

*DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES
UNIVERSITE MOHAMMED V RABAT*

FILIERE : SMC – Semestre 4

Module – M23

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Pr R. BCHITOU

Objectif:

L'objectif de la thermodynamique chimique (thermochimie) est l'application des principes de la thermodynamique aux réactions chimiques.

Aspect énergétique des réactions chimiques :

Au cours d'une réaction chimique, il peut y avoir : dégagement ou absorption de chaleur, création d'énergie électrique etc...

La thermodynamique sert à :

- Etudier l'aspect énergétique des réactions (les échanges entre les systèmes d'étude ou entre les systèmes d'étude et le milieu extérieur).
- Prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre.
- Permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques (les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément).
- Elle est basée sur trois principes fondamentaux : 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} principe.

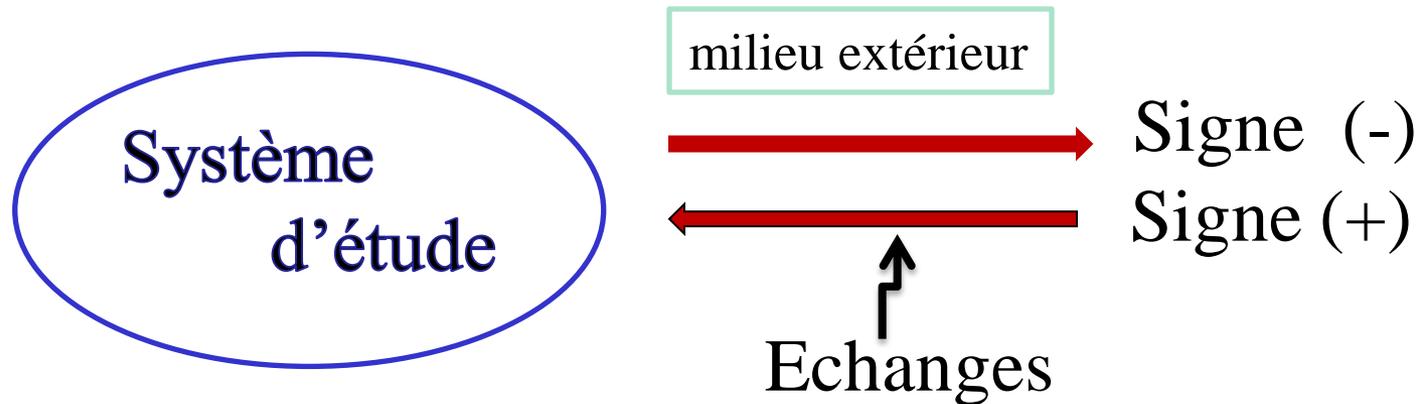
Remarques :

- **Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ses conséquences sont toujours vérifiées.**
- **L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en une autre.**
- Le travail et la chaleur sont les formes les plus courantes de l'énergie**

Définition d'un système thermodynamique:

Un **système thermodynamique** est une portion de l'espace où s'effectuent ou non des échanges avec le milieu extérieur.

Convention de signe d'un système thermodynamique lors des échanges



- Lorsque le système reçoit de l'énergie ou de la matière avec le milieu extérieur, le signe est par convention positif (+).
- Lorsque le système perd de l'énergie ou de la matière avec le milieu extérieur, le signe est par convention négatif (-).

Le système thermodynamique est dit :

- **ouvert** s'il peut échanger avec l'extérieur de **la matière et de l'énergie**.
- **fermé** s'il peut échanger avec l'extérieur **uniquement de l'énergie**.
- **isolé** s'il n'échange **ni matière ni énergie** avec le milieu extérieur.

Nature des échanges :

- **Echanges mécaniques** : dus à des forces de pression ($w...$) ou à d'autres forces comme les forces électromagnétiques.
- **Echanges thermiques** : dus à des transfères de chaleur (variation de température)
- **Echange chimiques** : dus à des transfères de matière (variation de la masse (m), du nombre de moles (n), ou du potentiel chimique (μ)).

Paramètres d'état

- ❖ Les paramètres d'état sont appelés aussi variables d'état ou grandeurs d'état et qui sont des variables **mesurables** qui **définissent l'état du système** et qui **ne dépendent que de l'état macroscopique** de ce système.
- ❖ Ces paramètres d'état sont : la pression P , le volume V , le nombre de moles n ou la température T .
- ❖ Certaines peuvent être reliées par une ou plusieurs équations qui sont des équations d'état ou fonctions d'état.

Exemple : équation d'état des gaz parfaits : **$PV = nRT$**

Il existe deux types de variables d'état (ou grandeurs d'état) :

➤ **Variables intensives** :

- sont indépendantes de la quantité de matière du système,
- non additives,
- définies en chaque point d'un système (P, T...)

➤ **Variablrns extensives** :

- dépendent de la quantité de matière du système,
- additives (M, V, n, toutes les fonctions d'états (U, S, H, G, F)).

Fonctions d'états :

Les fonctions d'état (notées J)

$J = U, H, G, F, S, \dots$

Elles décrivent le système et permettent de prévoir son **état d'évolution** lorsqu'il passe de l'état **initial** vers l'état **final**.

- Les fonctions d'état s'expriment en fonction des paramètres d'états.
- Le passage du système de l'état initial E_I vers l'état final E_F est appelé transformation ou processus.
- J est une fonction extensive (elle dépend de la quantité de matière)
- La variable infinitésimale dJ est une différentielle totale exacte.

Transformation ou processus:

Transformations peuvent être classés en deux catégories réversible et irréversible :

a/ Transformation réversible :

C'est une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'état d'équilibre infiniment voisins.

➤ C'est donc un modèle idéal de transformation qui est susceptible d'être inversée à la suite d'une modification progressive des contraintes extérieures, en permettant au système de repasser par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct : c'est une transformation modèle, idéale, lente, imaginaire ...

b/ Transformation irréversible :

C'est une transformation non réversible, appelée transformation naturelle, spontanée, brutale, brusque ou rapide. C'est une transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre.

Variance :

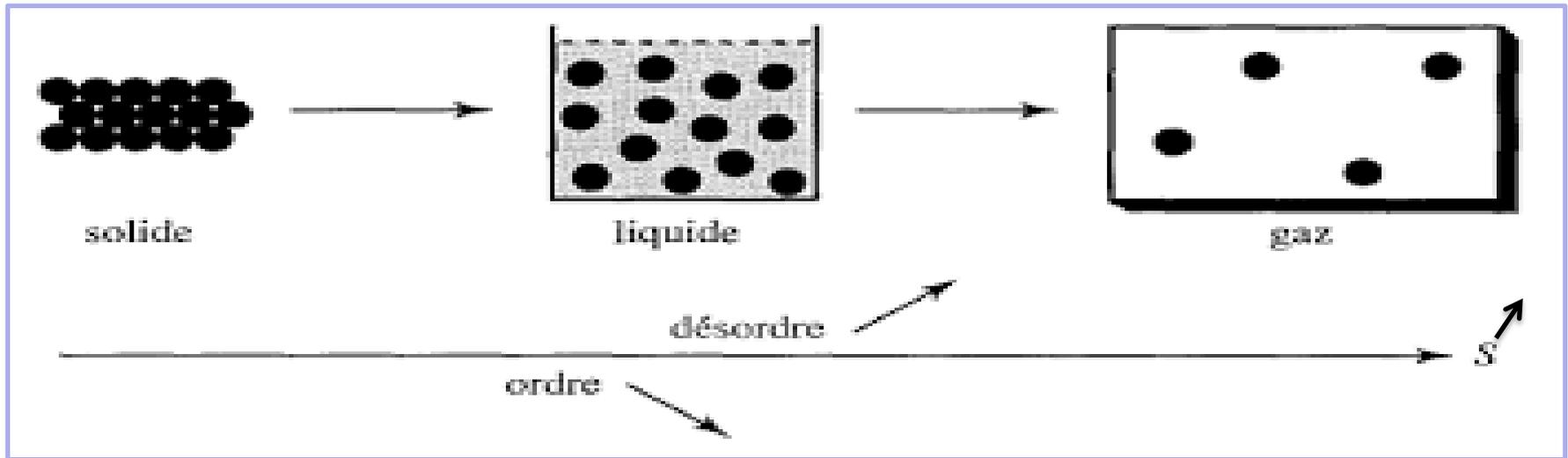
- La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui caractérisent un état d'équilibre.
- Règle de Gibbs : $v = (n - r - p) + k - \phi = C + k - \phi$
avec $(C = n - r - p)$, C est le nombre de constituants indépendants
- n : nombre de constituants,
- r : nombre d'équations chimiques indépendantes,
- p : nombre de conditions ou de relations imposées par l'expérimentateur,
- k : nombre de paramètres (entre P et/ou T) que l'on a le droit de modifier. k peut prendre la valeur 0, 1 ou 2 :
 - $K = 0$ si T et P sont fixés (Cas du point triple chap I),
 - $K = 1$ si seulement l'un des deux (T ou P) est fixe,
 - $K = 2$ si P et T sont tous les deux facteurs d'équilibre
- ϕ : nombre de phases.

Chapitre I

Changement d'état d'un corps pur Etudes des équilibres entre les phases

Introduction

Lors d'un changement d'état, un corps **solide** passe d'un état bien ordonné vers un état moins ordonné (**liquide**) et par suite lorsque la température augmente il passe à l'état désordonné (**gaz**) .



↑
(bien ordonné)

↑
- (ordre faible, moins ordonné)

↑
- (désordonné)

I.1. Définition des différents types de corps purs

Les corps purs peuvent exister sous trois états : solide, liquide et gazeux selon les conditions de température et de pression.

Lorsque la matière passe d'un état à un autre état :
Changement d'état .

On distingue deux types de corps purs :

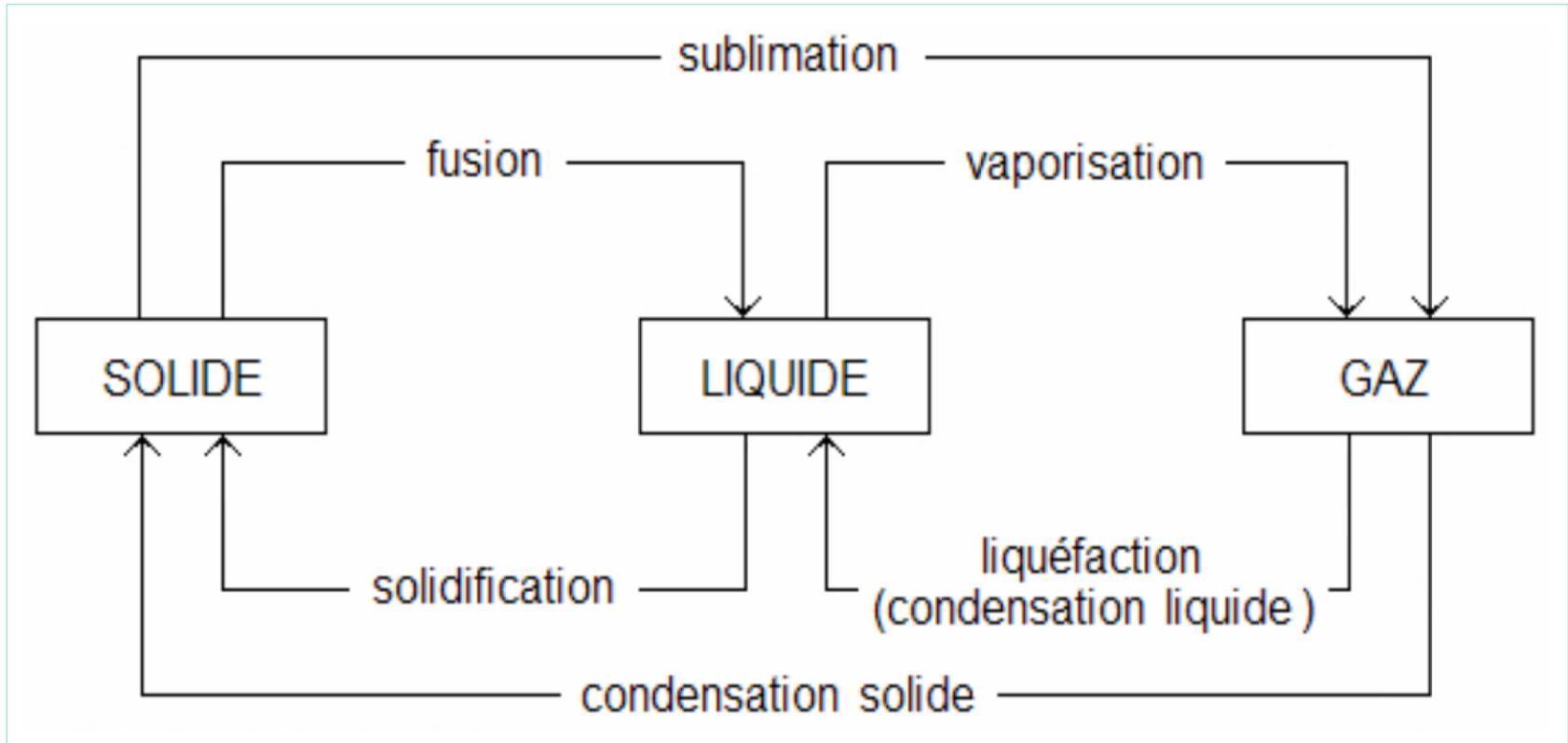
✓ **Corps pur simple**

- Élément : Fe, Cu ...

- Molécule : H₂, O₂, N₂, Br₂...

✓ **Corps pur composé** : H₂O, NaCl, CaCl₂...

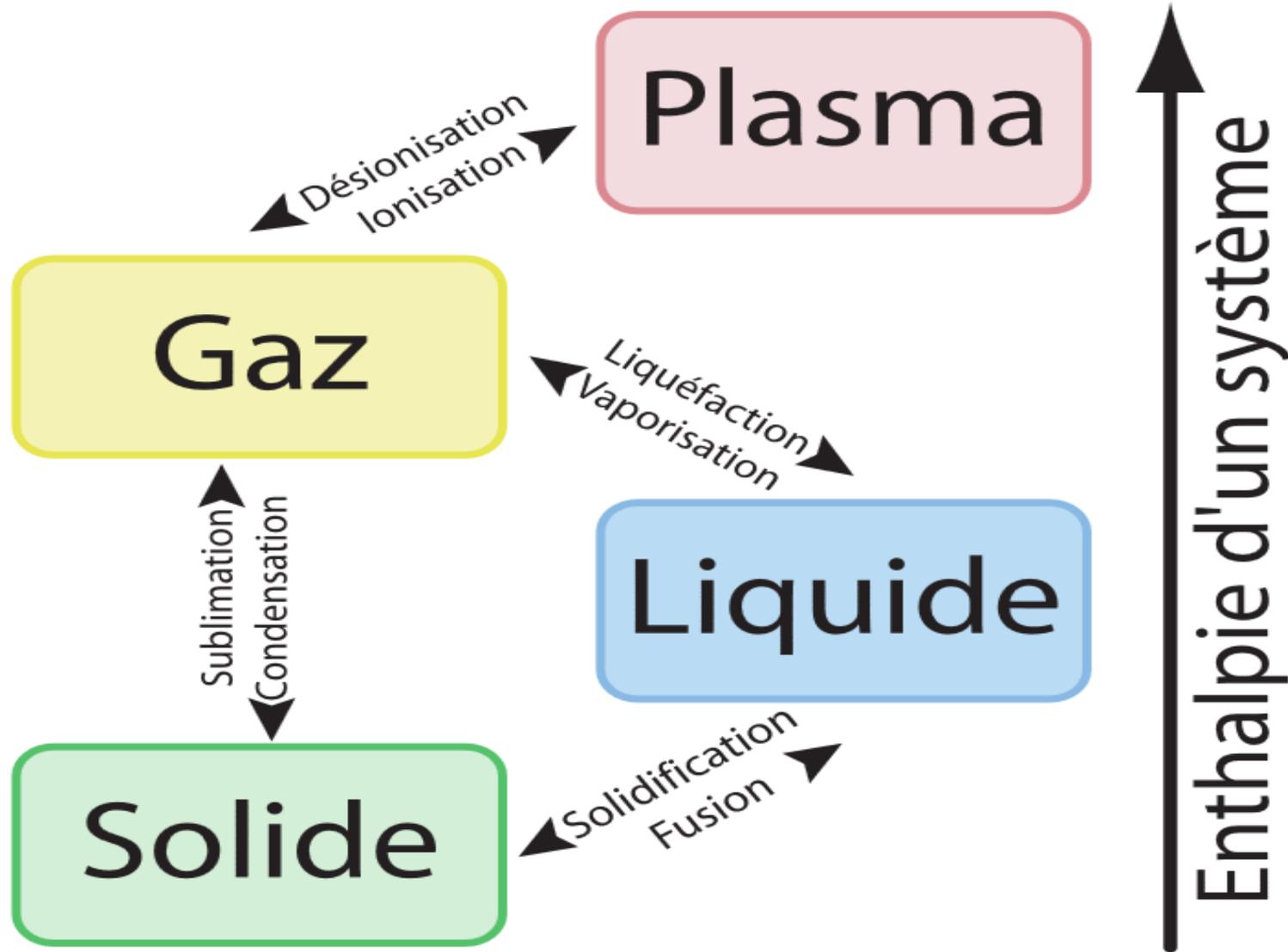
Les changements de phase possibles d'un corps pur et leur nom respectifs sont résumés sur le schéma suivant :



Le désordre augmente



l'entropie augmente



Enthalpies de changement d'états :

a/ Cas de : solide \rightleftharpoons liquide

$$L_{\text{fus}} = H_{\text{s} \rightarrow \text{l}} = H_{\text{l}} - H_{\text{s}} = \Delta h_{\text{fus}} \quad : \text{ (Chaleur latente de fusion)}$$

b/ Cas de : liquide \rightleftharpoons vapeur

$$L_{\text{vap}} = H_{\text{l} \rightarrow \text{v}} = H_{\text{v}} - H_{\text{l}} = \Delta h_{\text{vap}} \quad : \text{ (Chaleur latente de vaporisation)}$$

c/ Cas de : solide \rightleftharpoons vapeur

$$L_{\text{sub}} = H_{\text{s} \rightarrow \text{v}} = H_{\text{v}} - H_{\text{s}} = \Delta h_{\text{sub}} \quad : \text{ (Chaleur latente de sublimation)}$$

Entropies de changement d'états :

Solide \rightleftharpoons liquide : $\Delta S_{\text{fus}} = S_{\text{l}} - S_{\text{s}} = L_{\text{fus}}/T_{\text{fus}}$ (entropie de fusion)

liquide \rightleftharpoons vapeur : $\Delta S_{\text{vap}} = S_{\text{v}} - S_{\text{l}} = L_{\text{vap}}/T_{\text{vap}}$ (entropie de vaporisation)

solide \rightleftharpoons vapeur : $\Delta S_{\text{sub}} = S_{\text{v}} - S_{\text{s}} = L_{\text{sub}}/T_{\text{sub}}$ (entropie de sublimation)

Remarque :

Au cours d'un changement d'état, les molécules **ne changent pas**

- Si la température augmente dans un système, de **l'énergie est fournie** à ce système. Ceci provoque l'agitation des molécules.
- **Si la température diminue** dans un système, de **l'énergie est libérée** de ce système. Les molécules sont alors moins agitées.

Ainsi, en modifiant la température, la disposition dans l'espace des molécules se modifie, conduisant à un autre état physique. Ceci explique pourquoi on peut passer d'une matière condensée (solide) à une matière moins condensée (liquide, gaz), et vice-versa, à l'aide de la variation de la température.

I.2 / DIAGRAMMES D'ETAT D'UN CORPS PUR

I.2.1/ Diagrammes (P,T) de changement de phase

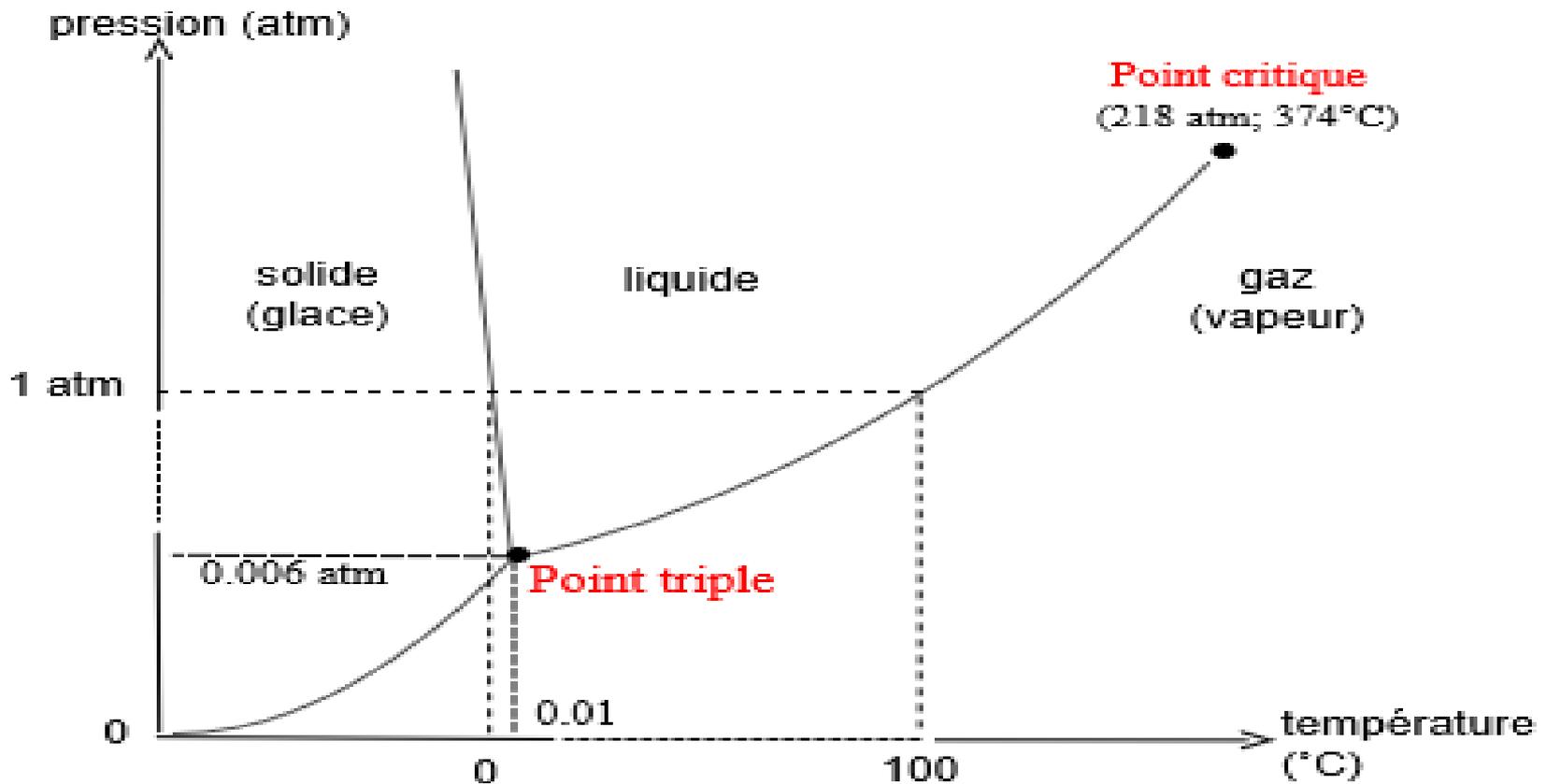
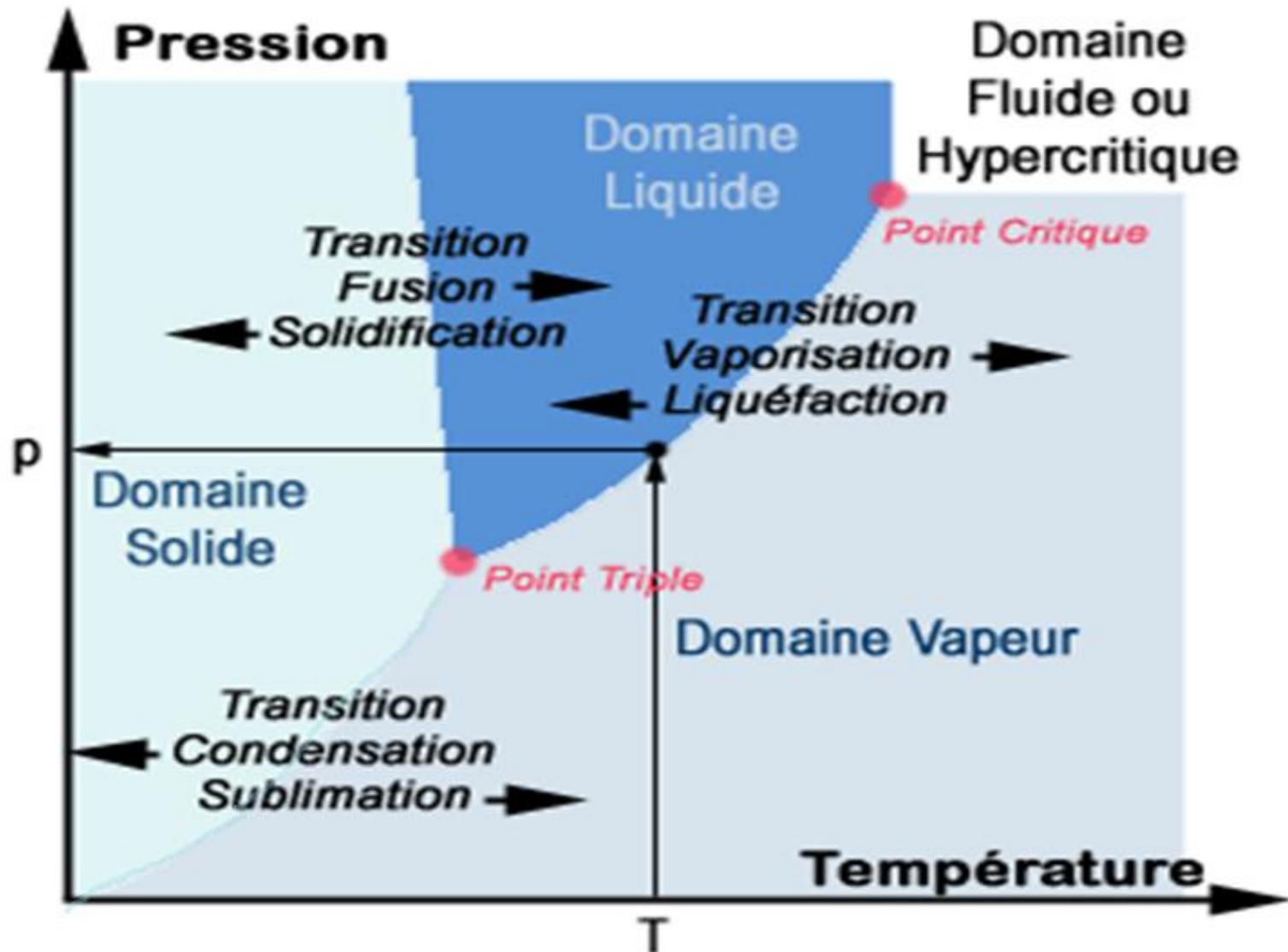


Diagramme de phase de l'eau. Le point triple de l'eau est à $T = 273,16\text{ K}$ (soit $0,01\text{ °C}$) et $P = 611\text{ Pa}$ (soit $0,006\text{ atm}$).



- Le **point triple** est un point du diagramme de phase qui correspond à la coexistence de trois états (solide, liquide et gazeux) d'un corps pur (triphase $\phi = 3$). Ces 3 phases sont en équilibre deux à deux. Il est unique et défini par une température et une pression données.

- Au voisinage du point triple : $\Delta h_{\text{sublimation}} = \Delta h_{\text{vaporisation}} + \Delta h_{\text{fusion}}$

$$\left[\begin{array}{l} L_{\text{fus}} = H_s \rightarrow l = H_l - H_s = \Delta h_{\text{fus}} : (\text{Chaleur latente de fusion}) \\ L_{\text{vap}} = H_l \rightarrow v = H_v - H_l = \Delta h_{\text{vap}} : (\text{Chaleur latente de vaporisation}) \\ L_{\text{sub}} = H_s \rightarrow v = H_v - H_s = \Delta h_{\text{sub}} : (\text{Chaleur latente de sublimation}) \end{array} \right.$$

- Quand les trois phases sont effectivement présentes, la **variance** du **systeme** est nulle. La notion de point triple s'applique principalement aux diagrammes de phase des **corps purs**

- Point critique**: est un point où on ne peut plus distinguer entre le liquide et le gaz au-delà de ce point sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur : ce qu'on appelle l'état fluide (supercritique).

I.3/ Diagramme de Clapeyron (P,V) d'un corps pur

a/ Cas de l'étude de l'équilibre liquide-vapeur :

diagramme de Clapeyron (P,V): isothermes d'Andrews: $T > T_C$, $T = T_C$ et $T < T_C$

Le diagramme d'équilibre (P,V) est très utilisé dans :

- l'étude des machines thermiques (Réfrigérateurs, turbines, etc...)
- qui font très souvent appel au changement de phase: liquide-vapeur
- les études climatiques, la météorologie (cas de l'eau: $H_2O_{liq} \rightleftharpoons H_2O_{vap}$)

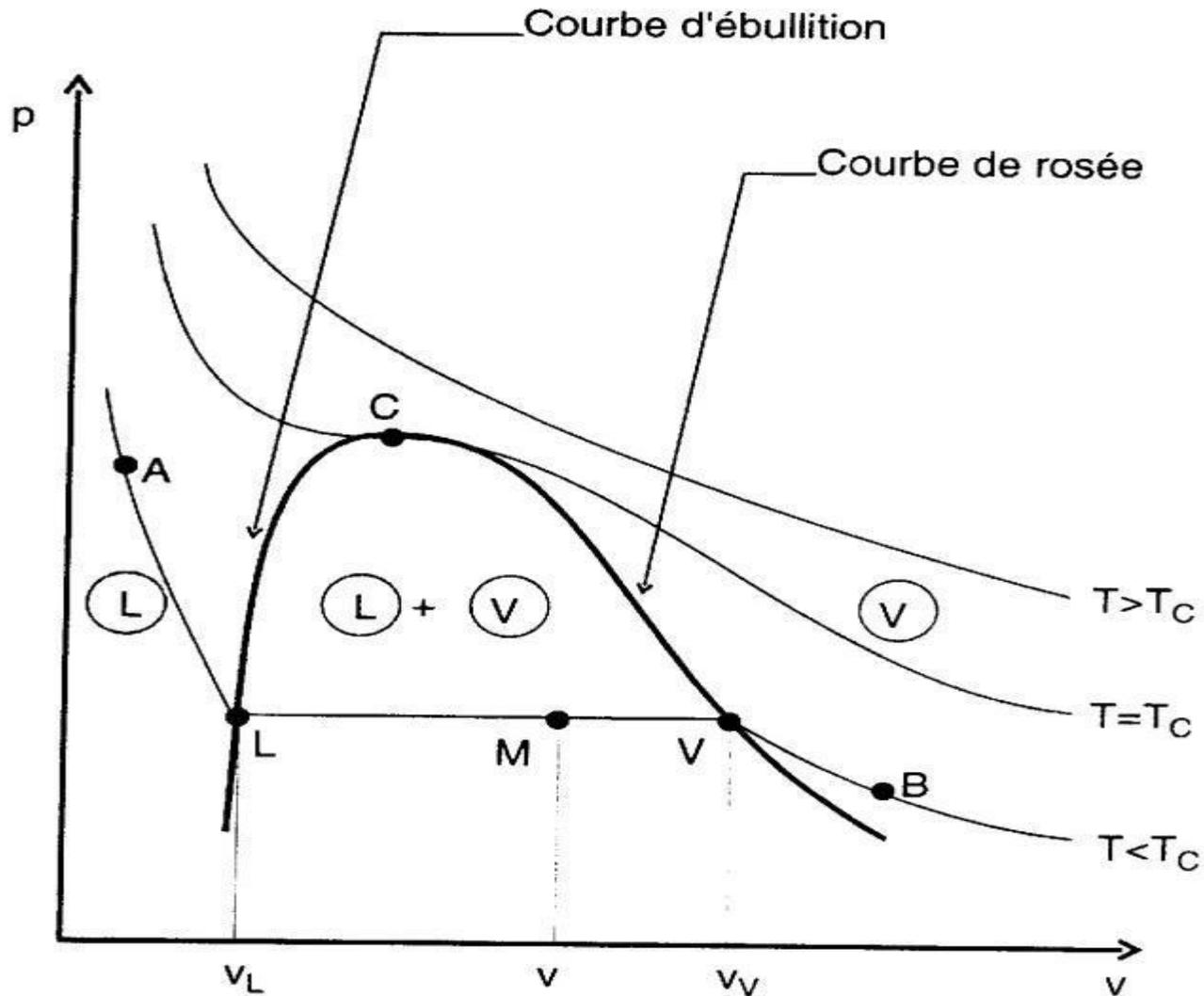


Diagramme de Clapeyron : Evolution de la pression, lorsque l'on passe d'une isotherme à l'autre à volume constant²²

En règle générale, les courbes de changement d'état $P = f(T)$ sont croissantes.

Une exception notable est celle de l'eau, pour laquelle la courbe de **fusion-solidification** est décroissante (ceci implique que la **glace** flotte sur l'eau liquide).

La pente de cette courbe est donnée par la **formule de Clapeyron** :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (1)$$

avec :

L : **chaleur latente** égale à ΔH (variation d'**enthalpie**) de changement d'état effectué à pression constante ;

ΔV : variation du volume molaire \bar{V} au cours du changement de phase.

1.4/ CONDITION D'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

Soient deux phases 1 et 2 en équilibre, ($1 \rightleftharpoons 2$)
 $G_1(T,P)$ et $G_2(T,P)$, sont leurs enthalpies libres molaires. On en déduit ainsi la condition d'équilibre :

$$\begin{aligned}d(G_1 - G_2) &= 0 \\dG_1 &= dG_2\end{aligned}$$

Lorsque P et T varient : $dG_1 = V_1 dP - S_1 dT$
 $dG_2 = V_2 dP - S_2 dT$


$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (2)$$

Lors d'un changement de phase, la transformation d'une phase 1 en une phase 2, est un processus réversible et par suite :

$$S_2 - S_1 = \frac{L_{1,2}}{T}$$

$L_{1,2}$: est la chaleur latente de changement de phase

D'où la relation de **CLAPEYRON** :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{1,2}}{T(V_2 - V_1)} \quad (3)$$

→ $L_{1,2} = T \cdot \Delta V \frac{dP}{dT} \quad (4)$

avec : $\Delta V = V_2 - V_1$

Il existe trois relations de Clapeyron correspondants aux trois courbes de saturations :

- Chaleur latente de fusion (1 : solide, 2 : liquide) ($s \rightleftharpoons l$)

$$L_{\text{fus}} = T \cdot (V_l - V_s) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fus}} \quad (5)$$

- Chaleur de vaporisation (1: liquide, 2: vapeur) : ($l \rightleftharpoons g$)

$$L_{\text{vap}} = T \cdot (V_g - V_l) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}} \quad (6)$$

- Chaleur de sublimation (1: solide, 2: vapeur) : ($s \rightleftharpoons g$)

$$L_{\text{sub}} = T \cdot (V_g - V_s) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} \quad (7)$$

Exemple :

1/ Cas de vaporisation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{L_{\text{vap}}}{T(V_g - V_l)}$$

• L'enthalpie de changement d'état mise en jeu est **l'enthalpie de vaporisation :**

$$\Delta H_{\text{vap}} = L_{\text{vap}}$$

L'écart des volumes molaires vaut : $\Delta V_{\text{vap}} = \bar{V}^g - \bar{V}^l$

Si l'on est suffisamment loin du **point critique** du corps pur, le volume molaire du liquide est négligeable devant celui du gaz :

$$\bar{V}^l \ll \bar{V}^g$$

$$\Delta V_{\text{vap}} = \Delta_{\text{vap}} V = \bar{V}^g - \bar{V}^l \approx \bar{V}^g$$

A des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique, le gaz peut être considéré comme **parfait** et son volume molaire peut être calculé selon la **loi de**

gaz parfait :
$$\bar{V}^g = \frac{RT}{P_{\text{vap}}}$$

➤ On obtient la **formule de Clausius-Clapeyron**



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{P \cdot L_{\text{vap}}}{RT^2} \quad (8)$$

Si l'on considère l'enthalpie de vaporisation comme une constante, on obtient la formule de Rankine :

$$\left(\frac{d \ln P_{\text{vap}}}{d \frac{1}{T}} \right) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$$

$$\int_{P^{\circ}}^{P_{\text{vap}}} d \ln P = - \int_{T^{\circ}}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} d \frac{1}{T}$$

La pression de vaporisation P_{vap} est le plus souvent appelée pression de vapeur saturante du corps pur, notée P^{sat} .

Formule de Rankine :

$$\ln\left(\frac{P^{\text{sat}}}{P^{\circ}}\right) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}}\right) \quad (9)$$

2/ Cas de Sublimation : solide (1) – vapeur (2)

$$L_{\text{sub}} = T \cdot (V_g - V_s) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}}$$

$$V(\text{phase condensée}) \ll V(\text{vapeur}) = V_2 = V_g = \frac{RT}{P}$$

$$\longrightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} \approx \frac{L_{\text{sub}}}{TV_2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{RT^2} L_{1,2}$$

et

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L_{1,2}}{RT^2}$$

- Si on intègre cette équation sur un intervalle suffisamment petit ($L_{1,2} = L_{\text{sub}}$ est indépendant de T), on a:

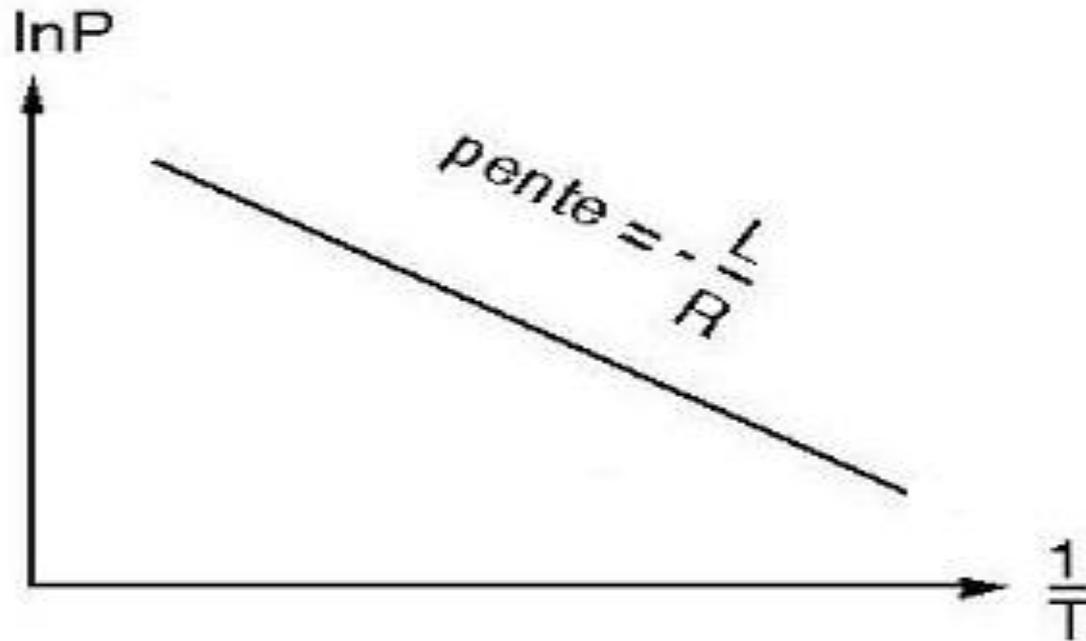
$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C \quad (10)$$

$$\longrightarrow [\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)]$$

- la pente de cette équation (10) est :

$$\left(-\frac{L_{1,2}}{R}\right)$$

- Cette pente permet la détermination graphique de la chaleur latente $L_{1,2}$ des changements d'état, phase solide \rightarrow phase gazeuse



Variation de $\ln P = f(1/T)$

I.5/ Etude des pentes dP/dT des courbes d'équilibre sur les diagrammes de phase (P,T)

a/ Cas de la fusion :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion} = \frac{L_{fusion}}{T(V_l - V_s)}$$

Comme $V_l \approx V_s \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion} \rightarrow \infty$

Exemple : Dans le cas de l'eau, en utilisant l'équation de la pente de la courbe de la fusion, expliquer pourquoi les Icebergs (la glace) flottent à la surface de l'eau liquide? Voir TD

b/ Cas de la pente de sublimation et la pente de vaporisation:

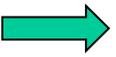
Pour les deux cas : V_l et $V_s \ll V_g$,

➤ **Pour la sublimation :**

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sublimation} = \frac{L_{subl}}{T(V_g - V_s)} \approx \frac{L_{sub}}{T \cdot V_g}$$

➤ **Pour la vaporisation :**

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vaporisation} = \frac{L_{vap}}{T(V_g - V_l)} \approx \frac{L_{vap}}{T \cdot V_g}$$

Or : $L_{sub} > L_{vap}$  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap}$

Donc la pente de sublimation est plus grande que celle de vaporisation

I.6/ Loi de Kirchhoff

Cette loi s'applique lorsque la chaleur latente de changement de phase varie avec la température :

$$L_{1,2}(T) = L_{1,2}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ \cdot dT$$

- Si ΔT est petit, c'est à dire la chaleur latente et ΔC_p° ne varient pas avec T , on a : $L_{1,2}(T) = L_{1,2}(T_0) + \Delta C_p^\circ(T - T_0)$ (11)

En appliquant cette loi, lorsque ΔT est grande, l'équation de Clapeyron intégrée devient **Loi de Kirchhoff-Rankine** :

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}(T_0) - \Delta C_p^\circ \cdot T_0}{RT} + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \ln T + C$$
 (12)

Chapitre II

VARIATIONS DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES AVEC LA TEMPERATURE, LA PRESSION ET LE VOLUME

Fonctions d'état usuelles en thermodynamique sont :

- L'énergie interne : U
- L'enthalpie : $H = U + PV$,
- L'entropie : S
- L'enthalpie libre : $G = H - T.S$
- L'énergie libre : $F = U - T.S$

➤ D'un point de vue mathématique, les variations d'une fonction d'état sont représentées par des différentielles totales exactes.

➤ Soit $J = J(x,y)$ une fonction de 2 variables.

Sa variation est :

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial J}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

➤ dJ sera une différentielle totale exacte si :

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial J}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

Exemple : $dU = TdS - PdV$

U est une fonction d'état, dU une différentielle totale exacte, donc :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

• les fonctions d'état sont des fonctions additives : pour un système à i constituants : $J = \sum_i J_i$

• les fonctions d'état sont des fonctions de degré 1 par rapport au nombre de mole : J est une fonction thermodynamique extensive $\longrightarrow J = J(T, P, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$ et par application du théorème d'Euler, on peut écrire:

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, P, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{V, T, n_i} \cdot dP + \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{P, T, n_i} \cdot dV + \sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{V, T, P, n_i \neq n_j} \cdot dn_i$$

• à T , P et V constants : $dJ = \sum_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{V, T, P, n_i \neq n_j} dn_i$

Par intégration : $J = \sum_i n_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)$

On pose : $\frac{\partial J}{\partial n_i} = \overline{J_i}$

Application pour un système renfermant plusieurs phases notées $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

On a donc :

$$U = \sum U^k, H = \sum H^k, S = \sum S^k, F = \sum F^k, G = \sum G^k$$

Avec : $k = \alpha, \beta, \gamma, \dots$

Soit n_i^α : le nombre de moles de constituant i dans la phase α

Avec $i = 1, 2, 3, \dots$

- L'énergie interne d'une phase sera considérée comme une fonction de son volume, de sa température et de sa composition 

$$dU^\alpha = \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial T^\alpha} \right)_{V^\alpha, n_i^\alpha} .dT^\alpha + \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial V^\alpha} \right)_{T^\alpha, n_i^\alpha} .dV^\alpha + \sum_i \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T^\alpha, V^\alpha, n_j^\alpha \neq n_i^\alpha} .dn_i^\alpha$$

Cas particulier : Variation des fonctions thermodynamiques pour une seule phase donnée de composition constante

• D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Or $\delta Q = C_v.dT + l.dV$

C_v et l sont les coefficients calorimétriques.

Dans le cas où seules des forces de pression sont en jeu :

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

Donc : $dU = C_v.dT + (l - p)dV$

$$D'où : U = f(T, V)$$

L'énergie interne est une différentielle totale exacte :

Donc :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T .dV$$

$$l - p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

- Capacité calorifique à volume constant C_v est donnée par :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{\delta Q_v}{\partial T}$$

- Capacité calorifique à pression constante C_p est donnée par :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\delta Q_p}{\partial T}$$

Relations entre les coefficients calorimétriques et capacité calorifiques :

-Si un système fermé subit une transformation infinitésimale au cours de laquelle, la quantité de chaleur δQ est échangée avec l'extérieur et peut s'exprimer en fonction de deux variables thermodynamiques, selon le couple choisi :

$$\delta Q = \underbrace{C_v \cdot dT + l \cdot dV}_{(1): f(T,V)} = \underbrace{C_p \cdot dT + h \cdot dP}_{(2) : f(T,P)} = \underbrace{\lambda \cdot dP + \mu \cdot dV}_{(3) : f(P,V)}$$

Si on exprime la différentielle d'une variable thermique en fonction de celles des deux autres par exemple :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot dP$$

En remplaçant la différentielle dT dans les deux premières expressions (1) et (2) de δQ :

$$\delta Q = \left[C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + l \right] \cdot dV + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot dP \quad \dots(4)$$

$$\delta Q = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left[h + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \right] dP \dots \dots \dots (5)$$

En identifiant les facteurs de dV et dP entre les relations (4) et (5) on en déduit :

$$l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$h = (C_v - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

Et

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

- ❖ l, h, λ et μ sont appelés les coefficients calorimétriques
- ❖ C_V et C_P sont appelés capacités calorifiques

Application à un gaz parfait :

Le gaz parfait obéit à la loi de Mariotte pour une mole : $PV = nRT$

$$h = -V; \quad l = P; \quad \lambda = C_v \frac{V}{R}, \quad \mu = C_p \frac{P}{R}$$

On montre que :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = R \quad (\text{Relation de Meyer})$$

Variation des fonctions F, S, U avec le volume et la température :

Par définition l'énergie libre: $F = U - TS \implies dF = dU - TdS - SdT$

➤ D'après le premier principe : $dU = \delta Q - PdV$

➤ D'après le second principe : $\delta Q = TdS \implies dF = -PdV - SdT$

Or $\mathbf{F} = \mathbf{f}(\mathbf{V}, \mathbf{T}) \longrightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$

On en déduit alors : $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$ et $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$

Comme dF est une différentielle totale exacte \longrightarrow

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T$$

D'où : $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

On peut aussi écrire :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T} \text{ or } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Comme :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{comme} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Variation des fonctions G, S, H avec la pression et la température :

Par définition l'enthalpie libre : $\mathbf{G = H - TS} \Rightarrow \mathbf{dG = dH - SdT - TdS}$

✚ Pur une transformation thermodynamique, et d'après le premier ppe :

$$\mathbf{dH = \delta Q + VdP}$$

✚ Si le système d'étude est en équilibre thermodynamique on a :

$$\mathbf{\delta Q = TdS}$$

$$\Rightarrow \mathbf{dH = TdS + VdP} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathbf{dG = VdP - SdT}}$$

Or $G = f(P, T) \Rightarrow$
$$\boxed{\mathbf{dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT}}$$

On en déduit alors :
$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \mathbf{V} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \mathbf{-S}}$$

Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

De la même façon on peut tirer de $G = H - TS$:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P}_{\text{Relation de Gibbs-Helmholtz pour une substance}} = -\frac{H}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P}_{\text{Relation de Gibbs-Helmholtz pour un réactif en transformation chimique}} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Relation de Gibbs -
Helmholtz pour une
substance

Relation de Gibbs-
Helmholtz pour un réactif
en transformation chimique

Application pour un gaz parfait :

pour une mole de gaz parfait : $PV = RT$

1/ Variation de l'énergie interne U pour un GP :

Dans le cas général : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

Pour un gaz parfait : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Cette loi est appelée loi de joule : l'énergie interne d'un GP ne dépend pas que de sa température , elle est indépendante du volume occupé par ce gaz

→ $dU = C_V.dT$

2/ Variation de l'enthalpie H pour un GP :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

Cette loi est appelée loi de joule : l'enthalpie d'un GP indépendante de sa pression : elle ne dépend que de sa température $\rightarrow dH = C_p.dT$

3/ Variation de l'entropie pour un GP

Pour une transformation isotherme :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

$$\rightarrow dS = R.d\text{Log}V, \quad S = S^\circ + R.\text{Log}V$$

On montre de même que $dS = R.d\text{Log}P$ ou

$$S = S^\circ + R.\text{Log}P$$