

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

**FILIERE : SMC – Semestre 4**

**Module - M16**

**(Chimie - Physique II)**

**E1 : THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE**

**Professeur : R. BCHITOU**

# *CHAPITRE I*

## **RAPPEL DES PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE**

# **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 :

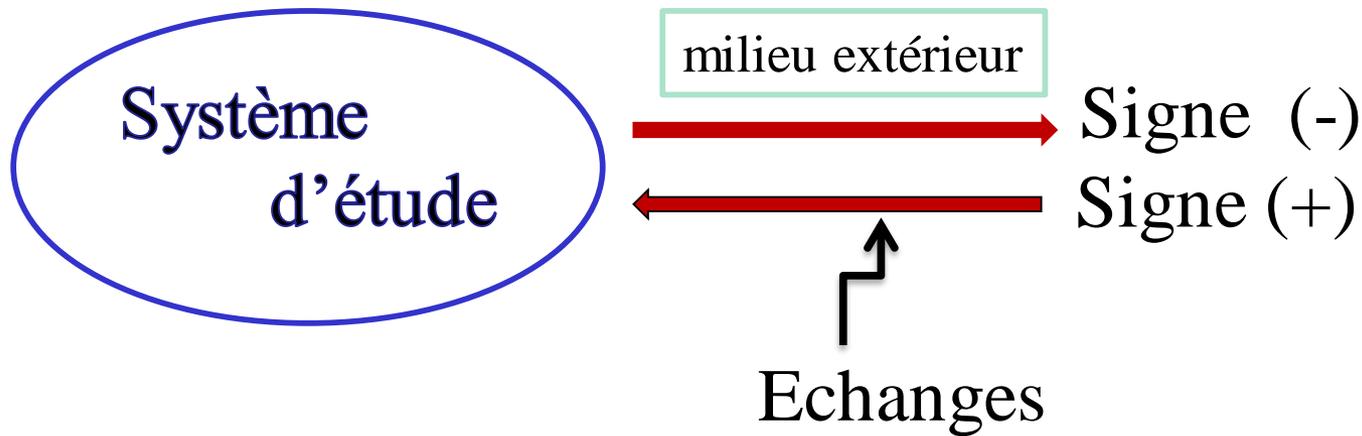
- Etudier l'aspect énergétique des réactions (les échanges entre les systèmes d'étude ou entre les systèmes d'étude et le milieu extérieur).
- Prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre.
- Permet de prévoir l'évolution des systèmes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

## I.1/ Définition d'un système thermodynamique:

Un **système thermodynamique** est une portion de l'espace où l'ensemble de corps délimités par une surface, que l'on isole du reste de l'univers. C'est une zone qui effectue ou non des échanges avec le milieu extérieur.



### I.1.a/ 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.

### **I.1.b/ 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 ( $\mu$ )).

## I.2/ 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)).

## I.3/ 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.

### I.3.1/ 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 :**

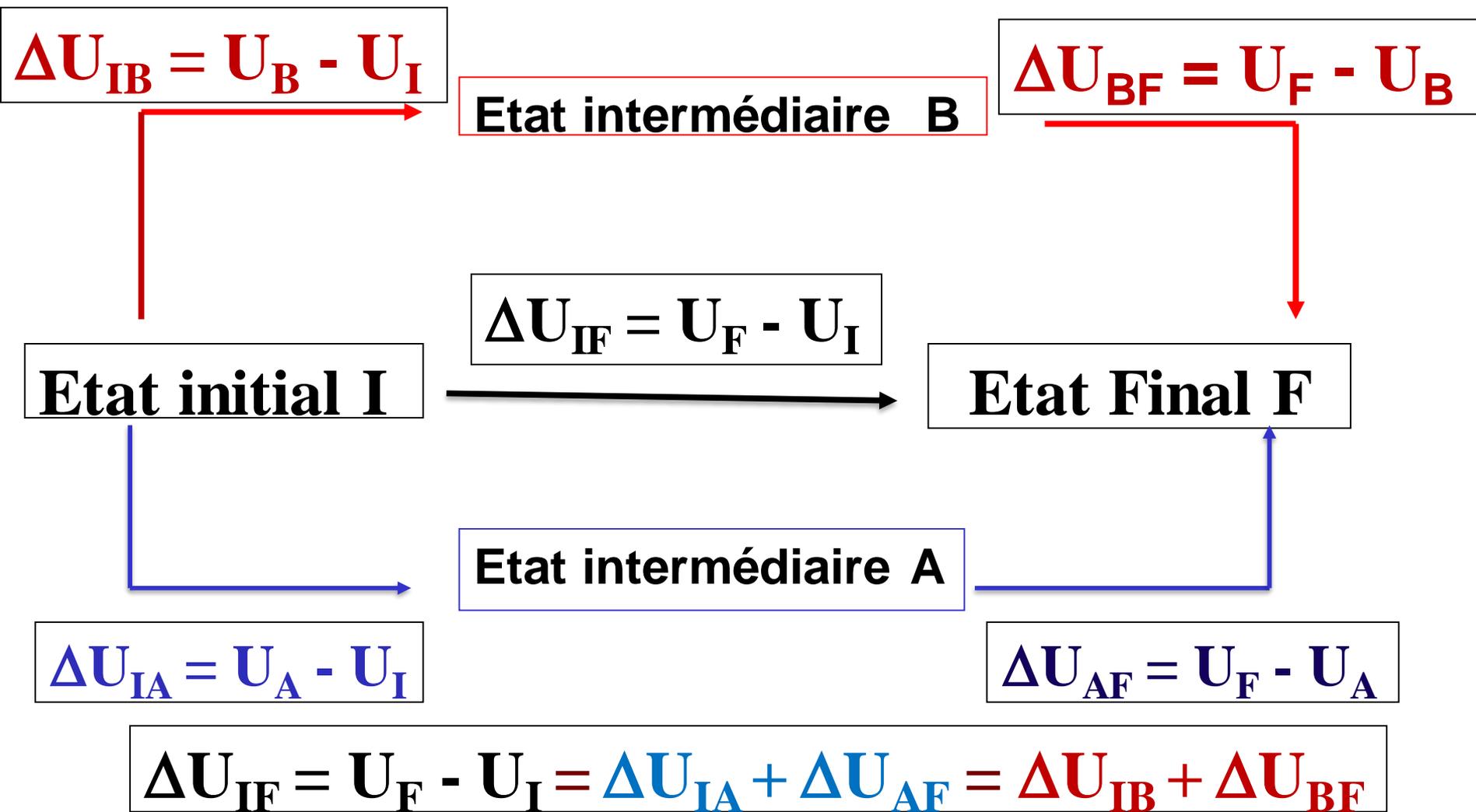
C'est une transformation non réversible, appelée transformation naturelle, spontanée, brutale, brusque ou rapide. C'est une transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre.

## I.4/ Premier principe de la thermodynamique :

### Énoncé :

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive et conservative appelée **Energie Interne U**.

✓ La variation  $\Delta U$  de cette fonction pour passer d'un état A à un état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.



**Le premier principe affirme la conservation de l'énergie interne  $U$ , mais, il ne renseigne pas sur le sens dans lequel les transformations s'effectueront.**

## Expression mathématique:

La fonction Energie Interne **U** est définie comme la somme Travail **W** + Chaleur **Q** :

$$\Delta U_{\text{syst}} = W_{\text{éch}} + Q_{\text{éch}}$$

- Pour une transformation infinitésimale (élémentaire), l'énoncé du 1<sup>er</sup> principe devient :

$$dU_{\text{syst}} = \delta W + \delta Q$$

- **Q** est la quantité de chaleur qui passe d'un corps à un autre, sous l'effet d'une différence de température, on la mesure en joules ( J ).

- Une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur :  **$\delta Q = 0$** .

- On distinguera deux cas pour Q selon que la transformation se fait:

- à pression constante = transformation ISOBARE

- à volume constant = transformation ISOCHORE

➤ Chaleur de réaction pour une transformation **isochore**

$$\delta Q_V = n \cdot C_V dT \longrightarrow Q_V = \int n \cdot C_V dT$$

➤ Chaleur de réaction pour une transformation **isobare**

$$\delta Q_P = n \cdot C_P dT \longrightarrow Q_P = \int n \cdot C_P dT$$

✚ Cp et Cv sont des coefficients appelés capacité calorifique.

Deux systèmes d'unités différents peuvent être utilisés :

- **Soit molaire** (Cp est exprimé en J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)
- **Soit massique** (Cp est exprimé en J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

## Cas particulier : Changement d'état

La quantité de chaleur  $Q_p$  reçue par un système , à pression constante , peut entraîner un changement d'état physique , sans changement de température qu'on appelle Enthalpie **H**.

➤ **L** : chaleur latente du changement d'état considéré dans ces conditions de température et de pression exprimée en  $J. mol^{-1}$  ou en  $J. kg^{-1}$ , on l'appelle aussi **l'enthalpie de changement d'état** (Fusion, Vaporisation, Sublimation ...)

➤ **W** est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation. On ne considère que le travail contre les forces de pression çad selon la transformation (réversible ou irréversible).

➤ Par définition :

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

✓ Pour une transformation réversible :  $W_{\text{rév}} = - \int P.dV$

✓ Pour une transformation irréversible :  $W_{\text{irrév}} = - \int P_{\text{ext}} .dV$

## I.2/ Fonction Enthalpie H

Cette fonction est aussi une fonction d'état .

La variation de l'enthalpie  $\Delta H$  pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Cette fonction Enthalpie est définie par :

$$H = U + PV$$

→  $dH = dU + PdV + VdP$  Or  $dU = \delta Q + \delta W$  et  $\delta W = - PdV$

d'où :  $dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$  →  $dH = \delta Q + VdP$

➤ Si la transformation est isobare ( $P = \text{Cte}$  ,  $dP = 0$ )

soit  $dH = \delta Q_p = C_p dT$

➤  $\Delta H$  correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la réaction est effectuée à pression constante, donc :

$$\Delta H = Q_p$$

Par convention :

\* Pour une réaction endothermique (qui se fait avec absorption de la chaleur), l'enthalpie correspondant  $\Delta H > 0$ .

\* Pour une réaction exothermique (qui se fait avec dégagement de la chaleur), l'enthalpie correspondant  $\Delta H < 0$ .

Unité de H :  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

## II/ Deuxième principe de la thermodynamique:

### II.1/ Enoncé du second principe

✓ Tout système thermodynamique possède une fonction d'état **S** appelée entropie qui est une grandeur extensive et non conservative.

✓ Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie du système  $dS_{\text{syst}}$  est la somme de l'entropie créée dans le système  $dS_{\text{irrév}}$  et l'entropie échangée  $dS_{\text{éch}}$  entre ce système et le milieu extérieur :  $dS_{\text{syst}} = dS_{\text{irrév}} + dS_{\text{éch}}$

✓ Pour une transformation infinitésimale quelconque qui se fait à une température T on a :

$$dS_{\text{éch}} = \frac{\delta Q_{\text{éch}}}{T}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS_{\text{irr}} = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{transformation réversible} \\ dS_{\text{irr}} > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{transformation irréversible} \end{array} \right.$$

\* Pour une transformation réversible on a donc :

$$dS_{\text{sys}} - \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = 0$$



$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

\* Pour une transformation irréversible :

$$dS_{\text{sys}} - \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} > 0$$



$$dS_{\text{sys}} > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}$$

## Signification physique de l'entropie :

L'entropie  $S$  mesure le désordre du système :

- plus le désordre augmente, plus  $S$  croît et  $\Delta S > 0$ ,
- plus le désordre diminue, plus  $S$  décroît et  $\Delta S < 0$ .

L'unité de l'entropie est  $\text{cal.K}^{-1}$

# Application aux transformations :

## \*Transformation réversible :

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \text{2}^{\text{ème}} \text{ principe } dS = \frac{\delta Q}{T} \\ \bullet \text{1}^{\text{er}} \text{ principe: } \delta Q = dU + PdV \end{array} \right\} \longrightarrow dS - dU/T - (P.dV)/T = 0$$

$$\triangleright \text{Si } V = \text{Cte} \longrightarrow TdS - dU = 0$$

$$\triangleright \text{Si } P = \text{Cte} \longrightarrow TdS - dH = 0$$

## \*Transformation irréversible :

$$* \text{1}^{\text{er}} \text{ et } \text{2}^{\text{ème}} \text{ principe : } dS - dU/T - (P.dV)/T > 0$$

$$\triangleright \text{Si } V = \text{Cte} \longrightarrow TdS - dU > 0$$

$$\triangleright \text{Si } P = \text{Cte} \longrightarrow TdS - dH > 0$$

### III/ 3<sup>ème</sup> principe (ou principe de NERST)

**Enoncé** : L'entropie de tout corps cristallisé pur, pris dans son état allotropique le plus stable, est nulle en 0°k absolu.

$$S^{\circ}_{(0^{\circ}\text{k})} = 0$$

## IV/ Fonction Enthalpie Libre G :

On définit la fonction enthalpie libre ou énergie de Gibbs **G** :

$$\mathbf{G = H - TS} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

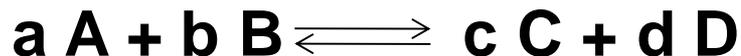
On définit aussi :  $\mathbf{dG = VdP - SdT}$

Cette fonction est aussi une fonction d'état.

Cette fonction **G** est utilisée pour prévoir comment évoluera un système.

### Application aux réactions chimiques

Soit la réaction chimique :



On peut définir pour cette réaction un  $\Delta_R H$  un  $\Delta_R S$  et par suite un  $\Delta_R G$ .

## Critères d'évolution (à P=Cte)

- **Si  $\Delta_R G > 0$  :**

La transformation est thermodynamiquement défavorisée :

Réaction non spontanée

- **Si  $\Delta_R G < 0$  :**

La transformation est thermodynamiquement favorisée :

Réaction spontanée

- **Si  $\Delta_R G = 0$**

On est à l'état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système

# **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 :  $F = U - T.S$
- L'affinité chimique :  $A = -G = T.S - H$

➤ 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 :

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

➤  $dJ$  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:

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

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

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  $n_i^\alpha$  : le nombre de moles de constituant  $i$  dans la phase  $\alpha$

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  $\delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV$

$C_v$  et  $l$  sont les coefficients calorimétriques.

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

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

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  $\delta Q$  est échangée avec l'extérieur et peut s'exprimer en fonction de deux variables thermodynamiques, selon le couple choisi :

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

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  $\delta Q$  :

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

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

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<sub>V</sub> et C<sub>P</sub> sont appelés capacités calorifiques

## Application à un gaz parfait :

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

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

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:  $\mathbf{F} = \mathbf{U} - \mathbf{TS} \longrightarrow \mathbf{dF} = \mathbf{dU} - \mathbf{TdS} - \mathbf{SdT}$

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

➤ D'après le second principe :  $\delta\mathbf{Q} = \mathbf{TdS} \longrightarrow \mathbf{dF} = -\mathbf{PdV} - \mathbf{SdT}$

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

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

# Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

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

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \Rightarrow \underbrace{\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P}_{\text{lightning bolt}} = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \underbrace{\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P}_{\text{lightning bolt}} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

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

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