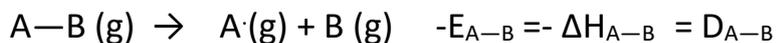
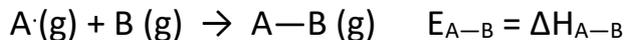
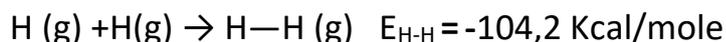


Energie de liaison E

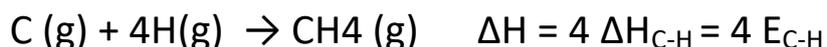
C'est l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de liaison A-B à l'état gazeux à partir des atomes A et B à l'état gazeux eux aussi.



D_{A-B} est l'énergie de dissociation de la liaison A-B $E_{A-B} < 0$ $D_{A-B} > 0$



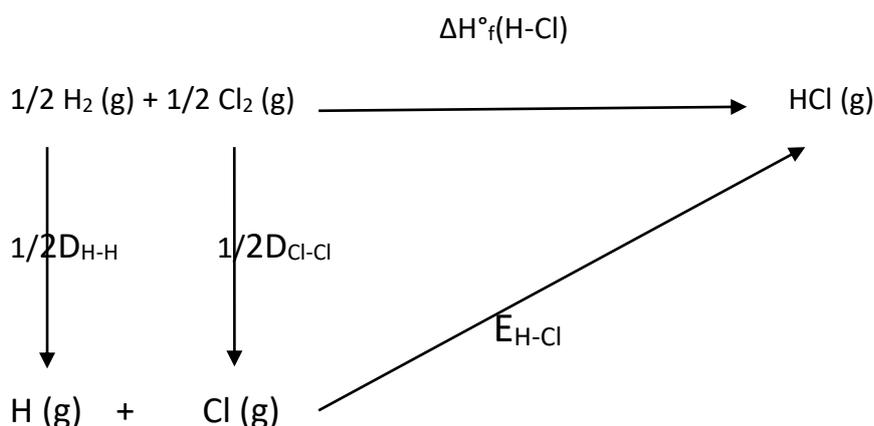
Pour les molécules polyatomiques l'enthalpie de formation de ces molécules à l'état gazeux à partir des atomes gazeux est égale à la somme des énergies des liaisons en commun.



Quelle est la différence entre ΔH°_f et ΔH (énergie de liaison).

EXP 01 :

Trouvez l'énergie de liaison E_{H-Cl} sachant que $E_{H-H} = -104,2 \text{ Kcal/mol}$
 $E_{Cl-Cl} = -58 \text{ Kcal/mol}$ et $\Delta H^\circ_f(H-Cl) = -22 \text{ Kcal/mol}$.



$$\Delta H^\circ_f(H-Cl) = 1/2 D_{H-H} + 1/2 D_{Cl-Cl} + E_{H-Cl} = -1/2 E_{H-H} - 1/2 E_{Cl-Cl} + E_{H-Cl}$$

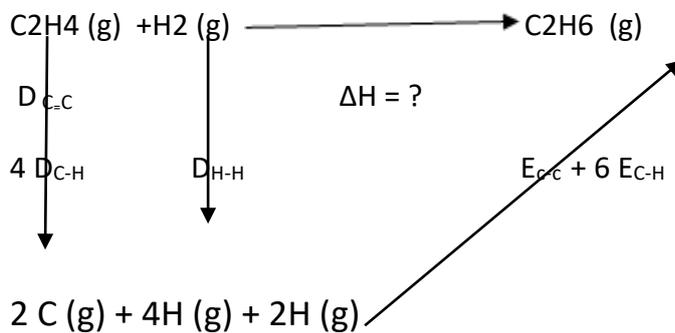
$$E_{H-Cl} = \Delta H^{\circ}_f(H-Cl) + 1/2 E_{H-H} + 1/2 E_{Cl-Cl} = -22 - 104,2/2 - 58/2 = -103 \text{ Kcal/mol.}$$

EXPO2:

Calculer ΔH de la réaction suivante:



$$E_{H-H} = -104 \text{ Kcal/mol} \quad E_{C-H} = -98,8 \text{ Kcal/mol} \quad E_{C-C} = -83,1 \text{ Kcal/mol} \quad E_{C=C} = -147 \text{ Kcal/mol.}$$



$$\begin{aligned} \Delta H &= D_{C=C} + 4 D_{C-H} + D_{H-H} + E_{C-C} + 6 E_{C-H} \\ &= - (E_{C=C} + 4 E_{C-H} + E_{H-H}) + (E_{C-C} + 6 E_{C-H}) \\ &= (E_{C-C} + 6 E_{C-H}) - (E_{C=C} + 4 E_{C-H} + E_{H-H}) \end{aligned}$$

$$\Delta H = \sum E_{\text{PRODUITS}} - \sum E_{\text{Réactifs}}$$

DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Transformation spontanée :

C'est une transformation qui se fait par elle-même dans un seul sens sans action d'un facteur extérieur et elle ne peut pas venir à son état initial sans l'action du milieu extérieur.

EXP : 1- Contact de deux corps ayant différentes températures T1 et T2.

2- Mélange de deux gaz.(spontanée)

L'opération inverse est possible seulement avec l'intervention du milieu extérieur.

Conséquence : les transformations spontanées ne sont pas réversibles.

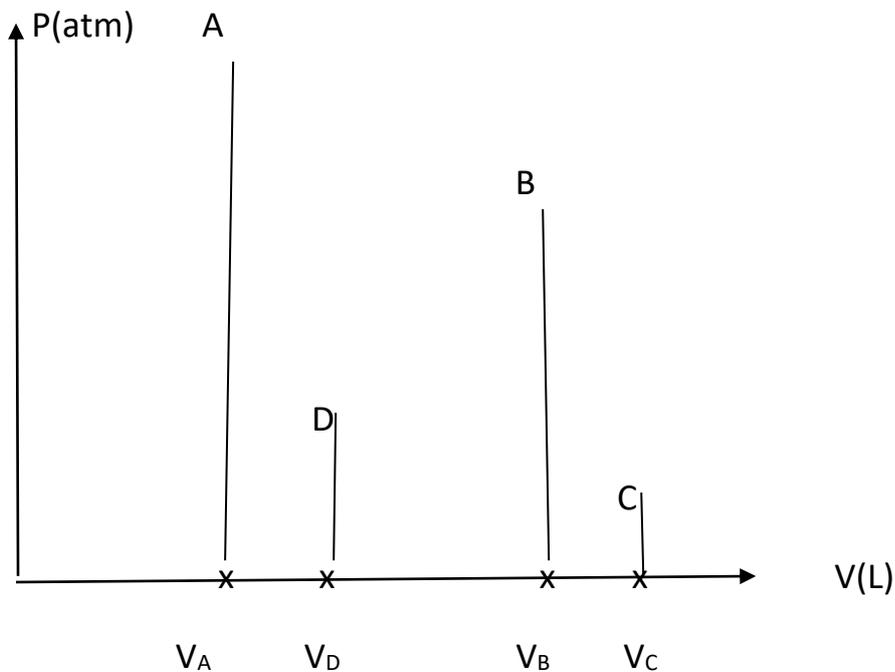
Enoncé du 2^{ème} principe :

-La transformation d'un système isolé est irréversible.

-Un système isolé qui a subi une transformation ne peut pas revenir à son état initial.

Cycle de CARNOT

Soit une mole de gaz parfait dans un cylindre avec un piston sans frottement, ce gaz subi 4 transformations comme suit :



A → B

Détente du gaz à $T_1 = \text{cte}$ du volume initial V_A au volume V_B , le gaz fait un travail

$$\Delta U_{AB} = 0 \quad W_1 + Q_1 = 0 \quad Q_1 = -W_1$$

$$W_1 = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) \quad Q_1 = n.R.T_1 \ln(V_B / V_A)$$

B → C

Détente du gaz adiabatiquement du volume V_B au volume V_C et la température baisse à T_2 et le gaz fait un travail encore.

$$Q = 0 \quad \Delta U_{BC} = W_2 = n.C_V (T_2 - T_1). \quad T_1.V_B^{X-1} = T_2.V_C^{X-1} \dots\dots\dots \text{RELATION 1}$$

C → D

Compression isotherme à T_2 du V_C à V_D et le gaz reçoit un travail.

$$\Delta U_{CD} = 0 \quad Q_3 = -W_3 \quad W_3 = n.R.T_2 \ln(V_C / V_D) \quad Q_3 = n.R.T_2 \ln(V_D / V_C)$$

D → A

Compression adiabétique de V_D à V_A et la température revient à T_1 et le gaz reçoit un travail.

$$Q = 0 \quad \Delta U_{DA} = W_4 = n.C_V.(T_1 - T_2) \quad T_1.V_A^{X-1} = T_2.V_D^{X-1} \dots\dots\dots \text{RELATION 2}$$

Le travail total est $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

$$W = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) + n.C_V (T_2 - T_1) + n.R.T_2 \ln(V_C / V_D) + n.C_V.(T_1 - T_2)$$

$$W = n.R.T_1 \ln(V_A / V_B) + n.R.T_2 \ln(V_C / V_D)$$

De la relation 1 et la relation 2 on déduit :

$$(T_2 / T_1) = (V_B / V_C)^{X-1} \quad (T_2 / T_1) = (V_A / V_D)^{X-1}$$

$$\text{Donc } (V_B / V_C) = (V_A / V_D) \quad (V_A / V_B) = (V_D / V_C)$$

On remplace dans W

$$W = n.R.T_1 \ln(V_A/V_B) - n.R.T_2 \ln(V_A/V_B) \quad W = n.R(T_1 - T_2) \cdot \ln(V_A/V_B)$$

$$\text{La chaleur totale } Q_T = n.R.T_1 \ln(V_B/V_A) + n.R.T_2 \ln(V_D/V_C)$$

$$Q_T = -n.R(T_1 - T_2) \cdot \ln(V_A/V_B)$$

$$\text{Donc } \Delta U_T = W_T + Q_T = 0$$

ENTROPIE S

Dans le cycle de Carnot on a :

$$Q_1 = n.R.T_1 \ln(V_B/V_A) \quad Q_1 / T_1 = n.R \cdot \ln(V_B/V_A)$$

$$Q_2 = n.R.T_2 \ln(V_D/V_C) \quad Q_2 / T_2 = n.R \cdot \ln(V_D/V_C)$$

$$\text{On a } (V_B/V_A) = (V_C/V_D) \quad \text{Donc } Q_2 / T_2 = -n.R \cdot \ln(V_B/V_A)$$

$$Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 = 0$$

On suppose qu'on a un système qui fait un cycle composé de i transformations isotherme et adiabatique réversibles

$$\sum Q_i / T_i = 0 \quad \text{tel que}$$

$$ds = dQ_{\text{rev}} / T \quad \Delta S = S_B - S_A = \int dQ_{\text{rev}} / T \quad \text{de l'état A à l'état B}$$

ds est une fonction d'état appelée entropie.

Pour un système isolé on a $\Delta S = 0$ car $Q_{\text{rev}} = 0$ (théoriquement).

Définition de l'entropie :

Elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés

Il y a une autre forme $S = k \ln \Omega$ Ω : l'ordre k : constante de Boltzman.

L'entropie d'un corps pur cristallin est nulle à 0°K absolue $S_0 = 0$ à $T = 0$

$$S = k \ln \Omega = 0 \quad \text{pour } \Omega = 1$$

L'entropie est une fonction d'état , on peut appliquer le principe de l'état initial et l'état final.

$$\Delta S = \sum S_{\text{Produits}} - \sum S_{\text{réactifs}}$$

Exemple :

Calculer ΔS de la réaction suivante : $\text{Ca CO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

On donne les entropies absolues des composés en (cal.K⁻¹).

$$S_{\text{CaCO}_3} = 22,2 \quad S_{\text{CaO}} = 9,5 \quad S_{\text{CO}_2} = 51,1.$$

$$\Delta S = (51,1+9,5) - 22,2 = 38,4 \text{ cal.K}^{-1}$$