchiométriques (règle de Van't Hoff), ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.

Une réaction qui implique une seule entité moléculaire est dite unimoléculaire.



Une réaction qui implique deux entités moléculaire est dite bimoléculaire.



Une réaction qui implique trois entités moléculaire est dite trimoléculaire.

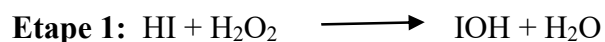
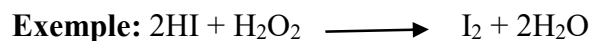
### **VII- 1- 3- Réaction non élémentaire :**

Une réaction qui se déroule en plusieurs étapes et qui représente la somme de ces étapes porte le nom de réaction non élémentaire.

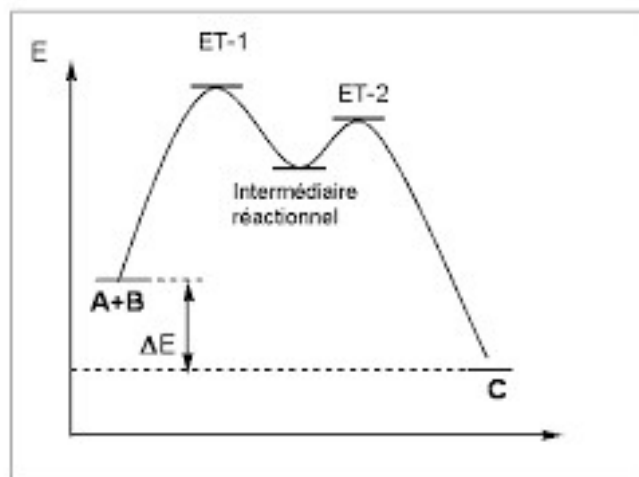
### **VII- 1- 4- Réactions complexes :**

Ce sont des réactions composées de plusieurs réactions élémentaires s'effectuant successivement ou simultanément.





IOH est un intermédiaire réactionnel, il n'apparaît pas dans l bilan global de la réaction il disparaît une fois la réaction terminée.



Progression d'une réaction complexe.

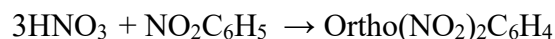
## VII- 2- Type de réactions complexes :

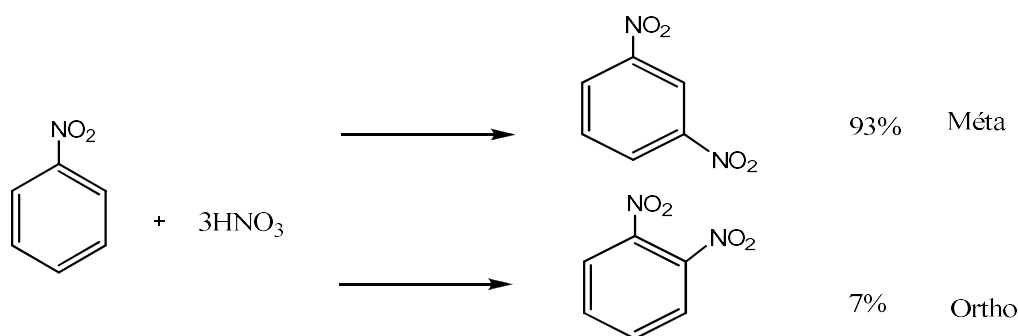
On distingue quatre classes des réactions complexes :

### VII- 2- 1- Réactions compétitives (Réactions parallèles)

Elles sont constituées de réactif commun c-à-d deux réaction ayant les mêmes réactifs mais formant des produits différents :  $A \rightarrow B$

et  $A \rightarrow C$

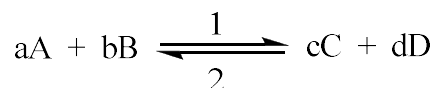




**VII- 2-2- Réactions réversibles ou inverses :**

Survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs.

Soit une réaction :



Disparition des réactifs ; sens 1:  $v_1 = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k_1[A]^a[B]^b$

Formation des produits ; sens 2:  $v_2 = \frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt} = k_2[C]^c[D]^d$

À l'équilibre cinétique  $v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

Sachant que l'équilibre thermodynamique dans le cas de cette réaction exprimée par la loi de l'action de masse est :

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

k constante d'équilibre thermodynamique d'où  $k = \frac{k_1}{k_2}$  c'est l'expression cinétique de la constante d'équilibre thermodynamique valable que si les ordres partiels des réactions directe et inverse sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction.

**VII- 2-3- Réactions successives ou consécutives :**

On entend par réactions successives (ou consécutives) des réactions dont les produits de la première sont les réactifs de la seconde ; les produits de la seconde peuvent à leur tour être les réactifs d'une troisième (sans être jamais régénérés) et ainsi de suite.

Une telle suite de réaction met en jeu des molécules appelées **intermédiaires réactionnel**.

### VII- 2- 4- Réactions en chaines :

Une réaction dans laquelle une espèce réactive intermédiaire, souvent un radical libre, catalyse une série d'étapes rapides qui effectuent la réaction globale.

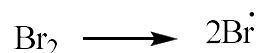
Les étapes d'une réaction en chaines :

- **L'amorçage** (ou **initiation**): formation des molécules instables qui servent comme porteurs de chaîne, tels les radicaux libres ou les ions réactifs ;
- **Propagation** : une série d'étapes où le radical (ou autre porteur de chaîne) déclenche la transformation des réactifs en produits avec régénération du radical ;
- **Terminaison** (ou **rupture**) **de la chaîne** : il s'agit de destruction des **porteurs** de chaîne.

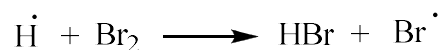
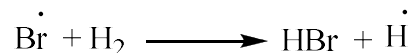
**Exemple :**



**Initiation** : chaque Br est un radical libre

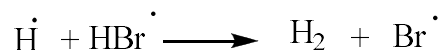


**Propagation** : série de deux étapes :



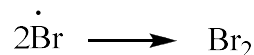
La somme de ces deux étapes correspond à la réaction globale  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ , avec catalyse par  $\text{Br}^\cdot$  qui déclenche la 1<sup>er</sup> étape;

**Ralentissement :**



Étape spécifique à cet exemple, qui est l'inverse de la 1<sup>ère</sup> étape de propagation ;

**Terminaison :**

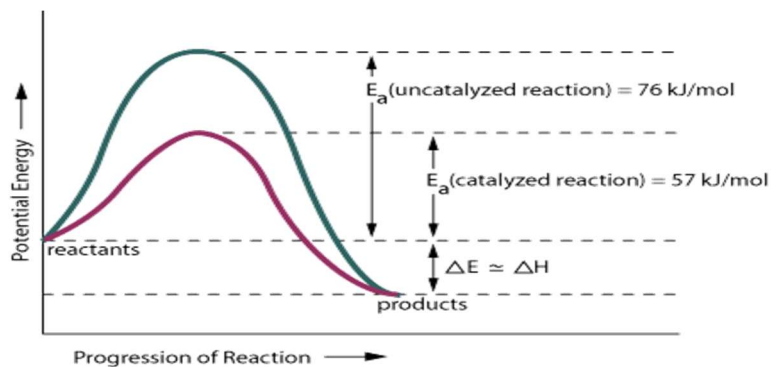


Recombinaison de deux radicaux, correspondant ici à l'inverse de l'initiation.

### VIII- Energie d'activation et catalyse

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans intervenir dans l'équation bilan ni modifier l'état d'équilibre et qu'on retrouve intégralement à la fin de la réaction. Certaines réactions ne peuvent pas avoir sans catalyseur.

L'énergie d'activation d'une réaction dont se trouve un catalyseur est plus basse que l'énergie d'activation d'une réaction non catalysée.



Progression d'une réaction catalysée et non catalysée.

### Remarque

Un corps qui ralentit une réaction est appelé **inhibiteur**.

### VIII- 1- Type de catalyseur

On classe en général les catalyseurs en trois grandes catégories :

- a- **Catalyseur homogène** : lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase (liquide ou gazeuse) la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système (vitesse augmente  $\Rightarrow$  concentration augmente).
- b- **Catalyseur hétérogène** : lorsque le catalyseur appartient à une autre phase que celle des réactifs, la réaction se déroule à l'interface entre le catalyseur et la phase qui contient les réactifs (vitesse augmente  $\Rightarrow$  Interface augmente).
- c- **Catalyseur enzymatique** : le catalyseur est une protéine appelée enzyme. La quasi-totalité des réactions chimiques qui se déroulent dans les êtres vivants sont catalysées par des protéines qui possèdent une activité catalytique.

Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment.

# ***EXERCICES ET SOLUTIONS***

---

## Série N°1

### Exercice 1

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée :

1. en L. atm/mol. K
2. en J/ mol. K
3. en L. mmHg/mol. K
4. en cal/ mol.K

### Exercice 2

Une seringue contient  $18 \text{ cm}^3$  d'air à la pression normale.

- On bouche l'extrémité de la seringue et on pousse le piston de façon à réduire le volume gazeux à  $6,0 \text{ cm}^3$ .
- On suppose que la température reste constante.
- Quelle est alors en pascal, la pression du gaz dans la seringue ?

### Exercice 3

Une masse donnée d'un gaz est considérée dans 3 états successifs :

État 1 caractérisé par  $P_1, V_1, T_1$ .

État 2 caractérisé par  $P_2, V_2, T_2$ .

État 3 caractérisé par  $P_3, V_3, T_3$ .

On donne :  $P_1 = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_1 = 2,0 \text{ L}$  et  $T_1 = 300 \text{ K}$ .

a) Le passage de l'état 1 à l'état 2 s'effectue à pression constante par une élévation de température de 20 K. Déterminer  $P_2, V_2, T_2$ .

b) Le passage de l'état 2 à l'état 3 s'effectue à température constante par une augmentation de pression de  $1,0 \times 10^4 \text{ Pa}$ . Déterminer  $P_3, V_3, T_3$ .

---

#### Exercice 4

Une ensileuse fonctionne selon un cycle **ABCA** décrit comme suit :

**1** - Le gaz parfait est amené de l'état **A** ( $P_A, V_A, T_A$ ) à l'état **B** ( $P_B, V_B, T_B$ ) par une transformation à volume constant. Sachant que  $P_B = 2 P_A$ , calculer  $T_B$  en fonction de  $T_A$  ?

**2** - Le gaz subit ensuite une détente isotherme qui l'amène à un état **C** ( $P_C, V_C, T_C$ ) de telle sorte que  $P_C = P_A$ . Calculer  $V_C$  en fonction de  $V_A$  ?

**3** - Le gaz revient alors à son état initial **A** par une transformation à pression constante.

**a** - Faire un schéma du cycle **ABCA** dans le diagramme de **CLAPEYRON**.

**b** - Calculer le travail total **W** échangé par le gaz pendant le cycle **ABCA** avec le milieu extérieur. Exprimer ce travail en fonction des variables  $P_A$  et  $V_A$ .

#### Exercice 5

Une mole de  $N_2(g)$ , considérée comme un gaz parfait est portée de  $20^\circ C$  à  $100^\circ C$ .

**1-** Calculer la quantité de chaleur  $Q$  reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :

a) lorsque la transformation est isochore

b) lorsque la transformation est isobare

On donne  $C_p(N_2, g) = 33 \text{ J. mol}^{-1} .K^{-1}$  et  $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} .K^{-1}$

#### Exercice 6

Trois récipients contiennent respectivement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans les conditions suivantes :

- $H_2$  : 2,25 L ; 250 mmHg ;  $20^\circ C$
- $O_2$  : 5,50 L ; 250 mmHg ;  $20^\circ C$
- $N_2$  : 1,40 L ; 760 mmHg ;  $0^\circ C$

1. Calculer la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.

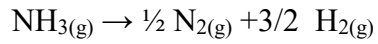
2. On mélange ces gaz dans le même récipient de volume 18,5 L à la température de  $0^\circ C$  ; on suppose le mélange idéal. Calculer pour chaque gaz sa fraction massique, sa fraction molaire et sa pression partielle.

On donne les masses molaires atomiques:  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ .

---

### Exercice 7

En phase gazeuse, l'ammoniac subit une décomposition thermique pour donner de l'azote et de l'hydrogène selon la réaction :



- 1) Sachant qu'à 325°C l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac est égale à  $-52,70 \text{ KJ/mol}$ , calculer pour cette réaction et à 325°C :
  - La variation d'enthalpie
  - La variation d'énergie interne standard

---

## Série N°2

### Exercice 1 :

Un échantillon de méthane (considéré comme un gaz parfait) de 4,5g occupe un volume de 12,7 L à 310K

- 1- Calculer le travail effectué lorsqu'il y a expansion isotherme face à une pression externe de 200 mm Hg augmentant le volume de 3,3L.
- 2- Calculer le travail qui serait réalisé en cas d'expansion isotherme réversible.
- 3- Déterminer, pour chaque transformation, la chaleur mise en jeu. Est-elle cédée ou reçue ?

### Exercice 2 :

Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur au cours de la compression isotherme de 56g d'azote depuis la pression  $P_1=1\text{atm}$  jusqu'à  $P_2=20\text{atm}$  à la température de  $25^\circ\text{C}$  dans les deux cas suivants :

- A- Compression effectuée de manière réversible.
- B- Compression effectuée de manière irréversible.
- C- Comparer les résultats obtenus.

On donne  $R= 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

$\text{N}(14\text{g})$  se comporte comme un gaz parfait.

### Exercice 3 :

A  $25^\circ\text{C}$  pour la réaction  $\text{Pb} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}$   $\Delta H = -53 \text{ Kcal}$

Calculer la variation d'enthalpie accompagnant la même réaction à la température de  $150^\circ\text{C}$ .

Les chaleurs spécifiques moyennes sont :

	Pb	O <sub>2</sub>	PbO
C (cal.deg <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,032	0,22	0,052

On donne les masses molaires :  $\text{Pb} = 207,2$  ;  $\text{O} = 16$

---

#### Exercice 4 : (Devoir)

Quand on chauffe 3 moles de gaz  $O_2$  à la pression constante de 3,25 atm, sa température s'élève de 260K à 285K. Sachant que la capacité thermique molaire de  $O_2$  (g) à pression constante est  $29,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , calculer  $Q$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta U$  pour cette transformation.

#### Exercice 5 :

On considère une mole de gaz parfait diatomique initialement dans l'état 0 ( $P_0 = 1 \text{ atm}$ ;  $T_0 = 273 \text{ K}$ ;  $V_0$ ). On amène ce gaz dans l'état 1 ( $P_1 = 10 \text{ atm}$ ;  $T_1$ ;  $V_1$ ) de deux manières différentes :

**a** / par compression adiabatique réversible,

**b** / par compression isotherme réversible jusqu'à la pression  $P_1 = 10 \text{ atm}$  puis échauffement à pression constante jusqu'à la température  $T_1$ .

1) Représenter les évolutions a et b sur un diagramme de Clapeyron.

2) Calculer les travaux  $W_a$ ,  $W_b$  et les quantités de chaleur  $Q_a$ ,  $Q_b$  au cours de chacune des évolutions. Conclusions.

#### Exercice 6 :

Une mole de gaz parfait diatomique ( $\gamma = 7/5$ ) subit la transformation cyclique constituée des étapes suivantes :

- A partir des conditions normales  $P_0 = 1 \text{ bar}$ , et  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ , un échauffement isobare fait tripler son volume, sa température atteint alors  $T_1$  ;
- Une compression isotherme lui fait retrouver son volume initial, sa pression est alors  $P_1$  ;
- Un refroidissement isochore le ramène à l'état initial.

1. Représenter le cycle suivi dans le diagramme de Clapeyron.

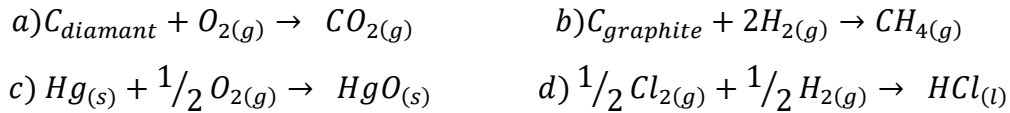
2. Calculer pour chaque étape,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$ .

3. Calculer  $W_{\text{total}}$ ,  $Q_{\text{total}}$  sur le cycle complet ainsi que  $\Delta U_{\text{total}}$  et  $\Delta H_{\text{total}}$ .

### Série N°3

#### Exercice 1 :

1- Parmi les réactions suivantes, quelles sont celles qui correspondent à des réactions de formation aux conditions standards ? Justifier :



2- Ecrire les réactions de formation correspondantes aux  $\Delta H_f^\circ$  des composés :



#### Exercice 2 :

1. Calculer  $\Delta H_R^\circ$  et  $\Delta U_R^\circ$  de la réaction suivante à 25°C :  $2HCl_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} + Cl_{2(g)}$

On donne :  $\Delta H_{f,298K}^\circ (HCl_{(g)}) = -92,30 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{f,298K}^\circ (H_2O_{(l)}) = -285,84 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

2. Calculer  $\Delta H_R^\circ$  de synthèse du méthanol selon :  $2H_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CH_3OH_{(l)}$

On donne les  $\Delta H_{\text{combustion}}^\circ$  en  $\text{KJ.mol}^{-1}$  de :  $C_{(s,gr)}$  pour donner  $CO$   $\Delta H_{C,C_s}^\circ = -110,53$

$CO_{(g)}$  pour donner  $CO_2$   $\Delta H_{C,CO_g}^\circ = -284,20$   $H_{2(g)}$  pour donner  $H_2O_{(l)}$   $\Delta H_{C,H_2_g}^\circ = -285,83$

$CH_3OH_{(l)}$  pour donner  $CO_{2(g)}$  et  $H_2O_{(l)}$   $\Delta H_{C,CH_3OH_l}^\circ = -726,00$

En déduire  $\Delta H_{f,CH_3OH_l}^\circ$  et  $\Delta H_{\text{vap},CH_3OH_l}^\circ$  à la température considérée.  $\Delta H_{f,CH_3OH_g}^\circ = -200,66$

#### Exercice 3 :

La combustion dans une bombe calorimétrique, à volume constant, de 3,762g d'acide benzoïque : ( $C_6H_5CO_2H_{(s)}$ ) dégage 99,44 KJ à 298K.  $M(C_6H_5CO_2H) = 122, \text{ g.mol}^{-1}$

1- Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion

2- Calculer l'énergie interne molaire  $\Delta U_C^\circ$  et l'enthalpie molaire  $\Delta H_C^\circ$  de combustion de  $C_6H_5CO_2H$ .

3- Calculer l'enthalpie de formation  $\Delta H_f^\circ$  de  $C_6H_5CO_2H$ .

On donne:  $\Delta H_f^\circ H_2O_{(l)} = -285,84 \text{ KJ.mol}^{-1}$   $\Delta H_f^\circ CO_{2(g)} = -393,51 \text{ KJ.mol}^{-1}$

---

**Exercice 4 :**

Calculer l'énergie de liaison H-I à partir de la réaction en phase gazeuse :



On donne : énergie de liaison(KJ.mol<sup>-1</sup>) : E<sub>C-C</sub>= -345, E<sub>C=C</sub>= -615, E<sub>C-I</sub>= -230, E<sub>C-H</sub>= -415,

**Exercice 5 :**

Le CaF<sub>2</sub> est un solide cristalin ionique, quelle est la valeur de son énergie réticulaire.

Données :  $\Delta H_{sub}^{\circ} Ca_s = 193 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f^{\circ} CaF_{2,s} = 1220 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $E_{F-F} = -158 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Energie de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> ionisation de Ca  $EI_1 = 950 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $EI_2 = 1140 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Affinité électronique du fluor :  $AE = 328 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

---

## Série N°4

### Exercice 1 :

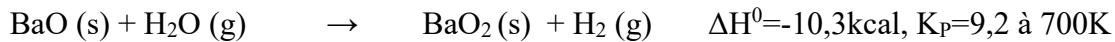
Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p(\text{I}_2, \text{solide}) = 13,0 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, C_p(\text{I}_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$C_p(\text{I}_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta H^\circ_{(\text{vap}, 475\text{K})} = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}, \Delta H^\circ_{(\text{fus}, 387\text{K})} = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

### Exercice 2 :

On considère la réaction suivante :



- 1- Donner l'expression de  $K_p$ .
- 2- Calculer  $K_p$  et  $K_c$  à 530K.
- 3- Calculer  $\Delta G^\circ_{530\text{K}}$  de cet l'équilibre.
- 4- Calculer  $\Delta S^\circ$ , en admettant que  $\Delta H^0$  est constante entre 530K et 700K.

### Exercice 3 :

Une machine thermique fonctionne suivant un cycle Otto (ABCD) et utilise une mole d'un gaz parfait de chaleurs molaire  $C_v = \frac{5}{2}R$  ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

- 1- Calculer  $Q$ ,  $W$ , et  $\Delta S$  pour les quatre étapes du cycle.
- 2- Calculer le rendement thermique de la machine.

On donne  $T_A = 333\text{K}$ ,  $P_A = 1\text{atm}$ ,  $P_B = 15\text{atm}$ ,  $T_C = 2443\text{K}$ .

---

## Série N°5

### Exercice 1

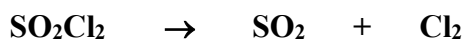
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est décomposé par la chaleur à 50°C suivant une réaction du premier ordre



La constante de la vitesse de réaction  $k = 3 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ , au bout de combien de temps la moitié de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>initial a-t-elle été décomposée ?

### Exercice 2

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à 320°C suivant la réaction :



On désire étudier la cinétique de cette réaction. Pour cela on introduit du chlorure de sulfuryle dans une enceinte vide à l'origine, et dont le volume et la température (320°C) restent constants tout au long de l'expérience.

A des instants déterminés, une sonde mesure la pression à l'intérieur de l'enceinte :

t(s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450
P(bar)	0,519	0,578	0,628	0,671	0,711	0,746	0,777	0,800	0,830	0,850

On demande de déterminer :

- 1) L'ordre de la réaction par une méthode graphique.
- 2) La constante de vitesse et le temps de demi- réaction.

### Exercice 3

La vitesse d'une réaction est multipliée par deux quand la température à laquelle elle est effectuée passe de 350 K à 360 K.

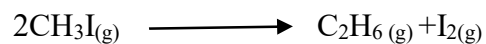
Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

$$R = 8.32 \text{J/K.mol}$$

---

### Exercice 4 (Devoir)

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition de l'iodure de méthyle,  $\text{CH}_3\text{I}$ , dont l'équation chimique s'écrit :



Pour cela, on a suivi à  $25^\circ\text{C}$ , la concentration de  $\text{CH}_3\text{I}$  en fonction du temps. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-après :

<b>t, min</b>	0	30	60	100	150
<b><math>[\text{CH}_3\text{I}]</math>, M</b>	0,10	$7,75 \cdot 10^{-2}$	$6,00 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$

A partir de ces résultats,

- Montrer, par calcul, que la cinétique de la réaction est de 1<sup>er</sup> ordre.
- Quelle est la valeur de la constante de vitesse,  $k$  ?
- Calculer le temps de demi-vie.

---

# *Solutions*

---

## Solution de la série N°1

### Exercice 01 :

D'après la loi des gaz parfaits, dans les conditions normales de pression et de température ( $P = 1 \text{ atm}$  ;  $T = 273 \text{ K}$ ), une mole de gaz parfait occupe un volume de  $22,4 \text{ l}$ .

$$P V = n R T \Rightarrow R = \frac{P V}{n T}$$

$$1- R = \frac{P V}{n T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$2- 1 \text{ Joule} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} ; 1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$3- 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{760 \text{ mmHg} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 62,36 \frac{\text{l} \cdot \text{mmHg}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$4- 1 \text{ Cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$R = \frac{8,31}{4,18} = 1,99 \frac{\text{Cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \approx 2 \frac{\text{Cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

### Exercice 02 :

#### Etat 01

Transformation à  $T = \text{cte}$

#### Etat 02

$$P_1 = 1013 \text{ hPa}$$

$$P_2 = ?$$

$$P_1 V_1 = n R T_1$$

$$P_2 V_2 = n R T_2$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow T_1 = T_2 \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2}$$

$$P_2 = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 18}{6} = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

### Exercice 03 :

a- Le passage se fait à pression constante  $P_1 = P_2 = 10^5 \text{ Pa}$ .

La température augmente de 20K ;  $T_2 = T_1 + 20 = 320 \text{ K}$ .

$$P V = n R T$$

$$P_1 V_1 = n R T_1$$

$$P_2 V_2 = n R T_2$$

$$P_1 = P_2 \Rightarrow P_1 V_2 = n R T_2$$

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = n R T_1 \\ P_2 V_2 = n R T_2 \\ P_1 = P_2 \Rightarrow P_1 V_2 = n R T_2 \end{array} \right\} \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{320 \cdot 2}{300} = 2,1 \text{ L}$$

b- Le passage de l'état 2 à l'état 3 s'effectue à température constante ( $T = \text{cte}$ ) et une augmentation de pression de  $10^4 \text{ Pa}$ .

$$T_3 = T_2 = 320 \text{ K}$$

$$P_3 = P_2 + 10^4 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_3 V_3 = P_2 V_2$$

$$\Rightarrow V_3 = \frac{P_2 \cdot V_2}{P_3} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 2,1}{1,1 \cdot 10^5} = 1,9 \text{ L}$$

### Exercice 04 :

1- D'après la loi des gaz parfaits on a :

$$P V = n R T \Rightarrow n R = \frac{P_B \cdot V_B}{T_B} = \frac{P_A \cdot V_A}{T_A}$$

$$\text{On a : } P_B = 2P_A \quad \text{et} \quad V_B = V_A$$

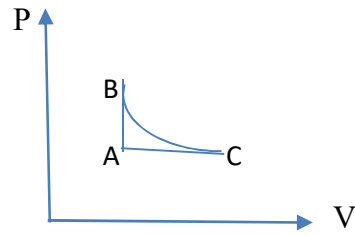
$$\text{D'où : } 2 \frac{P_A \cdot V_A}{T_B} = \frac{P_A \cdot V_A}{T_A} \Rightarrow T_B = 2 T_A$$

2- De B à C, le gaz a subi une transformation isotherme on écrit :

$$n R = \frac{P_C \cdot V_C}{T_C} = \frac{P_B \cdot V_B}{T_B} \quad \text{ou} \quad P_C = P_A = \frac{P_B}{2} \quad \text{et} \quad T_C = T_B$$

$$\text{Donc : } \frac{P_B \cdot V_B}{T_B} = \frac{P_B \cdot V_C}{2 T_B} \Rightarrow V_C = 2 V_B = 2 V_A$$

3- a-



b- Soit  $W$  le travail fourni au gaz parfait pendant le cycle :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$$

Avec :

- $W_{AB} = 0$  transformation isochore ;
- $W_{BC} = - \int_B^C P dV = -n R T_B \int_B^C \frac{dV}{V} = - P_B V_B \ln \frac{V_C}{V_B} = -2 P_A V_A \ln 2$

Transformation isotherme

- $W_{CA} = - P_A (V_A - V_C) = P_A V_A$  Transformation isobare

$$\text{Donc } W = P_A V_A (1 - 2 \ln 2)$$

$$W = - 0,4 P_A V_A$$

Le travail est négatif ( $W < 0$ ) c'est donc le gaz qui fournit du travail au milieu extérieur.

Le cycle  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  est moteur.

### Exercice 05 :

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore ( $V = \text{cte}$ ).

$$C_p - C_v = R \quad \Rightarrow \quad C_v = C_p - R$$

$$C_v = 33 - 8,31 = 24,69 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT = n C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_v [T_2 - T_1]$$

$$Q_v = 1 * 24,69 (373 - 293)$$

---

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

2. La transformation isobare ( $P = \text{cte}$ )

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_p [T_2 - T_1]$$

$$Q_p = 1 * 33 (373 - 293)$$

$$Q_p = 2640 \text{ J}$$

**Exercice 06 :**

1.  $P V = n R T \Rightarrow n = \frac{P V}{R T}$

On a :  $m = n \cdot M$                       donc  $m = \frac{P V M}{R T}$

$P$  (atm) ;  $V$  (l) ;  $T$  (K) ; et  $R = 0,082 \text{ atm.l/mol.K}$

$$m(\text{H}_2) = \frac{\left(\frac{250}{760}\right) \cdot 2,25 \cdot 2}{0,082 \cdot 293} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{\left(\frac{250}{760}\right) \cdot 5,5 \cdot 32}{0,082 \cdot 293} = 2,4 \text{ g}$$

$$m(\text{N}_2) = \frac{\left(\frac{760}{760}\right) \cdot 1,40 \cdot 28}{0,082 \cdot 273} = 1,7 \text{ g}$$

2. Fraction massique :  $Y_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$                       ( $\sum m_i = 4,162 \text{ g}$ )

$\text{H}_2 = 1,5 \%$                        $\text{O}_2 = 57 \%$                        $\text{N}_2 = 40 \%$

• Fraction molaire :  $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$                       ( $n = \frac{m}{M}$ )

$\text{H}_2 = 18 \%$                        $\text{O}_2 = 44 \%$                        $\text{N}_2 = 36 \%$

• Pression partielle :  $P_i = X_i \cdot P_t$

$$P_t V_t = n_t R T_t \Rightarrow P_t = \frac{n_t R T_t}{V_t} = 0,194 \text{ atm}$$

---

$$P_{\text{H}_2} = 0,194 (0,18) = 0,035 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0,194 (0,44) = 0,085 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 0,194 (0,36) = 0,07 \text{ atm}$$

**Exercice 07:**



$$\text{La loi de Hess } \Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f \text{ produits}}^\circ - \sum \Delta H_{f \text{ réactifs}}^\circ$$

Dans la réaction de décomposition de l'ammoniac, les produits sont  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  leurs enthalpies standards de formation est nulle.

$$\Delta H_r^\circ = - \sum \Delta H_{f \text{ NH}_3}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 52,70 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - \Delta n R T$$

$$\Delta n = \sum \text{nbr de mole gazeuse des produits} - \sum \text{nbr de mole gazeuse des réactifs}$$

$$\Delta n = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} - 1 = 2 - 1 = 1$$

$$\Delta U_r^\circ = 52,70 - 8,32 \cdot 10^{-3} (325 + 273)$$

$$\Delta U_r^\circ = 47,72 \text{ KJ/mol}$$

---

## Solution de la série N°2

### Exercice 1 :

- 1- Cette expansion s'effectue face à une pression extérieure constante égale à 200 mmHg. Nous pouvons considérer que cette transformation est irréversible.

$$P_{ext} = P = cste \quad P = \frac{200}{760} = 0,263 atm = 2,67 \cdot 10^4 Pa \quad \Delta V = V_f - V_i = 3,3L$$

$$\delta W = -P_{ext} dV \Rightarrow W_{irrév} = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = P \Delta V = -2,67 \cdot 10^4 \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} = -88 \text{ Joules}$$

- 2- La transformation est réversible : le système passe par une suite continue d'états d'équilibres. La transformation est lente la pression va donc varier lentement jusqu'à la variation de volume final : 3,3. A chaque instant :  $P_{ext} = P_{syst} = \frac{nRT}{V}$

$$V_f = \Delta V + V_i = 3,3 + 12,7 = 16L$$

$$\delta W = -P_{syst} dV \Rightarrow W_{rév} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -167 \text{ Joules}$$

Au cours d'une expansion :  $|W_{rév}| > |W_{irrév}|$

- 3- Les deux transformations (rév et irrév) sont isothermes :

$$\Delta U = nC\Delta T = 0 \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de joules})$$

D'après le premier principe :  $\Delta U = W + Q \quad \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$

Pour la transformation irréversible :  $Q = -W_{irrév} = 88 \text{ Joules}$

Pour la transformation réversible :  $Q = -W_{rév} = 167 \text{ Joules}$

Dans les deux cas l'énergie calorifique est positive donc reçue par le gaz.

### Exercice 2 :

a- Compression réversible : Le système reste en équilibre avec le milieu extérieur .Atout instant on a :  $P = \frac{nRT}{V}$

Le travail échangé avec le milieu extérieur est :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT dV/V$

Puisque le processus est isotherme, on a  $W = - n RT \int_{V_1}^{V_2} dV/V$

$$W = - n RT \text{Log} \frac{V_2}{V_1} = - n RT \text{Log} \frac{P_1}{P_2}$$

A.N. :  $n=2$  (Une mole d'azote pèse 28g, on comprime donc  $56 / 28 = 2$  moles)

$$W_{rev} = -2 \times 8,32 \times 298 \cdot \text{Log} \frac{1}{20} = + 14854 \text{ J} = 14,854 \text{ KJ}$$

b- Compression irréversible : La pression est préalablement équilibrée à 1atm ( $P_1$ ), on augmente brusquement la pression extérieure jusqu'à 20 atm ( $P_2$ )

$$P_2 = P_{\text{ext}} = 20 \text{ atm}$$

$$W = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = -\frac{nRT}{V_2} (V_2 - V_1)$$

$$W = -nRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$$

A.N. :  $W_{\text{irr}} = 2 \times 8,32 \times 298 \left(\frac{20}{1} - 1\right) = 94215 \text{ J} = 94,215 \text{ KJ}$

On remarque ainsi par le calcul que le travail reçu par le système lors d'une transformation de manière irréversible est toujours supérieure à celui reçu lorsque cette même transformation est effectuée de manière réversible.

$$W_{\text{irr}} > W_{\text{r}} \text{év}$$

### Exercice 3 :

En appliquant la loi de Kirchoff

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{150^\circ} = \Delta H_{25^\circ} + \int_{50^\circ}^{150^\circ} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{150^\circ} = -53 + \left(0.052 * 223.3 - \left(\frac{1}{2} * 0.22 * 32\right) - 0.032 * 207.3\right) 10^{-3} (150 - 25)$$

$$\Delta H_{150^\circ} = -52.82 \text{ Kcal}$$

### Exercice 5 :

Compression adiabatique : l'énergie thermique échangée entre le système et le milieu extérieur est nulle  $Q_a=0$

D'après le premier principe :  $\Delta U = W + Q \quad \Delta U = W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$

D'après la loi de Laplace :  $PV^\gamma = cste \Rightarrow P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma = K$

$$W_a = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{K}{V^\gamma} dV = -K \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{K(V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma} - P_0 V_0^\gamma V_0^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

$$W_a = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma - 1}$$

La loi des gaz parfait :  $PV = nRT$ , le gaz est diatomique  $\Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

$$V_0 = \frac{nRT_0}{P_0} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{1} = 22,39L = 22,39 \cdot 10^{-3}m^3 \quad P_0 = 101,3 \cdot 10^3 Pa$$

$$P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow V_1 = \sqrt[\gamma]{\frac{P_0 V_0^\gamma}{P_1}} = 4,32L = 4,32 \cdot 10^{-3}m^3 \quad P_1 = 101,3 \cdot 10^4 Pa$$

$$W_a = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma - 1} = 5,27kJ$$

On peut calculer W aussi :  $W_a = \Delta U = nC_V \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T = 5,3kJ$

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad T_1 = T_0 \left( \frac{V_0}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 528K$$

Compression isotherme réversible :  $\Delta U = W + Q = 0 \quad W_1 = -Q_1$

$$W_1 = -nRT \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_0} = 5,23kJ$$

$$P_0 V_0 = P_1 V' \Rightarrow V' = \frac{P_0 V_0}{P_1} = 2,24L$$

$$Q_1 = -W_1 = -5,23kJ$$

Echauffement isobare :  $W_2 = -P \int_{V'}^{V_1} dV = -P_1 (V_1 - V') = -210,7J$

$$\Delta U = W_2 + Q_P$$

A pression constante :  $Q_P = \Delta H = nC_P \Delta T = nC_P (T_1 - T_0)$

$$Q_P = nC_P \Delta T = (T_1 - T_0) = \frac{7}{2} \cdot 8,31 (273 - 527) = -7,4 KJ$$

$$W_b = W_1 + W_2 = 5,02KJ$$

$$Q_b = Q_1 + Q_P = -12,6kJ$$

Conclusion :  $W_a \neq W_b$  et  $Q_a \neq Q_b$  le travail W et la quantité de chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état. Ils dépendent de chemin suivi.

### Exercice 6 :

- échauffement isobare 01: p=cte ,  $T_0= 273 K$ ,  $P_0=1bar$  ,  $V_1=3V_0$ ,  $n=1mole$

$$\Delta U_{01} = W_{01} + Q_{01} \quad W_{01} = -P \int_{V_0}^{V_1} dV = -P_0 (3V_0 - V_0) = -2P_0 V_0 = -2nRT_0$$

A.N :  $W_{01} = -2 \times 1 \times 8,32 \times 273 = -4,5 KJ$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow P_0 3V_0 = nRT_1 \text{ et } P_0 V_0 = nRT_0 \Rightarrow T_1 = 3T_0$$

$$Q_{01} = nC_p\Delta T = n\frac{\gamma R}{\gamma-1}(T_1 - T_0) = n\frac{\gamma R}{\gamma-1}(2T_0) = 15,9\text{kJ}$$

$$\text{à } P = \text{cste} \quad \Delta H_{01} = Q_{01} = 15,9\text{KJ}$$

$$\Delta U_{01} = nC_v\Delta T = n\frac{R}{\gamma-1}(T_1 - T_0) = n\frac{R}{\gamma-1}(2T_0) = 11,3\text{kJ}$$

- Compression isotherme 12 :  $T=\text{cste}$ ,  $V_2=V_0$

$$\Delta U_{12} = 0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12}$$

$$- W_{12} = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_0} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_0}{V_1} = -nR3T_0 \ln \frac{V_0}{3V_0}$$

$$- \text{A.N : } W_{12} = -nR3T_0 \ln 3 = 1 \times 8,32 \times 3 \times 273 \times 1,1 = 7,5\text{KJ}$$

$$Q_{12} = -W_{12} = -7,5\text{KJ} \quad \Delta H_{12} = 0$$

- Refroidissement isochore 20 :

$$- W_{20} = 0 \Rightarrow \Delta U_{20} = Q_{20} = nC_v\Delta T = n\frac{R}{\gamma-1}(T_0 - T_1) = n\frac{R}{\gamma-1}(-2T_0)$$

$$- \text{A.N : } \Delta U_{20} = Q_{20} = -n\frac{R}{\gamma-1}(2T_0) = -11,3\text{KJ}$$

$$\Delta H_{20} = nC_p\Delta T = n\frac{\gamma R}{\gamma-1}(T_0 - T_1) = -n\frac{\gamma R}{\gamma-1}(2T_0) = -15,9\text{KJ}$$

$$\text{Au cours du cycle : } W_{tot} = W_{01} + W_{12} + W_{20} = -4,5 + 7,5 + 0 = 3\text{KJ}$$

$$Q_{tot} = Q_{01} + Q_{12} + Q_{20} = 15,9 - 7,5 - 11,3 = -3\text{KJ}$$

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_{01} + \Delta H_{12} + \Delta H_{20} = 0\text{KJ (fonction d'état)}$$

$$\Delta U_{tot} = \Delta U_{01} + \Delta U_{12} + \Delta U_{20} = 0\text{KJ (fonction d'état)}$$

### Solution de la série N°3

#### Exercice 1 :

1 **Réaction de formation** : la réaction de formation d'un composé chimique est la réaction qui produit une mole de ce composé à partir de ses éléments pris dans leur **état standard de référence**.

**Etat standard de référence** : l'état standard de référence d'un élément chimique à la température T est le corps simple pur dans l'état physique le plus stable, à l'état standard ( $P^\circ = 1$  bar)

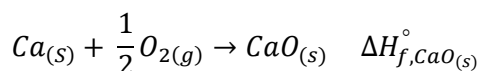
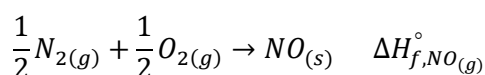
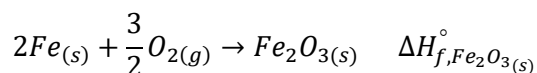
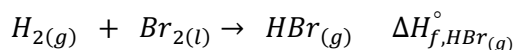
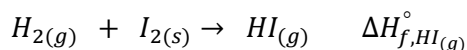
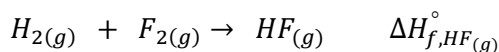
b et d sont des réactions de formations : par ce que les réactifs se trouvent dans leur état standard de référence.

a et c ne sont pas des réactions de formations : par ce que le carbone diamant et le mercure solide ne présente pas l'état de référence de C et Hg.

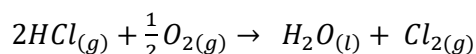
L'état standard de référence de C est l'état solide -graphite .

L'état standard de référence de Hg est l'état liquide .

3- Les réactions de formations : HF (g) , HI(g), HBr(g), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s), NO(g), CaO(s).



#### Exercice 2 :



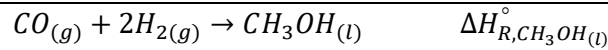
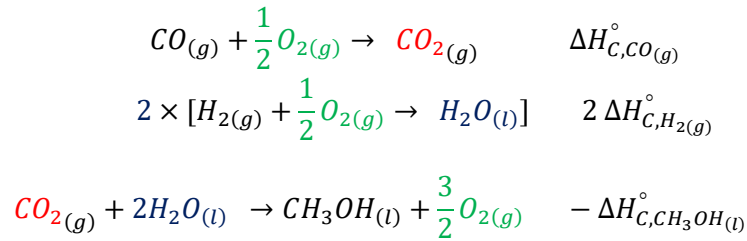
1- On applique la loi de Hess pour calculer  $\Delta_R H^0$  :

$$\Delta_R H_{298K}^0 = \sum \Delta_f H_{produits}^0 - \sum \Delta_f H_{réactifs}^0 = \Delta_f H_{H_2O}^0 - 2 \Delta_f H_{HCl}^0 = -101,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{R, 298K}^0 = \Delta H_{R, 298K}^0 - \Delta n RT = -97,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta n = \sum n_{produits} - \sum n_{réactifs} = 1 - 1,5 = -0,5$$

2- Pour calculer  $\Delta_R H^0$  correspondante à la synthèse du méthanol, on fait la combinaison des réactions de combustion suivantes :



$$\Delta H_{R,CH_3OH(l)}^\circ = \Delta H_{C,CO(g)}^\circ + 2 \Delta H_{C,H_2(g)}^\circ - \Delta H_{C,CH_3OH(l)}^\circ$$

$$\Delta H_{R,CH_3OH(l)}^\circ = -284,20 + 2 \times (-285,83) + 726,00 = -129,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

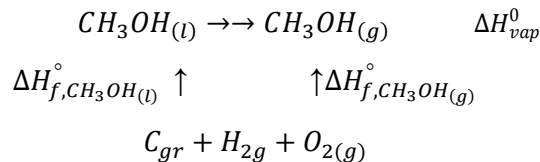
- Enthalpie de formation de  $CH_3OH$  liquide  $\Delta H_{f,CH_3OH(l)}^\circ$  :

L'application de loi de Hess à la réaction de synthèse du méthanol permet de calculer  $\Delta H_{f,CH_3OH(l)}^\circ$  :

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,T}^0 &= \sum \Delta_f H_{produits}^0 - \sum \Delta_f H_{réactifs}^0 = \Delta H_{f,CH_3OH(l)}^\circ - 2\Delta H_{f,H_2}^0 - \Delta H_{f,CO}^0 \\ \Delta H_{f,CH_3OH(l)}^\circ &= \Delta H_{R,T}^0 + \Delta H_{f,CO}^0 = -240,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Notons que  $\Delta H_{f,CO}^0 = \Delta H_{C,C_S}^0$

- Pour calculer l'enthalpie de vaporisation du méthanol, on écrit d'abord la réaction de changement d'état physique :



Ensuite on applique la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta H_{vap}^0 &= \Delta H_{f,CH_3OH(g)}^\circ - \Delta H_{f,CH_3OH(l)}^\circ \\ \Delta H_{f,CH_3OH(g)}^\circ &= \Delta H_{vap}^0 + \Delta H_{f,CH_3OH(l)}^\circ = 39,7342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

### Exercice 3 :

La réaction de combustion de l'acide benzoïque est :



L'équation bilan est la suivante :



La combustion de 3,762 g d'acide benzoïque, c'est-à-dire  $3,08 \cdot 10^{-2}$  mol, a dégagé 99,44 kJ : la réaction est exothermique et donc la chaleur dégagée est comptée négativement.

Par définition l'énergie thermique d'une réaction, à volume constant, est égale à la variation d'énergie interne  $\Delta$ .

L'énergie interne molaire de combustion de  $C_6H_5CO_2H_{(s)}$

$$\Delta U_C^\circ = \frac{Q_V}{n} = \frac{-99,44}{3,08 \cdot 10^{-2}} = -3228,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On connaît la relation entre énergie interne de réaction et enthalpie de réaction :

$$\Delta H_{C,298K}^0 = \Delta U_{C,298K}^0 + \Delta nRT = -3228,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta n = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}} = 7 - 7,5 = -0,5$$

3- L'enthalpie de formation de l'acide benzoïque gazeux : on applique la loi de Hess on obtient

$$\Delta H_{f,C_6H_5CO_2H_{(s)}}^0 = 3 \Delta H_{f,H_2O_{(l)}}^0 + 7 \Delta H_{f,CO_2}^0 - \Delta H_{C,298K}^0 = -383,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Exercice 4 :**



$$\Delta_R H_{298K}^0 = \sum \Delta_f H_{\text{produits}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{réactifs}}^0 =$$

$$\Delta_R H_{298}^\circ = \Delta H_{(H-I)} + \Delta H_{(C=C)} + 4 \Delta H_{(C-H)} - \Delta H_{(C-C)} - 5 \Delta H_{(C-H)} - \Delta H_{(C-I)}$$

$$\Delta H_{(H-I)} = \Delta_R H_{298}^\circ - \Delta H_{(C=C)} - 4 \Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(C-C)} + 5 \Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(C-I)}$$

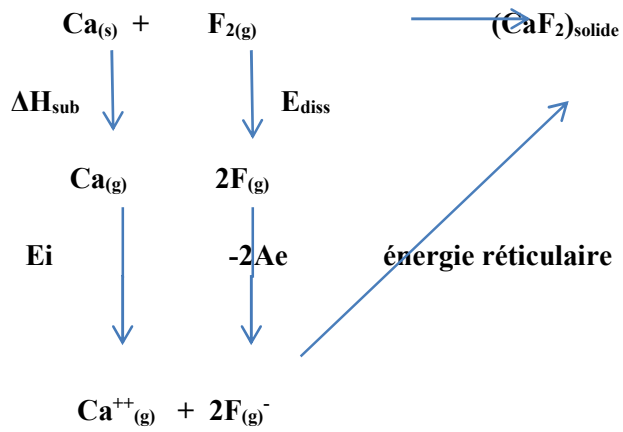
$$\Delta H_{(H-I)} = 70 + 615 + (4 \cdot 415) - 345 - (5 \cdot 415) - 230$$

$$\Delta H_{(H-I)} = -305 \text{ KJ/mol}$$

**Exercice 5:**



On peut alors établir le cycle suivant :  $\Delta H_f$



$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + E_{\text{i}} - 2A_{\text{e}} + E_{\text{diss}} + E_{\text{réticulaire}}$$

$$E_{\text{réticulaire}} = -\Delta H_f + \Delta H_{\text{sub}} + E_{\text{i}} - 2A_{\text{e}} + E_{\text{diss}}$$

## Solution de la série N°4

### Exercice 1 :

L'entropie d'échauffement d'iode solide est : à pression constante  $Q = \Delta H = \int nC_p dT$

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_{P(S)} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_{P(S)} \ln \frac{T_{fus}}{T_1} = 13,02 \ln \frac{387}{300} = 3,32 J \text{ cal. } K^{-1}$$

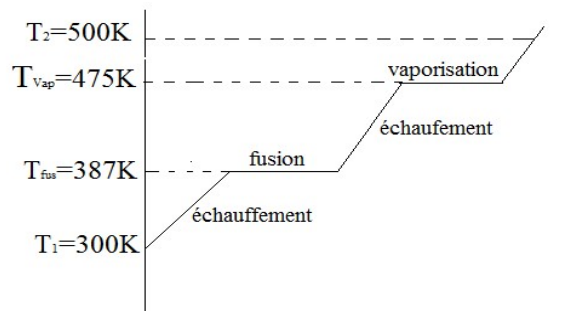
L'entropie de fusion est  $\Delta S_2$  : 
$$\Delta S_2 = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q_{fus}}{T_2} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{3,74 \cdot 10^3}{387} = 9,66 J$$

L'entropie de l'échauffement  $I_{2L}$  : 
$$\Delta S_3 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{nC_p dT}{T} = nC_{P(L)} \ln \frac{T_3}{T_2} = 3,99 \text{ Cal. } K^{-1}$$

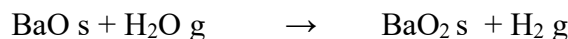
L'entropie de vaporisation de  $I_{2L}$  : 
$$\Delta S_4 = \frac{Q_{vap}}{T_3} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{6,1 \cdot 10^3}{475} = 12,84 \text{ cal. } K^{-1} .$$

L'entropie d'échauffement de  $I_{2g}$  : 
$$\Delta S_5 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_3}^{T_4} \frac{nC_p dT}{T} = nC_{P(g)} \ln \frac{T_4}{T_3} = 9 \ln \frac{500}{475} = 0,46 \text{ cal. } K^{-1}$$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = 30,3 \text{ cal. } K^{-1}$$



### Exercice 2:



$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

D'après la loi de Vant'Hoff :

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = - \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Supposant que  $\Delta H^0$  est constante dans l'intervalle de température ( $T_1$ - $T_2$ )

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_P = - \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{P(T_2)} - \ln K_{P(T_1)} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K_{P(T_2)} = \ln K_{P(T_1)} + \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$A. N: \ln K_{P(T_2)} = \ln K_{P(T_1)} + \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_{P(T_2)} = \ln 9,2 - \frac{10,3 \cdot 10^3}{2} \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{530} \right) = 5,47 \Rightarrow K_{P(T_2)} = 97,49$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n} = 97,49(2 \times 530)^0 = 97,49$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln K_P \text{ à l'équilibre } \Delta G_T = 0$$

$$\Delta G_{530K}^0 = -RT \ln K_P = -2 \times 530 \ln 97,5 = -4854,6 \text{ cal}$$

$$\Delta G_{530K}^0 < 0 \text{ la réaction est spontanée dans le sens directe}$$

$$\text{On a : } \Delta G_{530}^0 = \Delta H^0 - T \Delta S_{530}^0 \Rightarrow \Delta S_{530}^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G_T^0}{T} = \frac{-1030 + 4854,6}{530} = -10,27 \text{ cal} \cdot K^{-1}$$

### Exercice 3 :

- 1- Le cycle Otto (ou Cycle de Beau Rochas) est formé de deux segments d'isochore (BC et DA) le long desquels se produit un transfert de chaleur, raccordés par deux arcs d'adiabatiques (AB et CD).

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste} \quad T_A^\gamma P_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma P_B^{1-\gamma} \Rightarrow T_B = T_A \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 722K$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \quad \frac{T_A}{T_B} = \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \frac{T_D}{T_C} = \left( \frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \quad V_C = V_B \quad \text{et} \quad V_A = V_D$$

Donc :  $\frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D}{T_C} \Rightarrow T_D = \frac{T_A}{T_B} T_C = 1127K$  Pour les différentes étapes du cycle nous avons :

AB compression adiabatique :  $Q_{AB} = 0 \quad W_{AB} = \Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A) = 20,9(722 - 333) = 8130J$

BC compression isochore:  $W_{BC} = 0 \quad Q_{BC} = \Delta U_{BC} = nC_V(T_C - T_A) = 35969J$

CD détente adiabatique :  $Q_{CD} = 0 \quad W_{CD} = \Delta U_{CD} = nC_V(T_D - T_C) = -27504J$

DA compression isochore:  $W_{DA} = 0 \quad Q_{DA} = \Delta U_{DA} = nC_V(T_A - T_D) = -16595J$

L'entropie de chaque étape

AB compression adiabatique :  $Q_{AB} = 0 \quad \Delta S_{AB} = \int \frac{\delta Q}{T} = 0J \cdot K^{-1}$

BC :  $\delta Q_{BC} = dU_{BC} = nC_V dT \Rightarrow \Delta S_{BC} = nC_V \int_{T_B}^{T_C} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} = 20,9 \ln \frac{2443}{722} = 25,48J \cdot K^{-1}$

CD :  $Q_{CD} = 0 \quad \Delta S_{CD} = \int \frac{\delta Q}{T} = 0J \cdot K^{-1}$

DA:  $\delta Q_{DA} = dU_{DA} = nC_V dT \Rightarrow \Delta S_{DA} = nC_V \int_{T_D}^{T_A} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_A}{T_D} = 20,9 \ln \frac{333}{1127} = -25,48J \cdot K^{-1}$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 25,48 - 25,48 = 0J \cdot K^{-1}$$

S est une fonction d'état  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ .

---

2- Le rendement thermodynamique du cycle est défini par :

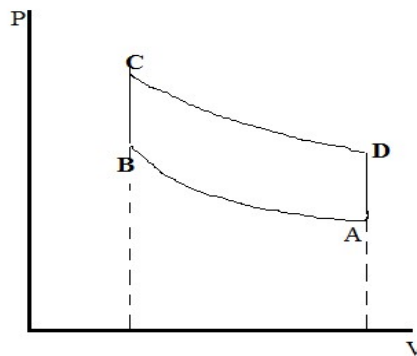
$$\eta = -\frac{W_T}{Q_{reçue}} \quad \text{Ou} \quad \eta = \left| \frac{W_T}{Q_{reçue}} \right|$$

$$W_T = W_{AB} + W_{CD} = 8130 - 27504 = -19374 \text{ J}, \quad Q_{reçue} = Q_{BC}$$

$$\eta = -\frac{W_T}{Q_{reçue}} = \frac{19374}{35969} = 0,54 \quad (54\%)$$

Le rendement est défini aussi par la relation suivante :  $\eta = 1 - \frac{T(\text{de la source froide})}{T(\text{de la source chaude})}$

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_C} = 1 - \frac{333}{722} = 0,54$$



---

## Solution de la série N°5

### Exercice 1 :

$$V = - \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]^\alpha$$

Avec  $\alpha = 1$  puisque la réaction est du premier ordre on a donc :

$$- \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]^1 \Rightarrow - \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = k dt$$

Après intégration on a :

$$\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = -k t$$

Ou

$$\ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} = k t$$

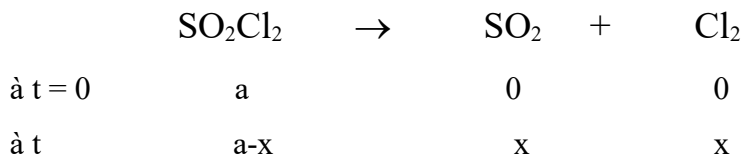
Le temps de demi-réaction est atteint lorsque la moitié de  $N_2O_5$  a été décomposée, donc :

$$[N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$$

soit

$$\ln 2 = k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 23 \text{ min}$$

### Exercice 2 :



le nombre de mole total au cours de la réaction est  $n_t = a + x$

$$\text{la pression totale } P_t = \frac{(a-x)RT}{V}$$

Si on suppose que la réaction est d'ordre 1 la vitesse s'écrit :

$$V = - \frac{d[SO_2Cl_2]}{dt} = k [SO_2Cl_2] = k (a - x)$$

$$\text{Or } P_0 = \frac{aRT}{V} \quad \text{donc } P_1 = P_0 + \frac{xRT}{V} \Rightarrow x = \frac{(P_t - P_0)V}{RT}$$

$$\Rightarrow V = k (a - x) = \frac{k(2P_0 - P_t)V}{RT} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dP_t}{dt} \quad \text{on obtient l'équation différentielle :}$$

$$k(2P_0 - P_t) = \frac{dP_t}{dt} \text{ ce qui donne après intégration } \ln \frac{P_0}{(2P_0 - P_t)} = k t$$

t(s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Pt(bar)	0,519	0,578	0,628	0,671	0,711	0,746	0,777	0,800	0,830	0,850

$\frac{P_0}{(2P_0 - P_t)}$	1	1,128	1,266	1,414	1,587	1,779	1,988	2,179	2,494	2,761
$\ln \frac{P_0}{(2P_0 - P_t)}$	0	0,121	0,236	0,347	0,462	0,576	0,687	0,779	0,914	1,016

Tracer la courbe  $\ln \frac{P_0}{(2P_0 - P_t)} = f(t)$  on obtient une droite de pente  $k = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

la réaction est bien d'ordre 1.

Au temps de demi réaction  $x = 0,5a \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2/k = 305 \text{ s}$ .

### Exercice 3 :

$$T_1 = 350 \text{ K} \Rightarrow k_1 = A e^{\frac{-E}{RT_1}}$$

$$T_2 = 360 \text{ K} \Rightarrow k_2 = A e^{\frac{-E}{RT_2}}$$

$$\text{Avec } k_2 = 2k_1 \text{ le rapport } \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = 72,6 \text{ KJ/mol}$$

---

## Références bibliographiques

- [1] OUAHES. R ; DEVALLEZ.B, Chimie Générale édition 2003.
- [2] KIEL. M, Chimie Générale Tome1 édition ESTEM 2003.
- [3] KIEL. M, Chimie Générale Tome2 édition ESTEM 2003.
- [4] DELLAL. A ; MAATOUG. M ; BOUCHENAF. N. Eléments de chimie thermodynamique Applicables aux sciences de la nature 2<sup>ème</sup> édition 2008.
- [5] KLING. R. Thermodynamique générale et applications Chimie TECHNIP 1980.
- [6] ARNAUD. P. Chimie Physique 5<sup>e</sup> édition.
- [7] CHABOT. J. RIENDEAU. L et coll. (ZUMDAHL, S. S. and S. A.), Chimie Générale 3<sup>e</sup> édition (Chemistry 7th édition), Éditions CEC Quebecor Media (Houghton Mifflin Company), 2007.[8] OUKACHA. D, Chimie 2 Thermodynamique chimique, Rappels de cours, exercices et sujets corrigés 2017.
- [9] DJEGHLAL. M. E, Chimie 2 Thermodynamique chimique, Rappels de cours, exercices et sujets corrigés 2011.