

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINESTERE DE L'ENSEINGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Ferhat Abbas Sétif-1
Faculté de **S**ciences de la **N**ature et de la **V**ie

COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE EN SOLUTION

Socle commun L1 : **S**cience de la **N**ature et de la **V**ie

Dr Ouksel Louiza

2022-2023

AVANT-PROPOS

C'est un immense plaisir que je mets à la disposition des étudiants de première année S.N.V, ce modeste polycopié qui représente un cours de chimie analytique en solution, qui est le résultat de plusieurs années d'expérience.

La chimie est la science qui étudie la composition, la structure et les propriétés de la matière, ainsi que les transformations que celle-ci peut subir. Elle est au cœur de la compréhension de très nombreux aspects de la nature et de la vie. La taille des composés étudiés en chimie varie de la réaction entre de simples atomes jusqu'à des édifices moléculaires de plusieurs dizaines de milliers d'atomes (ADN, protéines, cristaux...). L'étude du monde à l'échelle moléculaire permet de mieux comprendre le monde à l'échelle de l'homme. En effet, la chimie fait partie de la vie de tous les jours. Les plantes fabriquent grâce à la lumière les substances nutritives dont elles ont besoin en captant les gaz dissous dans l'air (de l'azote en majorité) et puisant dans le sol de l'eau et des sels minéraux. Elles font de la chimie. Lorsque l'on chauffe un aliment, quand on cuit un œuf, des pâtes, ... Nous faisons également de la chimie. Tous les produits de beauté, parfums, crèmes ont une origine chimique. Ils sont créés ou synthétisés à partir des atomes et des molécules que l'on fait réagir entre eux. Soit en imitant et reproduisant ce qui se passe dans la nature, soit en créant de nouveaux composés.

Le chapitre I : présente en détail les solutions acides et basiques, la notion de force desacides et des bases, ainsi que les méthodes de calcul du pH.

Le chapitre II: explore de manière approfondie les réactions d'oxydoréduction, l'équilibrage des équations redox, la loi de Nernst et la détermination du potentiel d'électrode.

Le chapitre III : Regroupe la définition de l'ensemble des grandeurs et des lois qui gouvernent la cinétique des réactions chimiques.

Le chapitre IV : Introduit les notions fondamentales de la thermodynamique. Il y présente les différentes formes d'énergie et leurs modes de transfert, les formulations du premier et du second principe de la thermodynamique, ainsi que les concepts et expressions liés à l'entropi

Table de matière

Chapitre I: Acide et base

I.1. Définition.....	1
I.2. Couples de l'eau.....	2
I.3. Calcul du pH des acides et des bases.....	3

Chapitre II:Oxydoréduction

II.1. Définition.....	6
II.2. Nombre d'oxydation (no).....	6
II.3.Réactions d'oxydoréduction.....	7
II.4.Potentiel redox.....	8

Chapitre III:Cinétique chimique

III.1. Définition.....	13
III.2. La vitesse de la réaction chimique.....	13
III.2.1 Ordre zéro.....	14
III.2.2 Ordre un.....	15
III.2.3 Ordre deux.....	15

Chapitre IV:Thermodynamique

IV.1. Introduction.....	17
IV.2. Systèmes thermodynamiques et états d'équilibre.....	17
IV.3. Loi des gaz parfaits	18
IV.4. Le premier principe de la thermodynamique.....	20
IV.5.Deuxième principe de la thermodynamique.....	29

I.1. Définition

Selon la théorie de Brönsted (1923) :

- Un acide est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de céder un proton.

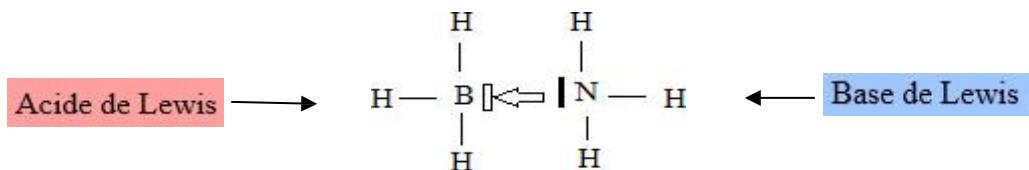
$$AH = A^- + H^+$$
- Une base est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de capturer un proton.

$$B + H^+ = BH^+$$

A tout acide correspond une base dite conjuguée et réciproquement : les deux forment un couple **acide/base**.

Selon la théorie de Lewis (1875) :

- Un acide est une espèce chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ou case quantique vide, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons (composé électrophile).
- Une base est une espèce chimique dont un des atomes la constituant possède un doublet ou plus d'électrons libres ou non liants sur sa couche de valence. Donneuse de doublet électronique provenant d'un doublet non liant (composé nucléophile).



Il existe des cas particuliers :

- **Polyacide**

C'est une espèce capable de libérer plusieurs protons (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2S , H_3PO_4)



- **Polybase**

C'est une espèce capable de capturer plusieurs protons (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ...)



- **Un amphotyte (ou une espèce amphotère)**

C'est une espèce capable de jouer à la fois le rôle d'un acide dans un couple et de base dans un autre couple. HSO_4^- (H_2SO_4 / HSO_4^-) et (HSO_4^- / SO_4^{2-})

I.2. Couples de l'eau

L'eau est un **ampholyte** : elle est la base conjuguée de l'**ion oxonium H₃O⁺** et l'acide conjuguée de l'**ion hydroxyle HO⁻**. (H₃O⁺/H₂O) et (H₂O/HO⁻)

Une solution aqueuse est toujours le siège d'un équilibre chimique appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau. Cet équilibre s'interprète donc comme une réaction acido-basique d'échange protonique.



La constante d'équilibre thermodynamique de cet équilibre est le **produit ionique de l'eau** :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14} \text{ (25°C)} \text{ donc } pK_e = -\log K_e = 14 \text{ (25°C)}$$

Remarque : K_e ne dépend que de la température et est sans dimension.

Dans l'eau pure, seule la réaction d'autoprotolyse de l'eau forme des ions oxonium et des ions hydroxyde ; on a donc

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} \text{ d'où}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$$

On appelle acide (ou base) faible tout acide (ou base) qui réagit partiellement avec l'eau.

Un couple acido-basique est caractérisé par une constante d'acidité K_a qui est la constante de l'équilibre suivant :

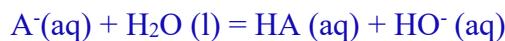


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \text{ et } pK_a = -\log K_a$$

K_a ne dépend que de la température (et du solvant si on ne travaille pas en milieu aqueux) et est sans dimension.

Plus l'acide est fort, plus il est dissocié en A⁻, plus K_a est grand et plus pK_a est petit.

De façon symétrique, il est possible de définir la constante de basicité K_b caractérisant l'équilibre suivant :

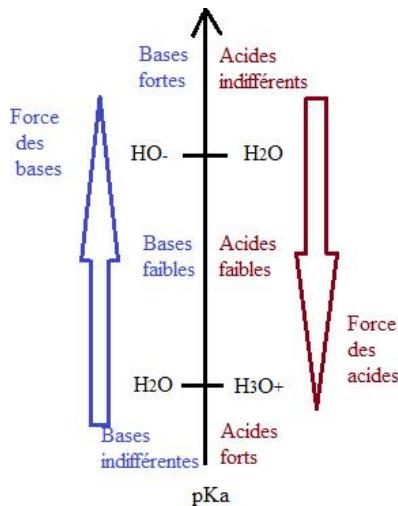


$$K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \text{ et } pK_b = -\log K_b$$

Pour un même couple acide/base les constantes d'équilibre K_a et K_b ne sont pas indépendantes :

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ (25°C)}$$

$$\text{Et donc : } pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ (25°C)}$$



La base conjuguée d'un acide fort est faible et celle d'un acide faible est forte.

L'acide conjugué d'une base forte est faible et celui d'une base faible est fort.

	Acide	Base
Fort (e)	pKa faible	pKb faible
Faible	pKa grand	pKb grand

I.3. Calcul du pH des acides et des bases

I.3.1. Définition du pH

Cette notion a été définie par Sörensen en 1909 pour évaluer l'acidité d'une solution.

Pour toute solution aqueuse suffisamment diluée :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Une solution aqueuse est dite neutre si $[H_3O^+] = [OH^-]$ alors $pH = 7$. (25°C)

Une solution aqueuse est dite acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$ alors $pH < 7$. (25°C)

Une solution aqueuse est dite basique si $[H_3O^+] < [OH^-]$ alors $pH > 7$. (25°C)

I.3.2. pH d'acide fort

Un acide HA est appelé **acide fort** lorsque sa réaction avec l'eau est quantitative :



Un acide fort mis en solution est donc quantitativement converti en ions oxoniums.

La base conjuguée d'un acide fort est une base indifférente. (Cl^- , Br^- , NO_3^-)

- L'équation d'électro neutralité, appliquée à la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (1)$$

Puisqu'il s'agit d'un acide fort on néglige la concentration des ions hydroxydes par rapport à la concentration des ions oxoniums : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

L'équation (1) devient : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ (2)

- La conservation de la matière : $C_a = [\text{A}^-] = [\text{AH}]$
avec (C_a la concentration initiale en acide).

De l'équation (2) on tire : $C_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a$$

I.3.3. pH d'une base forte

Une base B est appelée **base forte** lorsque sa réaction avec l'eau est quantitative :



Une base forte mise en solution est donc quantitativement convertie en ions hydroxydes.

L'acide conjugué d'une base forte est un acide indifférent. (NH_3)

- L'équation d'électro neutralité, appliquée à la solution :

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] \quad (1)$$

Puisqu'il s'agit d'une base forte on néglige la concentration des ions oxoniums par rapport à la concentration des ions hydroxydes : $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

L'équation (1) devient : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$ (2)

- La conservation de la matière : $C_b = [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$
avec (C_b : la concentration initiale de la base).

De l'équation (2) on tire : $C_b = [\text{OH}^-]$

- Le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{pH} = \log \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = -\log 10^{-14} + \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

I.3.4. pH d'acide faible



- L'équation d'électro neutralité, appliquée à la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (1)$$

Puisqu'il s'agit d'un acide on néglige la concentration des ions hydroxydes par rapport à la concentration des ions oxoniums : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

L'équation (1) devient : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ (2)

- La conservation de la matière : $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]_r$ à l'équilibre ($[\text{AH}]_r \gg [\text{A}^-]$)

avec (C_a : la concentration initiale en acide et $[AH]_r$: concentration d'acide restante).

$$C_a = [H_3O^+] + [AH]_r$$

- La loi d'action de masse : $K_a = [A^-][H_3O^+]/[AH] = [H_3O^+]^2/[AH]$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+]^2/[AH]$$

$$pK_a = -(\log [H_3O^+]^2 - \log [AH])$$

$$pK_a = -2\log [H_3O^+] + \log [AH]$$

$$pK_a = 2pH + \log C_a$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)}$$

I.3.5. pH d'une base faible

Une base B est appelée **base faible** lorsque sa réaction avec l'eau est partielle :



- L'équation d'électro neutralité, appliquée à la solution :

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (1)$$

Puisqu'il s'agit d'une base forte on néglige la concentration des ions oxoniums par rapport à la concentration des ions hydroxydes : $[OH^-] \gg [H_3O^+]$

L'équation (1) devient : $[OH^-] = [BH^+] \quad (2)$

- La conservation de la matière : $C_b = [B] = [B]_r + [BH^+]$ à l'équilibre ($[B]_r \gg [BH^+]$) avec (C_b : la concentration initiale de la base et $[B]_r$: concentration de la base restante).
- La loi d'action de masse : $K_b = [OH^-][BH^+]/[B] = [OH^-]^2/[B]$

$$\log K_b = -\log [OH^-]^2/[B] \quad pK_b = -(\log [OH^-]^2 - \log [B])$$

$$pK_b = 2pOH + \log C_b \quad pK_b = 2(14-pH) + \log C_b \quad 14 - pH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$\boxed{pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)}$$

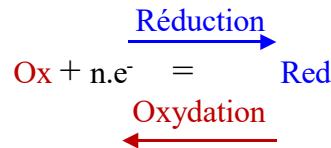
On a: $pK_a + pK_b = 14$ (25°C)

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_b)}$$

II.1. Définition

Un oxydant : est une espèce susceptible de gagner un ou des électrons.

Un réducteur : est une espèce susceptible de perdre un ou des électrons.



Ox et Red sont dits conjugués. Ils forment un couple d'oxydoréduction Ox/Red dit **couple redox**.

Oxydation : l'oxydation est une perte d'électrons. $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + 1e^-$

Réduction : la réduction est un gain d'électrons. $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

Celui qui perd des électrons est l'agent réducteur **Red**.

Celui qui gagne des électrons est l'agent oxydant **Ox**.

Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu'au moins un élément constitutif de l'espèce change de nombre d'oxydation.

II.2. Nombre d'oxydation (no) :

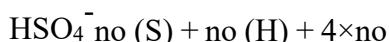
Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.

- La somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.
- Nombre d'oxydation d'un atome dans une molécule simple est égale à zéro.
- Nombre d'oxydation d'un atome ou d'une molécule neutre est égale à zéro.
- Nombre d'oxydation d'un ion monoatomique ou poly atomique est égale à sa charge.
- Somme algébrique des nombres d'oxydation des atomes dans une molécule est égale à zéro.
- Somme algébrique des nombres d'oxydation dans un ion composé est égale à sa charge.

Généralisation

Dans la grande majorité des composés, no (H) = +I et no (O) = -II. On en déduit le no des autres atomes en utilisant le fait que la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.

Exemple: ion hydrogén sulfate



$$(\text{O}) = -1$$

$$\text{Soit } \text{no(S)} + 1 - 8 = -1 \quad \text{D'où } \text{no (S)} = + \text{ VII.}$$

Exception

Example: H_2O_2 no (H) = +I, no (O) = -I, NaH no (Na) = +I, no (H) = -I.

Suivant le composé dans lequel il est considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de no.

no	-III	-II	-I	0	+I	+II	+III	+IV	+V
Azote (N)	NH_3 , NH_4^+	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	H_2NOH	N_2	N_2O	NO	HNO_2 , NO_2^-	NO_2	HNO_3 , NO_3^-

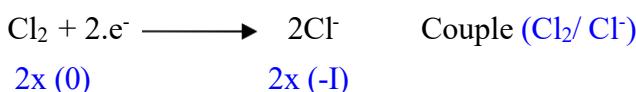
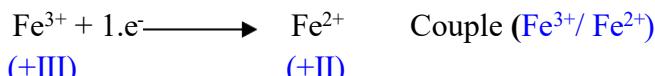
Lorsque le no d'un élément augmente, il subit une **oxydation** (il perd donc des électrons).

Lorsque le no d'un élément diminue, il subit une **réduction** (il gagne donc des électrons). La valeur absolue de la variation du no est égale au nombre d'électrons transférés.

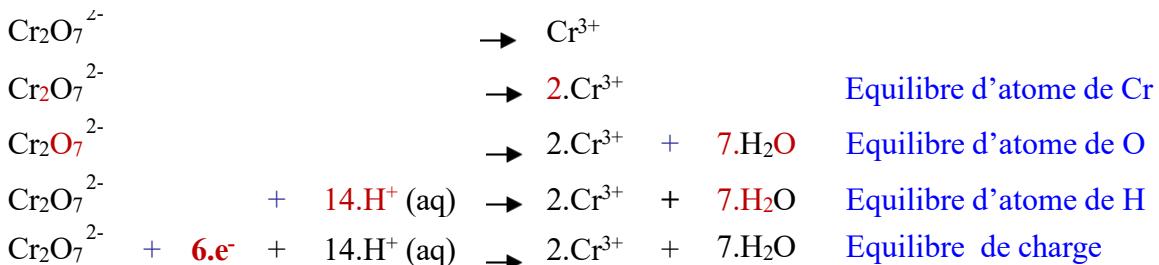
II.3. Réactions d'oxydoréduction

II.3.1. Obtention des demi-équations redox

- Equilibrer l'élément chimique oxydé ou réduit.
- Equilibrer l'élément oxygène O avec des molécules d'eau.
- Equilibrer l'élément hydrogène H avec des ions H^+ (aq) (ou des H_3O^+).
- Equilibrer la charge (électro neutralité de demi-réaction) avec des électrons e^- .



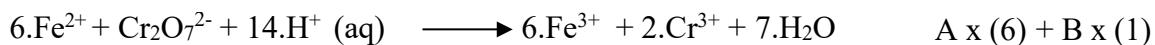
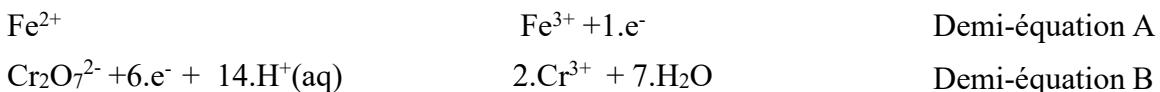
Dans les deux demi-réactions le no diminue donc on a une réduction.

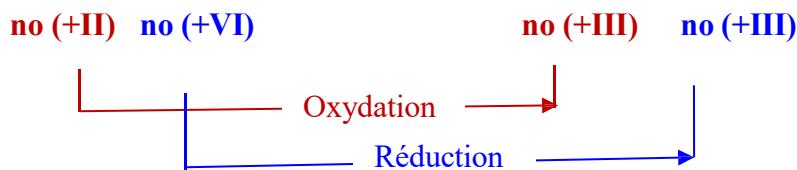


II.3.2. Equilibre des réactions redox

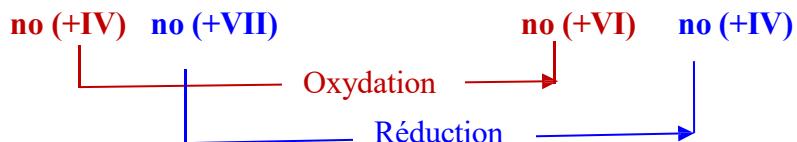
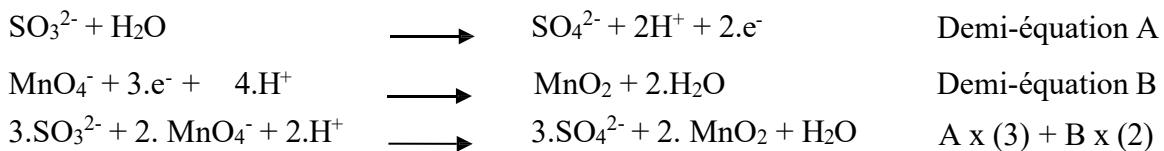
II.3.2.1. Equilibre des réactions redox en milieu acide

Exemple 1 : Réaction de l'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?





Exemple 2 :



II.3. 3.2.1. Equilibre des réactions redox en milieu basique

Étape 1 : Écrire la demi-équation du couple en milieu acide.



Étape 2 : Ajouter les ions OH⁻ de part et d'autre du signe égal.

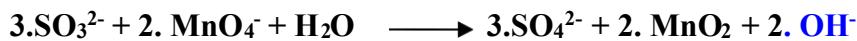
Il y a 2 ions H⁺ à gauche, il faut donc ajouter à droite comme à gauche 2 ions OH⁻.



Étape 3 : Faire apparaître les molécules d'eau.



Il y a deux molécules d'eau à gauche et une molécule d'eau à droite, il faut simplifier cette équation en enlevant une molécule d'eau de chaque côté.



II.4. Potentiel redox

II.4.1.Pile

Une pile est un générateur électrique qui résulte de l'association par une jonction électrolytique (pont salin, paroi poreuse, électrolyte fixé dans un gel...) de 2 demi-piles. Chaque demi-pile est siège soit d'une oxydation soit d'une réduction.

Une demi-pile est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox en contact avec un conducteur (le conducteur peut éventuellement être l'une des espèces Ox ou Red du couple considéré).

On appelle **électrode** le conducteur assurant la jonction avec le circuit extérieur.

Exemples :

- Lame d'argent plongeant dans une solution contenant des ions Ag^+ .
- Lame de cuivre plongeant dans une solution contenant des ions Cu^{2+} .
- Lame de zinc plongeant dans une solution contenant des ions Zn^{2+} .
- Fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

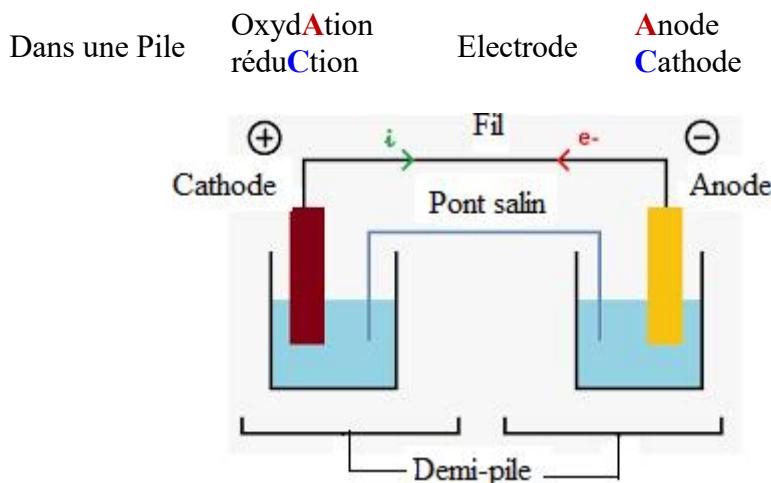


Figure III.1 : Pile Daniell.

Le pont salin c'est une solution gélifié de KCl les ions K^+ et Cl^- sont chimiquement inertes, n'interviennent pas dans la réaction redox qui est la source de l'énergie électrique.

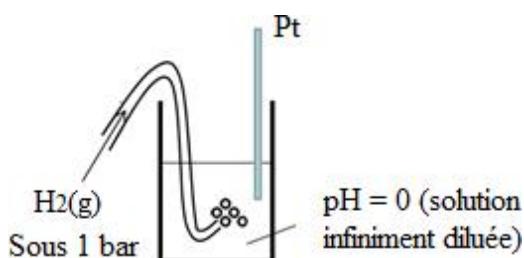
La force électromotrice (f.e.m) d'une pile, notée E , est la différence entre les deux potentiels des électrodes (oxydation et réduction) de la pile à courant nul.

II.4.1. Potentiel redox

II.4.1.1. Définition

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple E , aussi appelé potentiel d'électrode ou potentiel redox est égal à la f.e.m d'une pile dans laquelle :

Une demi-pile est celle du couple redox considéré. L'autre demi-pile est une demi-pile de référence dite électrode standard à hydrogène (ESH). Electrodé standard à hydrogène (ESH) : lame de platine plongeant dans une solution de $\text{pH}=0$ mais se comportant comme une solution diluée, et dans laquelle barbote du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ à la pression de 1 bar.



II.4.1.2. Potentiel standard E^0

C'est le potentiel redox lorsque tous les constituants de la demi-pile du couple redox sont dans leur état standard.

Par convention, et pour toute température, $E^0(H^+(aq) / H_2(g)) = 0V$. $E(ESH) = 0V$.

Tableau III.1 : Exemples de potentiel standard.

Ox/Red	$F_2(g)/F^-$	H_2O_2/H_2O	MnO_4^-/Mn_2^+	$Cr_2O_7^-/Cr^{3+}$	$O_2(g)/H_2O$	$H^+/H_2(g)$
$E^0(V)$	+2,87	+1,77	+1,51	+1,33	+1,23	0,00
Ox/Red	Pb^{2+}/Pb	Ni^{2+}/Ni	Fe^{2+}/Fe	Al^{3+}/Al	Mg^{2+}/Mg	Li^+/Li
$E^0(V)$	-0,13	-0,26	-0,44	-1,68	-2,36	-3,04

II.4.2. Formule de Nernst

Permet d'accéder, par le calcul, à la valeur du potentiel redox d'un couple dans des conditions données.

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

a.Ox + n.e⁻ → b.Red

$E_{Ox/Red}^0$: Potentiel standard.

R : Constante des gaz parfaits. 8,314 J/K/mol.

T : Température en Kelvin.

n : Nombre d'électrons échangés.

F : Constante de Faraday 1F = 96500 C/mol.

[Ox] : Concentration de l'oxydant.

[Red] : Concentration du réducteur.

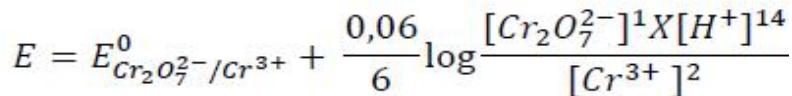
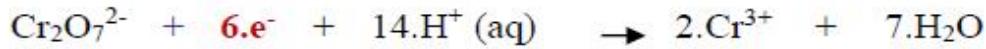
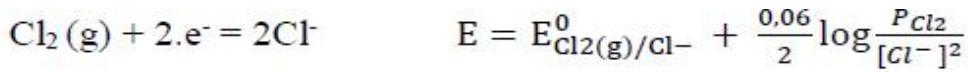
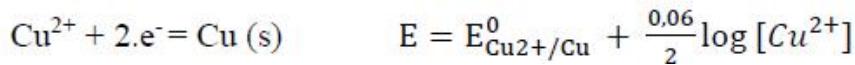
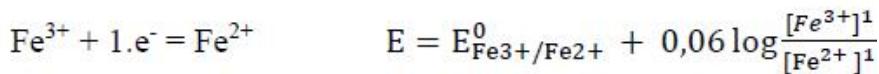
A 25°C (298K)

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,0256}{n} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

$\ln(x) = \ln 10 \times \log(x) \approx 2,3 \times \log(x)$. L'équation devient :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \approx E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Exemples :

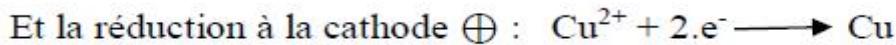


II.4.2. Application de la loi de Nernst à la pile Daniell

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$



L'équation de Nernst :

$$E^\oplus = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

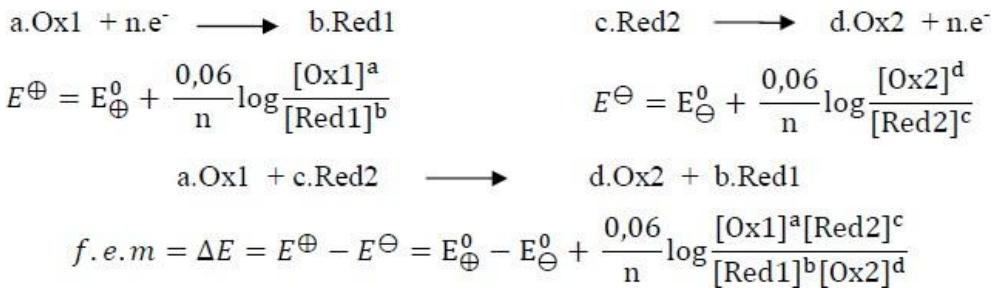
$$E^\oplus = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E^\ominus = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E^\ominus = -0,76 + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

II.4. 3. Force électromotrice (f.e.m)

La force électromotrice est la différence entre le potentiel de la réaction de réduction et le potentiel de la réaction d'oxydation, ou bien le potentiel de la réaction globale d'oxydoréduction.



II.4.3. Constante d'équilibre redox

A l'équilibre la pile s'arrête de fonctionner : $\Delta E = 0$



$$K = \frac{[\text{Ox2}]^d [\text{Red1}]^b}{[\text{Red2}]^c [\text{Ox1}]^a}$$

$$\Delta E = E^\oplus - E^\ominus = 0 = E_\oplus^0 - E_\ominus^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox1}]^a [\text{Red2}]^c}{[\text{Red1}]^b [\text{Ox2}]^d}$$

$$0 = E_\oplus^0 - E_\ominus^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox2}]^d [\text{Red1}]^b}{[\text{Red2}]^c [\text{Ox1}]^a}$$

$$0 = E_\oplus^0 - E_\ominus^0 - \frac{0,06}{n} \log K$$

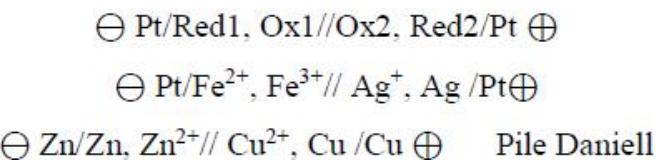
$$E_\oplus^0 - E_\ominus^0 = \Delta E^0 \rightarrow \Delta E^0 = \frac{0,06}{n} \log K \rightarrow \log K = \frac{n \cdot \Delta E^0}{0,06}$$

$$K = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^0}{0,06}} \quad \text{Constante d'équilibre}$$

$$f.e.m = \Delta E^0 - \frac{0,06}{n} \log K$$

II.4.4. Schéma d'une pile

On schématise une pile comme suit :



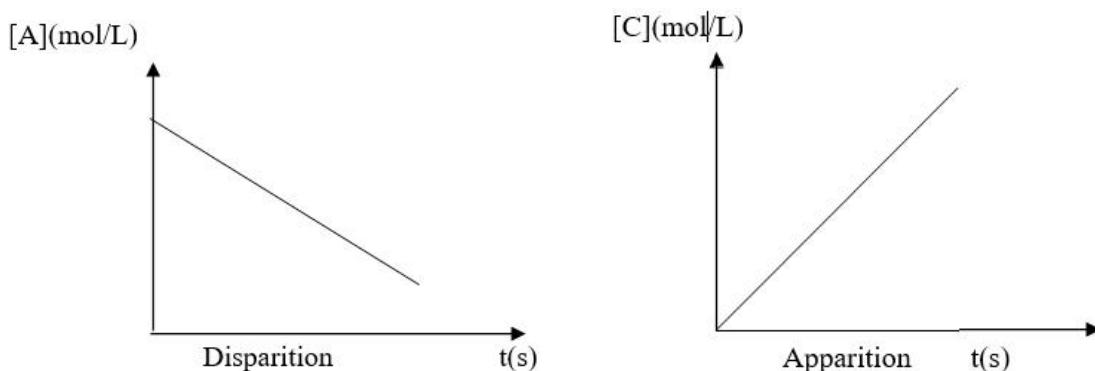
III.1. Définition

La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.

III.2. La vitesse de la réaction chimique

La vitesse d'une réaction chimique exprime la variation de concentration des produits ou des réactifs en fonction du temps ; elle correspond donc au rythme de la transformation des réactifs (disparition) ou de la formation des produits (apparition).

Elle peut être expliquée à l'aide de la théorie des collisions puis qu'elle implique le contact entre les molécules de réactifs afin qu'elles réussissent à se transformer en produits.



$$V_A = - \frac{d[A]}{dt} \quad V_B = - \frac{d[B]}{dt} \quad V_C = + \frac{d[C]}{dt}$$

III.2.1. La vitesse de réaction et la stoechiométrie



$$V = - \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

III.2.2. Les facteurs influant sur la vitesse d'une réaction

La vitesse d'une réaction chimique est influencée par les facteurs suivants :

- ✓ La nature des réactifs.
- ✓ La concentration des réactifs.
- ✓ La température.
- ✓ L'effet d'un catalyseur.

III.3. Ordre de réaction



Vitesse de formation des produits C et D (mol/l.s)

$$V_C = + \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} \quad V_D = + \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Vitesse de disparition des réactifs A et B (mol/l.s)

$$V_A = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \quad V_B = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt}$$

$$V(\text{réaction}) = V_A = V_B = V_C = V_D$$

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

La vitesse peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$V = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

K est appelée constante de la vitesse de la réaction.

Les exposants α ; β sont appelés les ordres partiels de la réaction.

La somme de α et β est l'ordre global de la réaction.

Remarque : les ordres de réaction ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale

III.3.1. Ordre zéro (0)



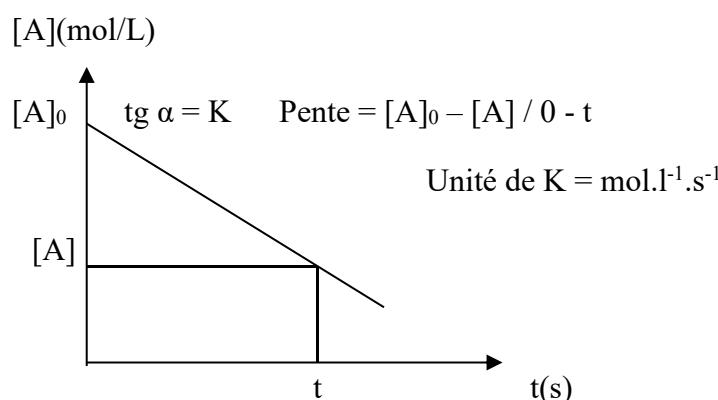
Définition de la vitesse : $v = - (d[A]/dt)$

Loi de vitesse : $v = k [A]^0 = k$ indépendant de la concentration

Équation cinétique : $- d[A]/dt = k$

Loi de vitesse intégrée : $\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t k \cdot dt \quad [A] - [A]_0 = - kt$

$$[A] = [A]_0 - kt$$



Le temps de demi-réaction :

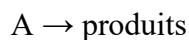
Le temps au bout duquel la quantité du réactif diminue de moitié.

Si $t = t_{1/2}$ = demi vie $[A] = [A]_0 / 2$

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 - k t_{1/2} \quad k \cdot t_{1/2} = [A]_0 - [A]_0 / 2$$

$$t_{1/2} = [A]_0 / (2k)$$

III.3.2. Ordre un (1)



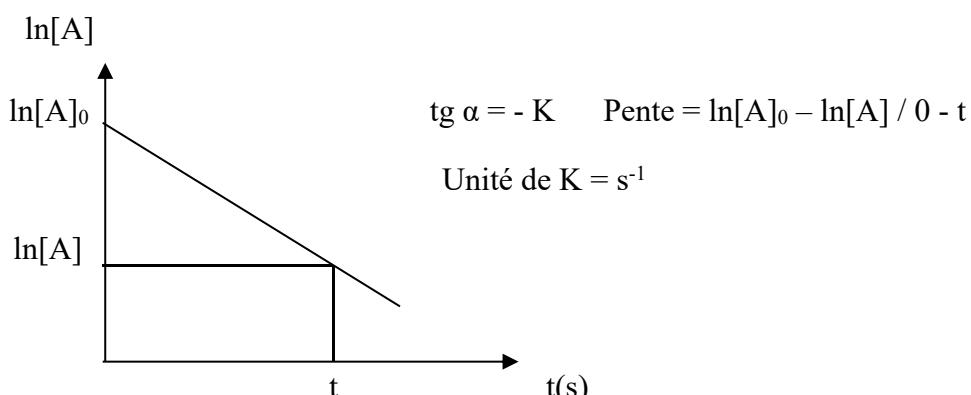
Définition de la vitesse : $v = - d[A]/dt$

Loi de vitesse : $v = k [A]^1$

Equation cinétique : $- d[A]/dt = k [A]^1 \quad d[A]/[A] = - k \cdot dt$

Loi de vitesse intégrée : $\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]/[A] = - \int_0^t k \cdot dt$

$$\ln([A]/[A]_0) = - kt \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



Le temps de demi-réaction

$$\ln([A]_0 / [A]_0 / 2) = - k \cdot t_{1/2} \quad \ln 2 = k \cdot t_{1/2} \quad t_{1/2} = \ln 2 / k$$

III.3.3. Ordre deux (2)



ou bien $A + B \rightarrow \text{produits}$

Définition de la vitesse : $v = - (d[A]/dt)$

Loi de vitesse : $v = k [A]^2$

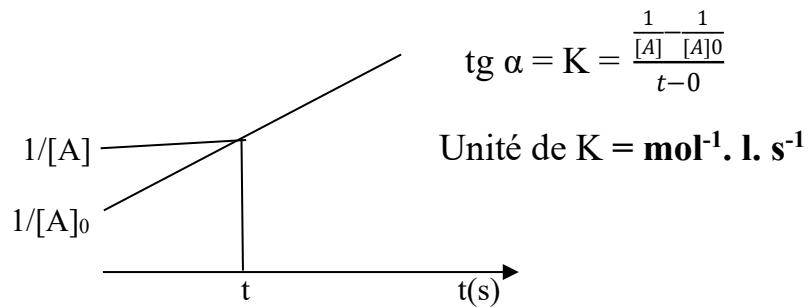
Equation cinétique : $- (d[A]/dt) = k [A]^2 \quad d[A]/[A]^2 = - k \cdot dt$

Loi de vitesse intégrée : $\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]/[A]^2 = - \int_0^t k \cdot dt$

$$(-1/[A]) - (-1/[A]_0) = - k \cdot t \quad 1/[A] - 1/[A]_0 = k \cdot t$$

$$1/[A] = k \cdot t + 1/[A]_0$$





Le temps de demi-réaction

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad \frac{1}{[A]_0}/2 - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$$2/\cancel{[A]_0} - \cancel{1/[A]_0} = k \cdot t_{1/2} \quad \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

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

IV.1. Introduction

La thermodynamique est une science qui permet de décrire, d'étudier, de quantifier les transformations (les évolutions, les échanges) entre un système donné et l'extérieur. Les notions chaleur et température sont les plus fondamentales de la thermodynamique. Elle permet au chimiste de prévoir et décrire l'état final d'un système connaissant l'état initial du même système.

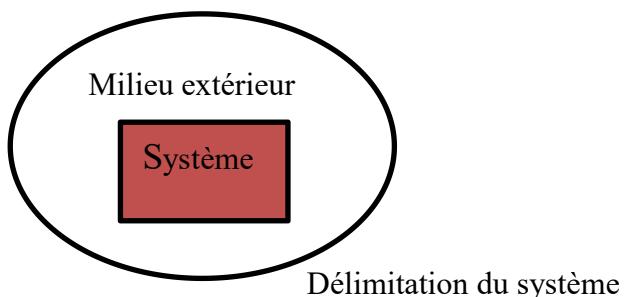
IV.2. Systèmes thermodynamiques et états d'équilibre

IV.2.1. Définition du système

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.



IV.2.2. Différents types de systèmes

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

IV.2.2.1. Système fermé

Il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Exemple : Piles électriques ; réfrigérateur.

IV.2.2.2. Système ouvert

Il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.

Exemple : eau bouillante.

IV.2.2.3. Système isolé

Aucun transfert avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière).

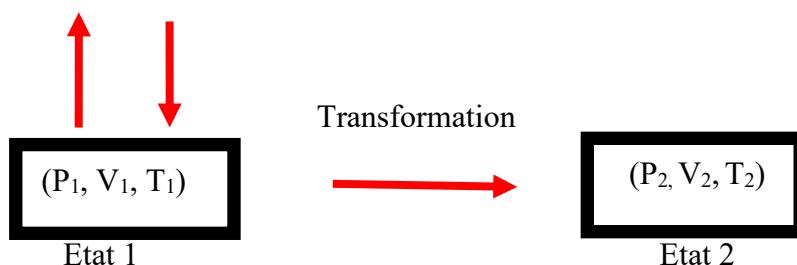
Exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement), Thermos.

IV.2.3. Evolution ou transformation du système

L'état du système est défini ou décrit par des grandeurs dites variables macroscopiques (m , P , T , V , ...etc) appelées aussi variables d'état.

Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2).

(W ou Q cédés) Ou (W ou Q reçus)



Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur.

Au cours d'une transformation, les variables d'état du système varient pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule en général hors équilibre. On distingue alors entre :

- Transformations réversibles ou (idéales) : le système peut repasser par tous les états d'équilibre mais en modifiant tous les paramètres en sens inverse. On peut repasser, par le même chemin, en allant de l'état final vers l'état initial.
- Transformations irréversibles (réelles) : son écoulement dans le temps ne peut se faire que dans un seul sens : impossible de revenir en arrière.

Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles ; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.

- Transformation cyclique : c'est une transformation où l'état final coïncide avec l'état initial après passages par plusieurs états d'équilibre successifs.

IV.3. Loi des gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression ; ceci s'exprime par la loi des gaz parfaits ; une relation simple qui lie le volume (V) ; la pression (P) et la température (T) d'un gaz : Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les particules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les interactions d'ordre électrostatique. De nombreux gaz réels vérifient avec une excellente approximation le modèle du gaz parfait, dans les conditions normales. C'est le cas des principaux gaz : l'air, le diazote et le dioxygène.

$$PV = nRT$$

Avec :

- P : la pression en pascal (Pa).
- V : le volume en m^3 .
- T : la température en $^\circ K$.
- R : la constante des gaz parfait en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Cette relation n'est valable que pour de faibles pressions où les interactions entre les molécules constitutives du gaz sont très faibles.

Dans les conditions normales, c'est à dire sous une pression de 1 bar (10^5 Pa), à $T = 273^\circ K$, 1 mole de gaz occupe 22.4 L : c'est le volume molaire des gaz.

La constante des gaz parfait R ;

$R = 8.314$ en $N \cdot m \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour : $n = 1$ mole ; $P = 101325$ Pa = 101325 (N/m^2) ; $V = 22.4$ $L = 0.00224 m^3$; $T = 273^\circ K$.

$1J = 1 N \cdot m$ donc : $R = 8.314$ en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$R = 0.082$ $L \cdot atm / mole \cdot ^\circ K$

$1cal = 4.18J$ donc : $R = 2$ cal/mole. $^\circ K$

IV.3.1. Les trois transformations de base

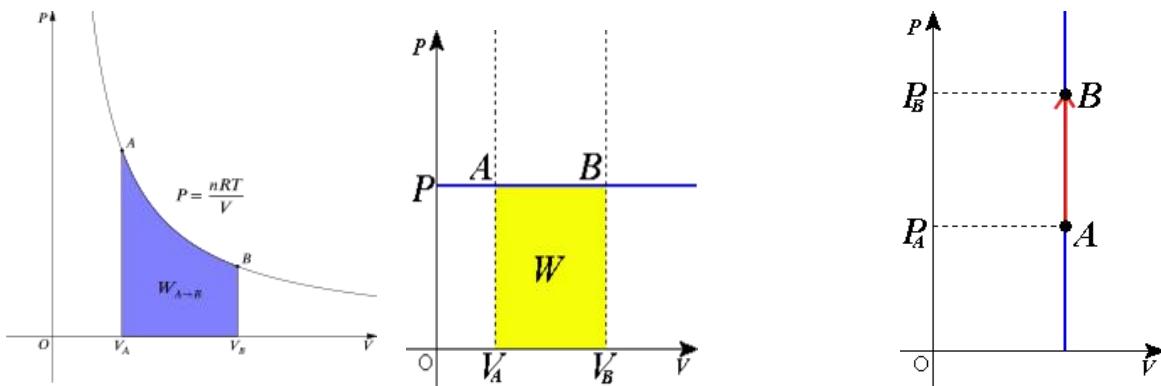
Les transformations réelles, généralement complexes, peuvent être décomposées en une succession de transformations élémentaires, simples voire basiques. Cette décomposition permet d'effectuer des calculs élémentaires de transfert de chaleur, de travail, de variation de température etc... afin de prévoir, avec une bonne approximation, le résultat d'une transformation réelle (explosion d'un mélange air-essence dans un cylindre par exemple) trois de ces transformations basiques conservent une variable d'état P , V ou T constante : il s'agit (respectivement) de la transformation isobare, isochore puis isotherme.

Transformation isobare : la pression du système reste constante lors de la transformation.

Transformation isochore : le volume du système reste constant lors de la transformation.

Transformation isotherme : la température du système reste constante lors de la transformation.

IV.3.2. Diagramme de Clapeyron



Une transformation isotherme entre A et B pour un gaz parfait

une transformation isobare ($P=\text{cte}$)

une transformation isochore ($V=\text{cte}$)

IV.4. Le premier principe de la thermodynamique

IV.4.1. Définition de l'énergie interne

On appelle énergie interne U , une grandeur extensive définie comme la somme de toutes les énergies échangées entre le système et le milieu extérieur. Ces énergies sont de deux types :

- Les travaux des forces (W) qui s'exercent sur le système.
- Les quantités de chaleur (Q) qui s'échangent.

Le premier principe postule que la variation d'énergie interne dU d'un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final. $dU = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$ est indépendant des transformations qui amènent le système de l'état initial à l'état final. Si des travaux W et des quantités de chaleur Q amènent le système de l'état initial à l'état final

$$\Delta U = W + Q$$

IV.4.2. La Chaleur (Q)

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [kcal].
- Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme 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, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

Elle est liée à une variation de température (ΔT) 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 (ΔT).

- Pour une transformation infinitésimale :

$$Q = m.C. \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n.C. \Delta T$$

Où :

m : La masse de la matière du système.

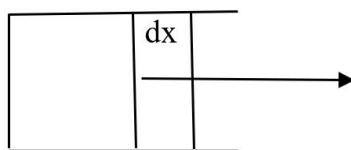
n : Le nombre de moles du système.

C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en $[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ ou $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$. Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v).

IV.4.3. Le travail (W)

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

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique ; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes).
- Ce n'est pas une fonction d'état. Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système déformable (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :



Un travail résultant d'un déplacement de piston. On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :

$$P = F/S$$

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement (dx) :

$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot S \cdot dV/S = P \cdot dV$$

$$dW = P \cdot dV \quad \text{en (N.m) ou (J)}$$

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$dW = -P.dV$$

Remarque :

- Le signe (-) est imposé par la convention de signe d'énergie.
- Si le piston se déplace vers la droite (> 0) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail < 0 (négatif). Si le piston se déplace vers la gauche (0) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail > 0 (positif).

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final (2) ; la variation du travail est :

$$W_{1-2} = - \int P dV$$

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

- a) Pour une transformation isobare ($P = \text{Constante}$)

$$W_{1-2} = - \int P dV = -P \int dV = -P(V_2 - V_1)$$

- b) Pour une transformation isotherme ($T = \text{Constante}$)

$$W_{1-2} = - \int P dV$$

$P \neq \text{constante}$; Gaz parfait : $PV = nRT$

$P = nRT/V$

$$W_{1-2} = - \int \frac{nRT dV}{V} = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{1-2} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

On a: $P_1 V_1 = nRT_1$

$P_2 V_2 = nRT_2$

$$P_2/P_1 = V_1/V_2$$

$$W_{1-2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

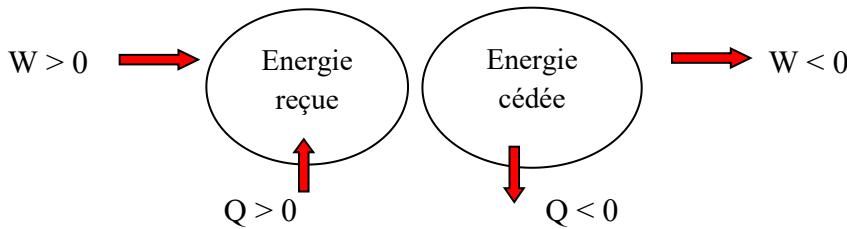
- c) Pour une transformation isochore ($V = \text{Constante}$)

Pas de variation de volume, donc $dV = 0$

$$W_{1-2} = - \int P dV = 0$$

IV.4.4. Convention du signe d'énergie

- Les énergies (W, Q) reçues par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+).
- Les énergies (W, Q) cédées par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).



Le premier 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 dégrade pas).
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- 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 final (2): on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

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

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale):

$$dU = \int dW + \int dQ$$

IV.4.4. 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 (ΔU) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, 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.

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« 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) ».

IV.4.5. Enthalpie (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive. L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée. L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante :

$$H = U + PV$$

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]
- C'est aussi une fonction d'état, comme l'énergie interne.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale :

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

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

$$dH = dQ - PdV + PdV + VdP$$

Soit : $dH = dQ + VdP$

IV.4.6. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour éléver d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié. Son unité en système international est le [J/Kg.K] si elle massique ou bien [J/mol.K] si elle est molaire.

a) Pour une transformation isochore ($V = \text{constant}$)

$dU = dQ$ ($dV = 0$ donc $dW = 0$) D'où : $\Delta U = Q = n C_v \Delta T = Q_v$
 Ce qui donne $C_v = (dU/dT) v$
 C_v : Capacité calorifique à volume constant.

b) Pour une transformation isobare (P constante)

$dH = dQ$ ($dP = 0$)
 D'où : $\Delta H = \Delta Q = n C_p \Delta T$
 Ce qui donne : $C_p = (dH/dT) p$
 C_p : Capacité calorifique à pression constante.

c) Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER)

Sachant que : $dH = dU + d(PV)$

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

On aura la relation de MAYER :

$$C_p - C_v = R$$

IV.4.7. Les transformations réversibles

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature. On va étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique). L'étude comporte la définition de l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation graphique de cette transformation dans un diagramme de Clapeyron, la définition des deux fonctions d'état (énergie interne et enthalpie) et les deux formes de l'énergie (travail et chaleur).

IV.4.8. Transformation isochore (V = constant)

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ($dV = 0$). L'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = n R T$

Donc :

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

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

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

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

Calcul du travail (W) :

$$dW_{1-2} = - P dV$$

$$W_{1-2} = - \int P dV = 0 \quad \text{donc : } W_{1-2} = 0$$

Calcul de quantité de chaleur (Q):

$$Q_{1-2} = m C_v \Delta T = Q_v$$

Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = W_{1-2} + Q_{1-2} = m C_v (T_2 - T_1) = Q_v$$

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

IV.4.9. Transformation isobare ($P = \text{constante}$)

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

L'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = n R T$

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

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

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

$$\text{On aura : } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

✓ **Calcul du travail (W)**

$$W_{1-2} = - \int P dV = - P \int dV = - P (V_2 - V_1)$$

$$W_{12} = - P_1 (V_2 - V_1) = - P_2 (V_2 - V_1)$$

Ou bien : $W_{12} = - P (V_2 - V_1) = - (P_2 V_2 - P_1 V_1) = - (nRT_2 - nRT_1)$

$$W_{1-2} = - nR (T_2 - T_1)$$

✓ **Calcul de quantité de chaleur (Q)**

$$dH = dU + d(PV) = dQ - PdV + PdV + VdV$$

$$Q_{1-2} = \Delta H = Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$

✓ **Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie**

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

$$\text{Donc : } \Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$$

$$\text{Et : } \Delta H = n C_p (T_2 - T_1)$$

IV.4.10. Transformation isotherme ($T = \text{constante}$)

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

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

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

Avec : $T_1 = T_2$; donc : $P_1 V_1 = P_2 V_2$

Donc, l'équation d'état des isothermes est :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n = PV = \text{cste}$$

✓ **Calcul du travail**

$$W_{1-2} = - \int P dV = - \int nRT dV/V = - nRT \int P dV/V = - nRT \ln V_2/V_1$$

$$W_{1-2} = nRT \ln V_1/V_2 = nRT \ln P_2/P_1$$

✓ **Calcul de quantité de chaleur**

$$T = \text{cste} ; U = f(T) ; \text{donc} : \Delta U = 0 ; \text{donc} :$$

$$Q_{1-2} = - W_{1-2} = nRT \ln P_1/P_2$$

✓ Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie

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

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

IV.4.11. Transformation adiabatique réversible ($dQ = 0$)

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

$$\text{On a : } dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ - P dV$$

$$\text{Donc : } dQ = dU + P dV \text{ or } (dU = n Cv dT)$$

$$\text{Alors : } dQ = n Cv dT + P dV = 0$$

$$n Cv dT = - P dV \quad (1)$$

$$\text{On a aussi: } \Delta H = dU + d(PV) = dQ - P dV + P dV + V dP$$

$$dQ = dH - V dP \text{ or } (dH = n Cp dT)$$

$$\text{Donc : } dQ = n Cp dT - V dP = 0$$

$$n Cp dT = V dP \quad (2)$$

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

$$\frac{n Cv dT}{n Cp dT} = \frac{-P dV}{V dP}$$

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

$$\left(\frac{dP}{P}\right) \frac{Cv}{Cp} = \frac{-dV}{V}$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right) \frac{Cv}{Cp} \left(\frac{Cp}{Cv}\right) = \left(\frac{Cp}{Cv}\right) \frac{-dV}{V}$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right) = - \left(\frac{Cp}{Cv}\right) \frac{dV}{V}$$

On pose que : $\frac{Cp}{Cv} = \gamma$ γ est dite la constante adiabatique ;

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

$$\int \frac{dP}{P} = - \gamma \int \frac{dV}{V} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = - \gamma \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^\gamma$$

$$\text{Donc : } \frac{P_2}{P_1} = \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^\gamma$$

Donc on aura cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de LAPLACE :

$$P_2 * V_2^\gamma = P_1 * V_1^\gamma$$

✓ Calcul du travail

$$W_{1-2} = - \int P dV$$

$$dU = dQ + dW = dW \quad (dQ=0)$$

$$\text{Donc : } dW = dU = n C_V dT$$

$$W_{12} = \int dU = \int n C_V dT = n C_V \int dT = n C_V \Delta T$$

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

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

$$C_v = R / (\gamma - 1)$$

$$\text{Donc : } W_{1-2} = \frac{n R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1) = \frac{n R T_2 - n R T_1}{(\gamma - 1)}$$

$$W_{1-2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}$$

✓ Calcul de la quantité de chaleur

La transformation est adiabatique, donc pas de variation de la quantité de chaleur.

$$Q_{1-2} = 0$$

✓ Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = W_{1-2}$$

$$\text{Et : } \Delta H = Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$

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

$$\text{Donc : } \Delta H = \gamma n C_v (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

Insuffisance du premier principe

Exemple

Un système S isolé constitué de deux corps C1 et C2 de températures T1 et T2 (T1 > T2), mis en contact. Ils échangent donc de la chaleur de façon spontanée (la transformation est irréversible).

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q = 0$ (Système Isolé)

Or $W = 0 \rightarrow Q = Q_1 + Q_2 = 0$ donc $Q_1 = -Q_2$

A partir de là, on ne peut faire aucune conclusion sur le sens de transfert de la chaleur c.-à-d. sur le signe de Q)

Conclusion

Le premier principe ne s'applique pas au transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud.

Nécessité d'un deuxième principe

Vu l'insuffisance du 1er principe, Il est nécessaire de disposer d'un 2^{ème} principe qui caractérise le sens d'une évolution (transformation) et qui rend compte de son éventuel caractère irréversible.

IV.5. Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique va compléter le premier principe. En effet, ce dernier ne nous dit rien du « sens » d'évolution spontané des phénomènes thermodynamiques (et de tout phénomène physico-chimique en général). Nous savons, par l'expérience quotidienne, que les transformations se déroulent spontanément dans un sens et pas dans l'autre, les transformations réelles sont dites irréversibles. Comme l'exemple de l'oxydation spontanée du fer de la carrosserie d'une voiture par le dioxygène de l'air.

Autre exemple, la chaleur s'écoule spontanément des corps chauds vers les corps froids, la chaleur ne retourne pas spontanément du corps froid vers le corps chaud (on peut forcer la nature à réaliser cela mais de façon non spontanée, il faut fournir du travail, c'est le principe d'un réfrigérateur).

Le second principe va aussi nous permettre de déterminer les performances théoriques optimales que peuvent atteindre toutes les machines thermiques (quelle que la soit la technologie utilisée, ce qui fait toute la puissance du second principe). Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état l'entropie notée S. Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative ; l'entropie d'un système isolé ne peut que croître, l'énergie d'un système isolé reste constante. C'est pourquoi on relie souvent l'entropie à la « flèche du temps » qui impose aux phénomènes physiques d'être temporellement orientés du passé vers le futur, c'est-à-dire d'être irréversibles.

Le concept d'énergie nous est familier contrairement à celui d'entropie. On peut dire que l'entropie caractérise le désordre d'un système ou plus précisément que l'entropie

caractérise le manque d'information sur ce système. Une compréhension profonde de l'entropie nécessite l'étude de la physique statistique.

IV.5.1. Entropie

Considérons un système fermé qui se transforme d'un état initial (A) vers un état final (B) en échangeant la chaleur avec le milieu externe à la température T. On définit une nouvelle fonction d'état appelé « Entropie » notée S dont la variation $\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_A$ est donnée par les expressions suivantes :

a) Pour une transformation réversible :

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_B + \Delta S_A = \int_A^B dQ_{\text{rév}} / T$$

b) Pour une transformation irréversible

$$\Delta S_{\text{syst}} > \int_A^B dQ_{\text{irrév}} / T \quad \longrightarrow \quad \text{terme d'échange } \Delta S_e$$

Cette intégralité est dite intégralité de Clausius.

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_i + \int_A^B dQ_{\text{irrév}} / T$$

ΔS_i = entropie créée

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_i + \Delta S_e$$

Pour déterminer la valeur de ΔS_{syst} au cours d'une transformation irréversible on imagine que le système se transforme d'une manière, réversible en l'amenant du même état initial ou même état final (S et une fonction d'état). ΔS ne dépend pas du chemin et de la manière dont se déroule la transformation la valeur de ΔS dépend des états initial et final.

$$\Delta S_{\text{syst}} = \int_A^B dQ_{\text{rév}} / T = \Delta S_i + \int_A^B dQ_{\text{irrév}} / T$$

Remarques

- 1) S est une grandeur extensive, elle est exprimée en J.K⁻¹.
- 2) T est la température d'échange, elle est égale à la température du système uniquement pour les transformations réversibles.
- 3) Pour une transformation adiabatique : $\Delta S = 0$.
- 4) Pour une transformation isotherme ΔS est donnée quelque-soit la transformation (réversible ou irréversible) par la relation:

$$\Delta S = \int_A^B dQ_{\text{rév}} / T$$

IV.5.2. Signification physique de l'entropie

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation). L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du désordre régnant à l'échelle moléculaire.

Entropie = désordre

La variation d'entropie, au cours d'une transformation, caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation :

- Si $\Delta S > 0 \implies$ augmentation du désordre à l'échelle microscopique.
- Si $\Delta S < 0 \implies$ l'ordre augmente à l'échelle microscopique.

IV.5.3. Enoncé de la loi

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation du désordre global incluant le désordre du système et le désordre du milieu extérieur. On dit encore qu'il y a création d'entropie car la fonction d'état entropie : S , est une mesure du désordre.

$$\Delta S_{\text{global}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

Dans le cas d'une transformation réversible, la création d'entropie est nulle.

Remarques

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante puisqu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- L'entropie d'un système peut diminuer mais cela signifie que l'entropie du milieu extérieur augmente de façon plus importante ; le bilan entropique étant positif ou nul si la transformation est réversible.

$$\Delta S_{\text{global}} = 0 \quad (\Delta S_{\text{syst}} = -\Delta S_{\text{ext}}) \quad \text{pour une transformation réversible.}$$

$$\Delta S_{\text{global}} > 0 \quad (\Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}) > 0 \quad \text{pour une transformation irréversible.}$$

Ainsi, on conclue que:

-Si l'entropie totale augmente, la transformation est irréversible

- Si l'entropie totale reste constante, la transformation est réversible.
- Si l'entropie diminue, la transformation est impossible.

IV.5.4. Expression de l'entropie pour les gaz parfaits

✓ **Expression en fonction de T et V :**

Pour une transformation réversible on a : $dU = dQ_{rev} + dW_{rev}$

$$\text{Et } dQ = T.dS$$

$$dW = - P.dV$$

$$\implies dU = T.dS - P.dV$$

Puisque T.V.P et S sont des variables d'état ; cette équation est valable pour les transformations irréversibles qui se passe entre les deux même états initial et final.

Le cas d'un gaz parfait : $dU = n.Cv.dT$

$$\implies n.Cv.dT = T.dS - P.dV$$

$$dS = n.Cv.dT/T + P.dV/T \quad \text{on a : } PV = nRT \implies P/T = nR/V$$

$$dS = n(Cv.dT/T + R.dV/V)$$

$$\implies \Delta S = S_2 - S_1 = n [Cv.\ln(T_2/T_1) + R.\ln(V_2/V_1)]$$

Pour une transformation isochore $V = \text{cste}$: $\Delta S = n Cv.\ln(T_2/T_1)$

Pour une transformation isotherme $T = \text{cste}$: $\Delta S = n.R.\ln(V_2/V_1)$

✓ **Expression en fonction de T et P :**

On a : $dS = n(Cv.dT/T + R.dV/V)$ et $PV = nRT$

$$d(PV) = d(nRT) \implies dP.V + P.dV = nR.dT$$

$$dP.V/P.V + P.dV/P.V = nR.dT/P.V$$

$$\implies dP/P + dV/V = dT/T \implies dV/V = dT/T - dP/P$$

On a : $dS = n(Cv.dT/T + R.dV/V)$

$$dS = n(Cv.dT/T + R.(dT/T - dP/P)) \implies dS = n[(Cv + R)dT/T - R.dP/P]$$

$$dS = n[C_p dT/T - R.dP/P]$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = n [C_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)]$$

Pour une transformation isotherme $T = \text{cste}$: $\Delta S = -nR \ln(P_2/P_1)$

Pour une transformation isobare $P = \text{cste}$: $\Delta S = n C_p \ln(T_2/T_1)$

IV.5.5. Variation de l'entropie pour les changements de phase

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique : vaporisation, fusion, sublimation ; ΔS est donnée par :

$$\Delta S = n (\text{ou } m) H_{\text{changement}} / T_{\text{changement}}$$

Vaporisation : $\Delta S_{\text{vap}} = n (\text{ou } m) H_{\text{vap}} / T_{\text{vap}}$

Fusion : $\Delta S_{\text{fus}} = n (\text{ou } m) H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}}$

Sublimation : $\Delta S_{\text{sub}} = n (\text{ou } m) H_{\text{sub}} / T_{\text{sub}}$

IV.5.6. Entropie des solides et des liquides

D'après le premier principe :

$$dU = dQ + dW \quad \text{et on a aussi} \quad dQ = T.dS \quad \text{d'où :}$$

$$dU = T.dS - P.dV$$

$$\text{D'une autre part : } H = U + PV \quad \Rightarrow \quad dH = dU + PdV + VdP \quad \text{d'où :}$$

$$dH = T.dS + VdP$$

Pour les liquides et les solides, la pression varie peu, donc on néglige les termes PdV et VdP d'où :

$$dU = T.dS \quad \text{et} \quad dH = T.dS \quad \Rightarrow \quad dU = dH \quad \text{et on aura :}$$

$$dS = dU/T = dH/T = n C dT/T$$

C : est la capacité calorifique molaire du système.

Pour les liquides et les solides : $C_v = C_p$ et elle est approximativement constante, d'où :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C dT/T$$

$$\Delta S = n C \ln T_2/T_1 \quad \text{ou} \quad \Delta S = m C \ln T_2/T_1$$

IV.5.7. Application du 2ème principe aux machines thermiques

a) Définition d'une machine thermique

Une machine thermique est un système qui fonctionne grâce à un fluide (gaz) auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie mécanique(W) et calorifique(Q) avec l'extérieur.

b) Cycle de CARNOT

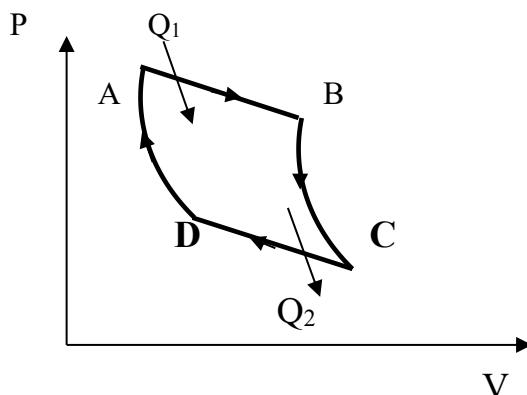
Un cycle de CARNOT est une série de transformations réversibles fermées, au cours de laquelle le système qui évolue échange de la chaleur avec deux sources de chaleur, l'une 'chaude' à la température T_1 , l'autre 'froide' à la température $T_2 < T_1$.

Le cycle de CARNOT est constitué de deux isothermes T_2 et T_1 et de deux adiabatiques réversibles.

Le fluide évoluant, est supposé un gaz parfait.

AB : isotherme au cours de laquelle le fluide échange une quantité de chaleur Q_1 .

CD: Isotherme au cours de laquelle le fluide échange une quantité de chaleur Q_2 .



Cycle de Carnot

Isotherme AB: le système est en contact avec la source chaude T_1 ($T_1 > T_2$) avec laquelle il échange une quantité de chaleur Q_1 . La variation d'entropie du système est : $\Delta S_1 = Q_1/T_1$

Isotherme CD: le système est en contact avec la source froide T_2 avec laquelle il échange une quantité de chaleur Q_2 . La variation d'entropie du système est : $\Delta S_2 = Q_2/T_2$

Adiabatiques BC et DA: le système est isolé thermiquement. La variation d'entropie au cours de ces transformations adiabatiques réversibles est nulle.

$$\text{Ainsi : } \Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad Q_1/T_1 = Q_2/T_2 = 0$$

On retrouve l'égalité de Carnot pour un cycle ditherme réversible.

On définit le rendement (r) de cette machine par : $r = \text{Gain} / \text{dépense}$

$$r = \text{travail obtenu} / \text{chaleur fournie par la source chaude} = -W/Q_1$$

c) Théorème de Carnot

Le rendement d'un moteur (cycle) réversible est supérieur au rendement d'un moteur (cycle) irréversible fonctionnant entre les deux mêmes sources. Ce rendement maximal ne dépend que des températures T_1 de la source chaude et T_2 de la source froide.

Preuve : Le rendement d'un moteur ditherme réversible est :

$$r^{\text{rév}} = -W^{\text{rév}}/Q_1^{\text{rév}} = (Q_1^{\text{rév}} + Q_2^{\text{rév}}) / Q_1^{\text{rév}} = 1 + (Q_2^{\text{rév}} / Q_1^{\text{rév}})$$

Ce rendement ne dépend que des températures des sources chaudes et froides (T_1 et T_2 respectivement).

Cas d'un moteur ditherme irréversible :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S^r + S^c = 0 \quad \text{donc : } S^r = -S^c$$

$$\Rightarrow S^r < 0 \quad (\text{puisque } S^c > 0) \quad \text{donc : } Q_1^{\text{irrév}}/T_1 + Q_2^{\text{irrév}}/T_2 < 0$$

$$\text{Ainsi : } Q_2^{\text{irrév}}/Q_1^{\text{irrév}} = -T_2/T_1$$

$$\text{Donc le rendement est : } r^{\text{irrév}} = -W^{\text{irrév}}/Q_1^{\text{irrév}} = 1 + (Q_2^{\text{irrév}} / Q_1^{\text{irrév}}) < 1 - (T_2 / T_1)$$

$$\text{Conclusion : } r^{\text{irrév}} < r^{\text{rév}}$$

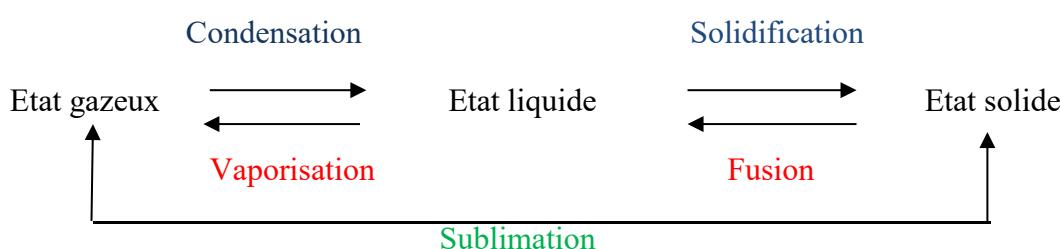
IV.6. Thermochimie

La thermochimie est la branche qui s'intéresse, aux changements de chaleur qui accompagnent les réactions chimiques. Elle puise principalement ses fondements dans la thermodynamique.

IV.6.1. Changement de l'état physique

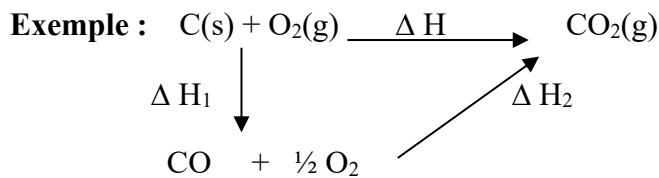
La matière peut exister sous 3 états physiques. - Etat solide - Etat liquide - Etat gazeux.

On parle de changement d'état lorsqu'un corps passe d'un état physique à un autre. Ces changements d'état peuvent avoir lieu bien souvent lorsqu'un corps gagne ou cède de la chaleur, on parle aussi de transfert d'énergie.



IV.6.2. Loi de Hess

La chaleur d'une réaction peut être mesurée expérimentalement. Cependant, cela n'est toujours pas possible. À $V = \text{cste}$ ou à $P = \text{cste}$, la quantité de chaleur ne dépend pas du chemin suivi, elle dépend uniquement de l'état initial et l'état final : Cette propriété permet le calcul de ou mise en jeu lorsqu'il n'est pas possible de la déterminer directement.



$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{produits}} - \Delta H_{\text{réactifs}} = [\text{H}_{\text{(CO)}} + \frac{1}{2} \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}}] - [\text{H}_{\text{(C)}} + \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}}]$$

$$\Delta H_2 = \text{H}_{\text{(CO}_2\text{)}} - [\text{H}_{\text{(C)}} + \frac{1}{2} \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}}]$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \text{H}_{\text{(CO)}} + \frac{1}{2} \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}} - \text{H}_{\text{(C)}} - \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}} + \text{H}_{\text{(CO}_2\text{)}} - \text{H}_{\text{(C)}} - \frac{1}{2} \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}} = \text{H}_{\text{(CO}_2\text{)}} - [\text{H}_{\text{(C)}} + \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}}]$$

$$\Delta H = \text{H}_{\text{(CO}_2\text{)}} - [\text{H}_{\text{(C)}} + \text{H}_{\text{(O}_2\text{)}}]$$

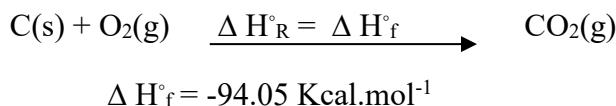
La valeur de ΔH est la même quel que soit le chemin suivi. Elle est égale à la somme des caractéristiques de chaque étape. Ce résultat est la conséquence d'un principe appelé :

« Loi de Hess ».

$$\Delta H_R = \sum H_i$$

IV.6.3. Enthalpie standard de formation

Par définition, l'enthalpie de formation d'un composé est la variation d'enthalpie qui correspond à la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants (corps simples). Dans les conditions standards, on définit « l'enthalpie standard de formation » qui correspond à l'enthalpie de la synthèse d'une mole du composé à partir des corps simples, pris à l'état standard.



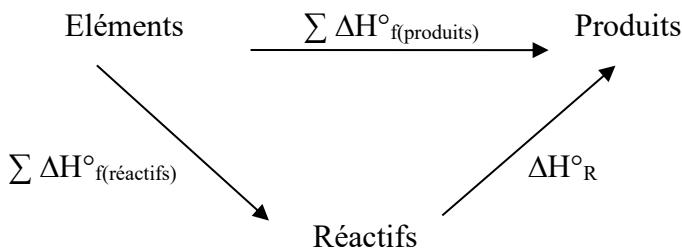
Remarque: Pour un corps simple $\Delta H_f^\circ = 0$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0 ; \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = 0 ; \Delta H_f^\circ(\text{C}) = 0 ; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$$

IV.6.4. Détermination de la chaleur de réaction ΔH°_R à partir de ΔH_f°

Dans une réaction chimique, pour obtenir les produits on peut imaginer deux processus :

- 1) Formation des produits à partir des éléments (corps simples) : c'est le processus direct ;
- 2) formation des réactifs à partir des éléments puis transformation des réactifs aux produits.

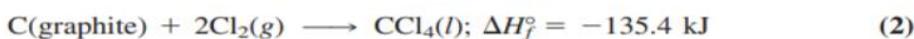
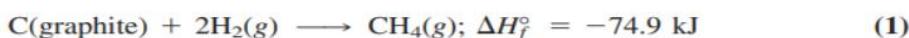


D'après HESS : $\sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) = \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) + \Delta H_R^\circ$ d'où :

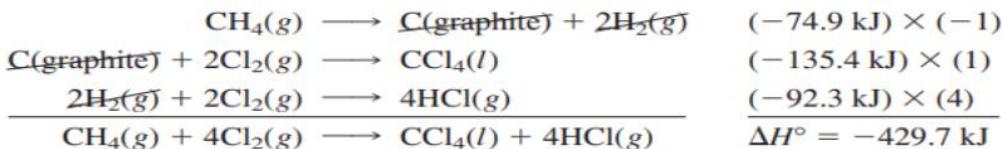
$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

Étant pour une mole, il faut tenir compte des coefficients stœchiométriques qui interviennent dans la réaction.

Example:



You now apply Hess's law. Since you want CH_4 to appear on the left, and CCl_4 and 4HCl on the right, you reverse Equation 1 and add Equation 2 and $4 \times$ Equation 3.



IV.6.5. Loi de Kirchhoff

La « loi » de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie standard de réaction à la température T_1 , connaissant l'enthalpie standard de réaction à la température T .

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T n \Delta C_p dT$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^T n \Delta C_v dT$$

Bibliographie

- [1] J-L Brisset, A. Addou , M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, Chimie analytique en solution Principes et Applications 2e édition.
- [2] Ca. Chau-herreillat D., Des expériences de la famille Acide-Base. 3e éd.
- [3] Ca. Chau-herreillat D., Des expériences de la famille Red-Ox. 2e éd.
- [4] De Po Vere P., Chimie générale. 3e éd.
- [5] De Po Vere P., Chimie organique. 2e éd.