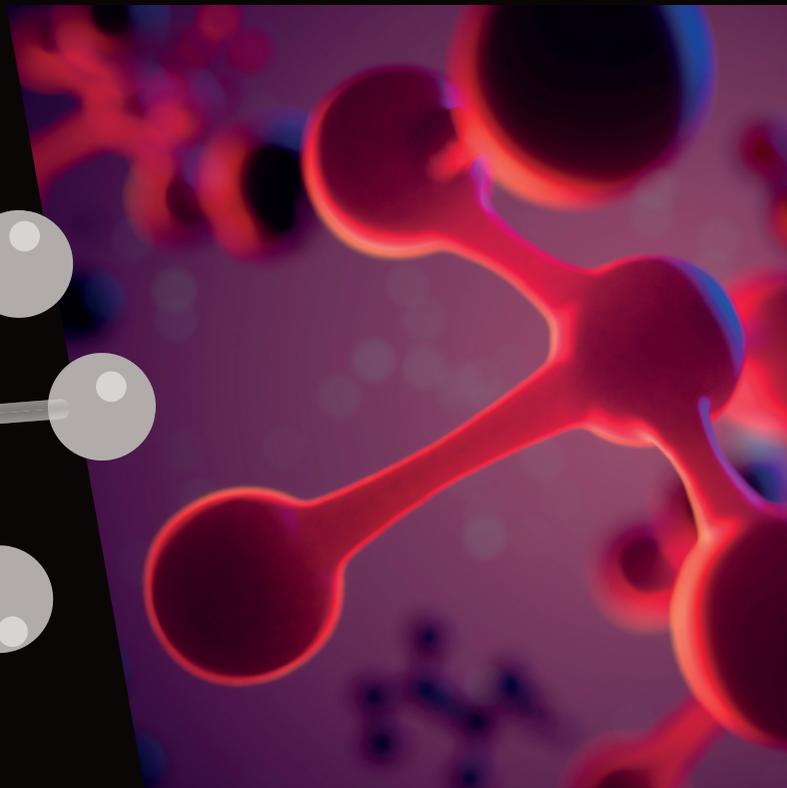
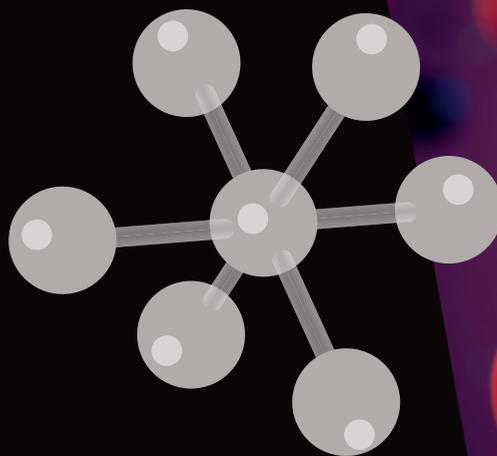


Atkins | De Paula | Keeler

Chimie physique

Traduction par Jean Toullec

5^e édition



CONSTANTES FONDAMENTALES

Constante	Symbole	Valeur		
			Puissance de 10	Unités
Vitesse de la lumière dans le vide	c	2,997 924 58*	10 ⁸	m s ⁻¹
Charge élémentaire	e	1,602 176 565	10 ⁻¹⁹	C
Constante de Planck	h	6,626 069 57	10 ⁻³⁴	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1,054 571 726	10 ⁻³⁴	J s
Constante de Boltzmann	k	1,380 6488	10 ⁻²³	JK ⁻¹
Constante d'Avogadro	N_A	6,022 141 29 [†]	10 ²³	mol ⁻¹
Constante des gaz	$R = N_A k$	8,314 4621		JK ⁻¹ mol ⁻¹
Constante de Faraday	$F = N_A e$	9,648 533 65	10 ⁴	C mol ⁻¹
Masse				
Électron	m_e	9,109 382 91	10 ⁻³¹	kg
Proton	m_p	1,672 621 777	10 ⁻²⁷	kg
Neutron	m_n	1,674 927 351	10 ⁻²⁷	kg
Constante de masse atomique	m_u	1,660 538 921	10 ⁻²⁷	kg
Perméabilité du vide	μ_0	4 π *	10 ⁻⁷	J s ² C ⁻² m ⁻¹
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	8,854 187 817	10 ⁻¹²	J ⁻¹ C ² m ⁻¹
	4 $\pi\epsilon_0$	1,112 650 056	10 ⁻¹⁰	J ⁻¹ C ² m ⁻¹
Magnéton de Bohr	$\mu_B = eh/2m_e$	9,274 009 68	10 ⁻²⁴	J T ⁻¹
Magnéton nucléaire	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5,050 783 53	10 ⁻²⁷	J T ⁻¹
Moment magnétique du proton	μ_p	1,410 606 743	10 ⁻²⁶	J T ⁻¹
Facteur g de l'électron	g_e	2,002 319 304		
Rapport gyromagnétique				
Électron	$\gamma_e = -g_e e/2m_e$	-1,760 859 630	10 ¹¹	C kg ⁻¹
Proton	$\gamma_p = 2\mu_p/\hbar$	2,675 222 004	10 ⁸	C kg ⁻¹
Rayon de Bohr	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / e^2 m_e$	5,291 772 109	10 ⁻¹¹	m
Constante de Rydberg	$\tilde{R}_\infty = m_e e^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2$	1,097 373 157	10 ⁵	cm ⁻¹
	$hc\tilde{R}_\infty / e$	13,605 692 53		eV
Constante de structure fine	$\alpha = \mu_0 e^2 c / 2h$	7,297 352 5698	10 ⁻³	
	α^{-1}	1,370 359 990 74	10 ²	
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15h^3 c^2$	5,670 373	10 ⁻⁸	W m ⁻² K ⁻⁴
Accélération due à la pesanteur	g	9,806 65*		m s ⁻²
Constante (newtonienne) de la gravitation	G	6,673 84	10 ⁻¹¹	N m ² kg ⁻²

* Valeur exacte. Pour des valeurs réactualisées des constantes, cf. *National Institute of Standards and Technology* (NIST)(site internet).

[†] Il résulte de la nouvelle définition de la mole, adoptée par la 16^e Conférence générale des poids et mesures de novembre 2018 que $N_A = 6,022 140 76 \text{ mol}^{-1}$, valeur exacte.

Chimie physique

Chez le même éditeur

ATKINS P.W. et JONES L. Principes de chimie, 4^e édition

ATKINS P.W., Au cœur des réactions chimiques

ATKINS P.W., Les 4 grands principes qui régissent l'univers

BENDER D.A., BOTHAM K.H., KENNELLY P.J., RODWELL V.W., WEIL A. Biochimie de Harper, 6^e édition

BERG L.R., HASSENZAHN D.M., RAVEN P.H., Environnement

BLIEFERT C., PERRAUD R., Chimie de l'environnement. Air, eau, sol, déchets, 2^e édition

BURROWS A., HOLMAN J., PARSONS A., PILLING G., PRICE G., Chimie³

CLAYDEN J., GREEVES N., WARREN S., Chimie organique, 2^e édition

KLEIN D., Chimie organique

McQUARRIE D.A., GALLOGLY E.B., ROCK P.A., Chimie générale, 3^e édition

SILVERSTEIN R.M., WEBSTER F.X., KIEMLE D.J., Identification spectrométrique de composés organiques, 3^e édition

SKOOG D.A., WEST D.M., Chimie analytique, 3^e édition

Atkins | De Paula | Keeler

Chimie physique

5^e édition

Traduction de la 11^e édition par Jean Toullec

deboeck **B**
SUPÉRIEUR

Ouvrage original

Physical Chemistry 11th was originally published in English in 2018. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

© Peter Atkins, Julio de Paula and James Keeler 2018.

All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web :

www.deboecksuperieur.com

Pour la traduction française

© De Boeck Supérieur s.a., 2021

5^e édition

Rue du Bosquet, 7 B-1348 Louvain-la-Neuve

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Dépôt légal:

Bibliothèque Nationale, Paris: avril 2021

Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles: 2021/13647/039

ISBN 978-2-8073-0637-0

PRÉFACE

Notre ouvrage *Physical Chemistry* est en évolution continue, en réponse aux commentaires des *lecteurs* et à nos propres idées. Le changement principal dans cette édition est la venue d'un nouveau coauteur dans notre équipe et nous sommes très heureux d'accueillir James Keeler de l'université de Cambridge. James Keeler est déjà un auteur expérimenté et nous sommes très heureux de l'avoir dans notre équipe.

Comme toujours, nous avons l'ambition de rendre cet ouvrage le plus utile possible aux étudiants et utilisable par leurs enseignants. Nous avons développé dès notre édition précédente¹ la disposition très populaire par *Topics* (« sujets »), mais nous avons maintenant été au-delà en renommant *Focus* (« rubrique ») les différents chapitres. Bien que ce ne soit rien de plus qu'un changement de nom, cela permet de souligner que des groupes de sujets traitent de groupes de concepts interdépendants, ce qui aurait pu nécessiter plus d'un seul chapitre dans la disposition classique. Nous savons que l'arrangement par *Topics* a été bien accueilli par les enseignants en raison de la flexibilité qu'il procure et du contenu plus facile à remanier, à volonté.

Nous savons aussi que les étudiants apprécient la disposition par *Topics* puisqu'elle rend leur contenu moins intimidant et mieux ciblé. Ayant cela à l'esprit, nous avons apporté une aide supplémentaire à la manipulation des équations en introduisant des annotations en couleurs et les *Chemist's toolkits* (« boîtes à outils du chimiste ») donnent les informations nécessaires à l'endroit même où on en a besoin. Elles apparaissent sous une forme plus complète sur le site internet de l'ouvrage. On y a incorporé une partie de ce qui apparaissait précédemment sous le titre de *Mathematics backgrounds* (« fondements mathématiques »). Le site fournit aussi un certain nombre de sections complémentaires appelées *A deeper look* (« Approfondissements »). Comme leur nom le suggère, ces sections apportent des compléments au texte au-delà de ce que nous avons jugé approprié d'introduire dans la version imprimée de l'ouvrage, mais qui sont utiles pour les étudiants et les enseignants qui souhaitent étendre leurs connaissances ou qui souhaitent y trouver les détails de calculs plus avancés.

Un autre changement majeur est le remplacement des *Justifications*, qui montraient *a posteriori* comment certaines équations clés présentées d'entrée avaient été obtenues. Notre intention reste de maintenir une séparation physique entre une équation et sa démonstration, cela de façon à faciliter la lecture du texte, mais en même temps de reconnaître que les mathématiques font partie intégrante de l'apprentissage. Ainsi, une nouvelle démonstration d'équation est maintenant précédée de la question *How is that done?* (« Comment cela est-il obtenu ? ») avant de démarrer la démonstration et d'introduire *in fine* l'équation dans le texte qui suit.

Les *Examples* (« exemples ») résolus forment des parties hors texte très importantes de l'apprentissage. Nous avons amélioré leur présentation en remplaçant *Method* (« Méthode ») par le plus encourageant *Collect your thoughts* (« Rassembler vos idées »), avec l'idée que ce modeste changement serait une reconnaissance que différentes approches sont possibles, mais que l'étudiant peut souhaiter être guidé dans son raisonnement. Les *Brief illustrations* (« brèves illustrations ») subsistent ; elles ont pour but de montrer la façon dont une équation doit être appliquée ou de donner l'ordre de grandeur d'une propriété. Il est normal, dans un domaine en évolution, avec un intérêt fluctuant et de nouvelles méthodes d'enseignement, que certains sujets dépérissent et meurent, et qu'ils soient remplacés par de nouveaux thèmes en progression. Nous sommes attentifs à ces tendances et nous ajustons constamment nos propos pour en tenir compte. La disposition du texte par sujet est plus souple pour pouvoir s'adapter aux effets de mode, cela puisqu'un thème peut être facilement omis par un enseignant. Nous avons eu à éliminer différents points du texte de certains sujets de façon que l'ouvrage ne soit pas trop volumineux ; toutefois, avec les possibilités offertes par internet, nous avons pu maintenir le caractère complet et pédagogique de l'ouvrage sans surcharger la présentation. Cet ouvrage est un traité vivant et en permanente évolution. En tant que tel, il dépend fortement de l'apport de lecteurs partout dans le monde. Nous les remercions pour leurs avis et leurs remarques.

P.W. A.
J. de P.
J. K.

¹ N. d. t. : 10^e édition non traduite en français.

AVANT-PROPOS À L'ÉDITION FRANÇAISE

L'ouvrage *Atkins' Physical Chemistry* de Peter Atkins (université d'Oxford, Grande-Bretagne), à présent associé à Julio de Paula (Lewis and Clark College, Portland, Oregon) et James Keeler (université de Cambridge, Grande-Bretagne) dans cette 11^e édition, est de renommée internationale depuis sa première édition en 1978. Ces rééditions se sont échelonnées tous les quatre ans depuis cette date, avec chaque fois des modifications majeures qui ont permis à cet ouvrage de rester très proche de l'actualité scientifique, de sorte qu'il est maintenant très loin de celui de l'édition originale, notamment par le vocabulaire utilisé.

Cet ouvrage a, au fil des différentes éditions, bénéficié de plusieurs traductions :

- En 1983, la traduction par Gilberte Chambaud, de l'édition originale, *Technique et documentation*, Vuibert, Paris ;
- En 2000, la traduction de la 6^e édition anglaise par Monique Mottet, De Boeck Université, Bruxelles, avec révision de ma part et de Jacques Guenzet ;
- En 2004, 2008 et 2013, les traductions des 7^e, 8^e et 9^e éditions par Monique Mottet et moi-même, De Boeck Supérieur, Bruxelles.

Je voudrais ici rendre hommage à Gilberte Chambaud et Monique Mottet (décédée en 2013) pour leurs contributions à la traduction de ce livre important qui a servi si souvent de support à l'enseignement de la chimie physique dans le monde francophone.

La présente édition et la précédente (10^e édition, non traduite), ont été l'occasion d'une transformation majeure dans l'organisation de l'ouvrage. Au lieu d'une organisation traditionnelle par chapitres ordonnés, les auteurs ont présenté le texte par *sujets* autonomes (*Topics*, dans l'édition anglaise) ; cela permet de travailler les sujets presque indépendamment les uns les autres, toutes les informations nécessaires étant normalement présentes dans chacun d'entre eux. Ces sujets sont assemblés par thèmes, que nous avons appelés *rubriques* (nommés *Focus* dans l'édition anglaise), mais de façon non figée, laissant aux professeurs le soin d'organiser librement la séquence des cours dans leur enseignement.

Dès le début des années 2000, Peter Atkins était président-fondateur du *Committee on Chemical Education* (CCE) de l'Union internationale de chimie pure et appliquée, UICPA (IUPAC, pour *International Union of Pure and Applied Chemistry*), organisme international de normalisation du vocabulaire et des pratiques de la chimie. À ce titre, il a contribué à doter cette discipline scientifique d'un langage précis et reconnu par tous. Ce vocabulaire essentiellement conforme aux recommandations internationales se retrouve maintenant dans les dernières éditions de *Atkins' Physical Chemistry*.

Dans le même contexte, on doit mentionner la sortie en décembre 2012 de l'adaptation française officielle du *Green Book*, intitulée *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique* que

nous avons publiée dans le cadre du projet IUPAC 2008-007-3-100 avec Monique Mottet, Françoise Rouquérol et Roberto Marquardt, ce dernier étant notamment l'un des auteurs de la version originale du *Green Book*. Ce travail de traduction des recommandations de l'UICPA aux éditions De Boeck Supérieur, auquel nous nous référons dans le texte par la mention *livre vert*, nous a amenés à une profonde réflexion sur l'adaptation en français du vocabulaire anglophone de la chimie et nous avons profité dès 2013 (traduction de la 9^e édition anglaise) de ce travail pour modifier sensiblement le vocabulaire employé dans les éditions précédentes. Nous avons notamment incorporé les recommandations de l'UICPA dans le domaine de l'électrochimie. En particulier, nous avons systématiquement éliminé le terme *force électromotrice d'une cellule*, à présent prohibé (car ce n'est pas une force), et nous l'avons remplacé par celui de « tension de cellule ». Dans le domaine de l'électrochimie, nous avons marqué la différence entre les notions de potentiel d'électrode et de différence de potentiel d'une cellule électrochimique ou tension de cellule. Cette opposition entre les termes associés à un potentiel et ceux associés à une différence de potentiel est encore plus nettement marquée dans cette traduction de la 11^e édition du *Atkin's Physical Chemistry*.

Comme tous ceux qui ont assuré la traduction d'ouvrages de chimie dans les dernières décennies, nous avons été confrontés au problème de l'adaptation à notre langue de l'emploi de nombreuses abréviations anglaises. Ce problème a été partiellement traité dans le *livre vert*, où quelques traductions d'abréviations ont été retenues. De manière générale, nous avons utilisé ces abréviations françaises quand elles existaient, mais conservé les abréviations anglaises lorsqu'il s'agit d'un usage bien établi et incontournable. Pour bien distinguer les abréviations anglaises, nous les avons toujours mises en italique et nous avons alors précisé, entre parenthèses, la locution anglaise dont elle dérive. Le lecteur ne devra donc pas être surpris de rencontrer souvent côte à côte des abréviations anglaises, en italique, et des abréviations françaises, en lettres romanes ; il pourra ainsi les distinguer facilement.

J'espère que cet ouvrage sera pour tous, comme il l'a été pour moi, source d'enrichissement.

Je voudrais remercier vivement Florence Lemoine et Fabrice Chrétien, éditeurs, pour leur aide à l'élaboration de cet ouvrage.

Jean Toullec

P.-S. : Dans l'ensemble de l'ouvrage, nous avons fait référence à un certain nombre de textes de normalisation du vocabulaire de la chimie, recommandations ou compendiums, comme ceux indiqués plus haut. Par souci de concision, nous les avons souvent indiqués sous forme abrégée. Le lecteur trouvera ci-contre un certain nombre de références bibliographiques (citées ou non dans le texte) ou des précisions sur ces ouvrages ainsi que la forme abrégée adoptée.

En anglais :

Gold Book : D. McNaught et A. Jenkins, *Compendium of Chemical Terminology IUPAC Recommendations*, Blackwell Scientific Publications, 1997. Version électronique (avec 200 nouvelles entrées ajoutées par E. Jenkins) : <http://goldbook.iupac.org/>.

Blue Book : *IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry. Sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford, 1979 ; *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds. Blackwell Scientific Publications*, Oxford, UK, 1993. Voir aussi : <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>.

Green Book : E. R. Cohen, T. Cvitaš, J.G. Frey, B. Holmstöm, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami et A. Thor, *IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. 3^e édition, RSC Publishing, iupac.org/wp-content/uploads/2019/05/IUPAC-GB3-2012-2ndPrinting-PDFsearchable.pdf.

Red Book : *Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2005. Version électronique sur http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf.

Purple Book : Compendium of polymer terminology and nomenclature (IUPAC Recommendations 2008, 2nd edition, prepared for publication by R. G. Jones, E. S. Wilks, W. V. Metanowski, J. Kahovec, M. Hess, R. Stepto, T. Kitayama, RSC Publishing, 2009); <https://doi.org/10.1039/9781847559425>.

Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1983), prepared for publication by V. Gold, *Pure Appl. Chem*, **55**, 1281 (1985); (IUPAC Recommendations, 1994), prepared for publication by P. Muller, *Pure Appl. Chem*, **66**, 1281 (1994), <https://doi.org/10.1351/pac199466051077>

Terminology of electrochemical methods of analysis (IUPAC Recommendations 2019), prepared for publications by J. M. Pingarrón, J. Labuda, J. Barek, C. M. A. Brett, M. F. Camões, M. Fojta and D. Brynn Hibbert., *Pure Appl. Chem.* **92**, 241 (2020); <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0109>

Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996, prepared for publication by J. W. Verhoeven, *Appl. Chem.*, **68**, 2223 (1996). <http://publications.iupac.org/pac/1996/pdf/6812x2223.pdf>.

Notations and conventions in molecular spectroscopy, Part 1. General spectroscopic notations, (IUPAC Recommendations 1997), prepared for publication by C.J.H. Schutte, J.E. Bertie, P.R. Bunker, J.T. Hougen, J.M. Millls, J.K. G. Watson and B.R. Winnewisser, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 1633 (1997). <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1997/pdf/6908x1633.pdf>

Notations and conventions in molecular spectroscopy, Part 2. Symmetry notations, (IUPAC Recommendations 1997), prepared for publication by C.J.H. Schutte, J.E. Bertie, P.R. Bunker, J.T. Hougen, J.M. Millls, J.K. G. Watson and B.R. Winnewisser, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 1641 (1997). <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1997/pdf/6908x1641.pdf>

En français :

Brochure sur le SI : Bureau international des poids et mesures, organisation intergouvernementale de la Convention du mètre, 9^e édition, Sèvres. Téléchargeable sur bipm.org/utls/common/pdf/si_brochure_9_FR.pdf (en français).

Compendium : J.-C. Richer, *Compendium de terminologie chimique*, recommandations IUPAC, TEC & DOC, Lavoisier, Paris, 1999.

Livre bleu : R. Panico et J.-C. Richer, *Nomenclature et terminologie de la chimie organique* (forme abrégée de la traduction du *Blue Book*), Masson, Paris (1994).

Livre vert : *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, recommandations de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmstöm, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami et A. Thor, traduction officielle sous le contrôle de l'IUPAC par R. Marquardt, M. Mottet, F. Rouquérol et J. Toullec, De Boeck Université, Bruxelles, Paris (2012). (traduction du *Green Book*)

Livre rouge : Y. Jeannin et E. Samuel, *Nomenclature en chimie inorganiques, Méthodes et composés, Techniques de l'ingénieur*, K 100-103 (1990). (Forme abrégée du *Red Book*) Voir le résumé sur www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-constantes-physico-chimiques-tiaka/archive-1/nomenclature-en-chimie-inorganique-k100/.

GFP : Groupe français des polymères, glossaire des termes de base en science des polymères, recommandations 1996. Disponible sur www.gfp.asso.fr/ressources/glossaire#c.

J. S. Lomas, J.-C. Richer, M.-F. Ruasse et J. Toullec, *Glossaire des termes utilisés en chimie organique physique, Techniques de l'ingénieur*, K 245. À consulter partiellement sur www.techniques-ingenieur.fr/sciences-fondamentales-th8/glossaire.

Principes de nomenclature de la chimie, introduction aux recommandations de l'IUPAC, G. J. Leigh, H. A. Favre et W. V. Metanowski, traduction de Monique Mottet et Jean Toullec, De Boeck University (2001). À consulter partiellement sur www.deboecksuperieur.com/auteur/wv-metanowski.

GDT : *Grand dictionnaire terminologique*, Office québécois de la langue française, www.granddictionnaire.com.

France Terme : Banque de données des termes publiés au *Journal officiel*, présentée par la Commission générale de terminologie et de néologie, qui s'inscrit dans le dispositif d'enrichissement de la langue française. Consultable sur www.culture.fr/franceterme.

INFORMATIONS PRATIQUES SUR LE LIVRE

INFORMATIONS À L'ATTENTION DES ÉTUDIANTS

Dans cette nouvelle édition, ont été utilisés plus qu'auparavant de nouveaux outils d'aide pédagogique. En plus des composantes du texte déjà présentes dans les éditions précédentes, sont maintenant incorporées dans le fil du texte des sections intitulées *Approche formelle* qui précisent la façon dont les équations essentielles sont logiquement établies à partir des principes fondamentaux. Cela permet aussi de souligner le fait que les mathématiques sont essentielles à la compréhension de la chimie physique.

Innovation dans la présentation de l'ouvrage

Le texte est divisé en *sujets* indépendants et autonomes, regroupés en *rubriques* déployant les différents aspects d'un même thème. Chaque sujet commence par préciser pourquoi il est important, quels sont les points clés auxquels il aboutit et ce qu'il faut savoir avant de l'aborder.

Notes de bonne pratique

Les notes de bonne pratique vous aideront à échapper aux erreurs les plus courantes. Elles vous encourageront aussi à vous conformer au langage scientifique international en vos rapportant aux recommandations formulées par l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

Annexes

Les annexes à la fin du livre comportent une table des intégrales communes, des tables de données relatives aux propriétés chimiques et physiques de certains corps simples et composés, ainsi que des tables de caractères de la théorie des groupes. De courts extraits de la plupart de ces tables apparaissent sous forme de tableaux synoptiques au sein même des *sujets*, afin de vous donner une idée des valeurs typiques des grandeurs physiques mentionnées dans le texte.

Liste des concepts clés

Vous trouverez à la fin de chaque *sujet* une liste des concepts importants qu'il conviendra de retenir. Une fois que vous penserez bien maîtriser l'une des notions, vous pourrez la cocher sur la liste.

SUJET 2A Énergie interne

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

Le premier principe de la thermodynamique est à la base de l'étude du rôle de l'énergie en chimie. Chaque fois qu'on s'intéresse à une libération d'énergie ou à sa transformation lors d'une transformation thermodynamique impliquant un processus physique ou une réaction chimique on trouve en toile de fond les concepts découlant du premier principe.

► Quelles sont les notions clés ?

L'énergie totale d'un système isolé est constante.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

On se servira ici des notions introduites dans l'étude des propriétés des gaz (sujet 1A), notamment de la loi des gaz parfaits. On se servira de la définition du travail donnée dans la boîte à outils 6.

soulever un poids à l'extérieur ; il peut aussi transférer de l'énergie au milieu extérieur si ce dernier se trouve à plus basse température. Un système isolé est un système fermé n'ayant aucun contact mécanique ou thermique avec son environnement.

2A.1 Travail, chaleur et énergie

Bien que la thermodynamique ne traite que des observations sur des systèmes macroscopiques dans leur ensemble, elle est immensément enrichie par la compréhension de leur origine moléculaire. Dans chaque cas, nous présenterons les phénomènes globaux sur lesquels est fondée la thermodynamique, puis nous indiquerons leur interprétation moléculaire.

(a) Définitions

La grandeur physique fondamentale en thermodynamique c'est le travail. Du travail est fourni pour effectuer un mouvement face à une force opposée, et un exemple simple est celui du processus consistant à soulever un poids face à la force de la pesanteur (cf. boîte à outils 6). Un processus produit du travail si, en principe, il peut être exploité pour soulever un poids quelque part à l'extérieur du système ; la détente d'un gaz qui repousse un piston est un exemple de production de travail, car le mouvement du piston peut, en principe, être utilisé à soulever un poids ; une réaction chimique qui fait passer un courant électrique à travers une résistance produit aussi du travail, car ce courant est susceptible d'ali-

Au sens de la thermodynamique, l'univers est divisé en deux : d'un côté, le système thermodynamique et, de l'autre, le milieu extérieur, son environnement. Le système thermodynamique est la partie du monde à laquelle on s'intéresse. Ce peut être le contenu du récipient où se produit une réaction, le gaz d'un moteur, une cellule électrochimique, une cellule biologique, etc. Le milieu extérieur (ou environnement) est la région en dehors du système, là où s'effectuent les mesures. Le type de système dépend des caractéristiques de la fron-

Note de bonne pratique Un allotrope (ou forme ou variété allotropique) est l'une des formes particulières que revêt un élément (telles que O_2 et O_3), qui peut être solide, liquide ou gazeux. Un polymorphe¹ est l'une, parmi un certain nombre, des phases solides d'un élément ou d'un composé.

Le nombre de phases d'un système est désigné par P . Un gaz, ou un mélange de gaz, constitue une seule phase ($P = 1$) ; un cristal

Sommaire

1	Intégrales communes	862
2	Unités	864
3	Données	865

Liste des concepts clés

- 1. L'état physique d'un système constitué d'un échantillon d'une substance pure ou d'un mélange est défini par ses propriétés physiques.
- 2. Un équilibre mécanique est la condition d'égalité des

PRÉSENTATION DES MATHÉMATIQUES

Approche formelle

Il vous faudra comprendre la façon dont une équation est établie à partir de suppositions raisonnables et le détail des calculs qui y conduisent. C'est l'objet dans le texte des nouvelles sections intitulées *Approche formelle* qui remplacent celles intitulées *Démonstration* des éditions précédentes. Chacune part d'une question soulevée dans le texte, décrit les développements mathématiques et conduit à une équation ou à une conclusion qui y répond. Ces sections maintiennent une séparation entre l'équation elle-même et la façon dont elle a été établie, de sorte que vous pourrez la retrouver facilement tout en soulignant l'apport essentiel des mathématiques en chimie physique.

Boîte à outils du chimiste

Ce que nous appelons les *boîtes à outils*, beaucoup plus nombreuses dans cette édition qu'auparavant, sont des rappels des notions de mathématiques, physique et chimie que vous avez besoin de connaître pour bien comprendre le texte. Elles apparaissent là où on en a besoin en premier. Bon nombre d'entre elles sont pertinentes pour différents sujets et sont rassemblées et enrichies par d'autres informations et illustrations sur le site internet de l'ouvrage, www.oup.com/uk/pchem11e/

Équations annotées et étiquetage des équations

Nous avons annoté un grand nombre d'équations pour vous aider à suivre comment elles sont obtenues et utilisées dans les développements formels. Dans certains cas, ces annotations permettent de mieux suivre les transformations des équations au fil de leur déroulement. C'est une façon de mieux voir les substitutions effectuées, les approximations faites, les termes qui ont été supposés constants, les intégrales utilisées, etc. Une annotation peut aussi être un rappel de la signification d'un terme dans une expression. Nous avons parfois utilisé des couleurs associées à des ensembles de nombres ou de symboles pour pouvoir suivre d'une ligne à l'autre le développement d'un ensemble d'équations. Un bon nombre des équations sont étiquetées pour souligner leur importance.

Équations clés

Dans chaque sujet, nous avons établi une liste des équations les plus importantes avec leur appellation. Il ne faut pas considérer que vous devez nécessairement les mémoriser.

Approche formelle 4A.1 Dédurre la règle des phases

Le raisonnement conduisant à la règle des phases est particulièrement facile à comprendre si l'on considère d'abord le plus simple des cas, celui où un seul constituant indépendant est présent, puis si l'on généralise le résultat obtenu à un nombre quelconque de constituants indépendants.

Étape 1 Considérer le cas où un seul constituant indépendant est présent

Quand une seule phase est présente ($P = 1$), p et T peuvent varier indépendamment, si bien que $F = 2$. Considérons maintenant le cas où deux phases α et β sont en équilibre ($P = 2$). Si

Boîte à outils 6 Travail et énergie

Un travail est produit quand on déplace un corps face à une force opposée. Pour un déplacement infinitésimal ds (un vecteur) le travail fourni au corps s'écrit¹

$$\delta w_{\text{corps}} = -F \cdot ds$$

Travail fourni à un corps [définition]

où $F \cdot ds$ est le *produit scalaire* des vecteurs F et ds , soit :

$$F \cdot ds = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

Produit scalaire [définition]

L'énergie perdue par le système sous forme de travail, δw , est l'opposé du travail fourni au corps, soit :

$$C_{V,m}^v = \frac{dN_A \langle \mathcal{E}^v \rangle}{dT} = R\theta^v \frac{d}{dT} \frac{1}{e^{\theta^v/T} - 1} = R \left(\frac{\theta^v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta^v/T}}{(e^{\theta^v/T} - 1)^2}$$

En notant que $e^{\theta^v/T} = (e^{\theta^v/2T})^2$, cette expression peut se réarranger pour donner :

$$C_{V,m}^v = Rf(T) \quad f(T) = \left(\frac{\theta^v}{T} \right)^2 \left(\frac{e^{-\theta^v/2T}}{1 - e^{-\theta^v/2T}} \right)^2$$

Contribution vibrationnelle à $C_{V,m}$ (13E.3)

Liste des équations clés

Propriété	Équation
Énergie de Gibbs de mélange	$\Delta_{\text{mél}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
Entropie de mélange	$\Delta_{\text{mél}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

CONFIGURATION ET RÉOLUTION DES PROBLÈMES

Brèves illustrations

Une *brève illustration* est un court exemple illustrant la façon d'utiliser une équation qui vient d'être introduite dans le texte. On voit notamment dans les illustrations la façon de se servir des données et de manipuler correctement les unités. Elles permettent aussi de se familiariser avec l'ordre de grandeur des grandeurs physiques.

Exemples

Un *exemple* est un exercice résolu d'application de notions ou d'équations qui viennent d'être présentées dans le texte et de la façon de les assembler. Dans ces exemples, le lecteur est invité dans une première partie, intitulée *raisonnement* (ce qui est une nouveauté), précédant le développement de la *solution*, à réfléchir sur la façon d'arriver au résultat recherché à partir de données initiales. Tous les exemples résolus sont accompagnés d'un *auto-contrôle* pour tester votre aptitude à obtenir une solution à partir de données différentes sur la base d'un raisonnement analogue.

Questions de réflexion

Des *questions de réflexion* apparaissent à la fin de chaque *rubrique*, avant les *exercices* et les *problèmes* organisés par *sujet*. Elles ont pour but d'amener le lecteur à réfléchir sur le texte qu'il vient d'étudier, à revoir les concepts clés et quelquefois à considérer leurs implications et limites.

Exercices et problèmes

Des *exercices* et des *problèmes* sont proposés à la fin de chaque *rubrique* et organisés par *sujet*. Les *exercices* sont conçus pour vous familiariser avec la manipulation de données numériques, en application directe des équations. Les *problèmes* sont plus difficiles et nécessitent généralement d'avoir à construire une solution plus élaborée. Les *exercices* sont associés par paires, chacun étant désigné par une des lettres a ou b. Les solutions numériques finales des *exercices a* sont accessibles sur le site internet de l'ouvrage, de même que les *solutions* des *problèmes* de nombre impair.

Activités intégrées

À la fin de chaque *rubrique*, vous trouverez des questions qui se rapportent à plusieurs *sujets*. Elles sont conçues pour utiliser l'ensemble de vos connaissances avec un esprit créatif.

Brève illustration 3B.1

Quand on double le volume occupé par 1 mol d'un gaz parfait quelconque à température constante, on a $V_f/V_i = 2$ et le changement d'entropie molaire du système s'écrit :

$$\Delta S_m = (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Exemple 1A.1 Utilisation de l'équation des gaz parfaits

Au cours d'un processus industriel donné, on chauffe du diazote à 500 K dans une enceinte de volume constant ; il entre dans le récipient à 100 atm et 300 K. Quelle serait la pression exercée à la température finale de 500 K s'il se comportait comme un gaz parfait ?

Raisonnement On s'attend à ce que la pression devienne plus forte en raison de l'augmentation de la température. L'équation des gaz parfaits sous la forme $pV/nT = R$ implique que, puisqu'il

RUBRIQUE 3 Les deuxième et troisième principes

On supposera que tous les gaz sont parfaits et que les données, sauf mention contraire, se rapportent à 298,15 K.

SUJET 3A Entropie

Questions de réflexion

R3A.1 La vie nécessite l'organisation d'un très grand nombre de molécules en cellules biologiques. La formation des organismes vivants viole-t-elle le deuxième principe de la thermodynamique ? Formulez clairement votre conclusion en vous appuyant sur des arguments précis.

R3A.2 Quelle est la différence entre les termes *dispersion* et *désordre* dans le contexte de deuxième principe de la thermodynamique ?
R3A.3 Quelles sont les relations qui existent entre les différentes formulations du deuxième principe de la thermodynamique ?

Exercices

E3A.1a) Considérons un processus par lequel l'entropie d'un système augmente de 125 J K^{-1} et le milieu extérieur diminue de 125 J K^{-1} . Ce processus est-il spontané ?

E3A.1b) Considérons un processus par lequel l'entropie d'un système augmente de 105 J K^{-1} et le milieu extérieur diminue de 95 J K^{-1} . Ce processus est-il spontané ?

E3A.2a) Considérons un processus par lequel une énergie de 100 kJ est transférée réversiblement et isothermiquement à un grand bloc de cuivre. Calculer le changement d'entropie du bloc si le processus intervient à i) à 0°C et ii) à 50°C .

E3A.2b) Considérons un processus par lequel une énergie de 250 kJ est transférée réversiblement et isothermiquement à un grand bloc de plomb. Calculer le changement d'entropie du bloc si le processus intervient à i) à 20°C et ii) à 100°C .

E3A.3a) Calculer le changement d'entropie du gaz quand on laisse se détendre de manière isotherme 15 g de dioxyde de carbone de 1 dm^3 à 3 dm^3 à 300 K.
E3A.3b) Calculer le changement d'entropie du gaz quand on laisse se détendre de manière isotherme 4 g de diazote de 500 cm^3 à 750 cm^3 à 300 K.

E3A.4a) Calculer les changements d'entropie du système et du milieu extérieur ainsi que le changement total d'entropie quand un échantillon de 14 g de

diazote gazeux à 298 K et 1,00 bar double en volume i) lors d'une expansion réversible isotherme, ii) d'une expansion irréversible isotherme face à une pression $p_{\text{ext}} = 0$ et iii) d'une détente adiabatique réversible.

E3A.4b) Calculer les changements d'entropie du système et du milieu extérieur ainsi que le changement total d'enthalpie quand le volume d'un échantillon de 2,9 g d'argon gazeux à 298 K et 1,5 bar passe de $1,2 \text{ dm}^3$ à $4,6 \text{ dm}^3$ au cours i) d'une expansion réversible isotherme, ii) d'une expansion irréversible isotherme face à une pression $p_{\text{ext}} = 0$ et iii) d'une détente réversible adiabatique.

E3A.5a) Dans un certain moteur thermique idéal (moteur de Carnot), 10 kJ sont prélevés à une source chaude à 273 K et une énergie sous forme de travail de 3 kJ est produite. Quelle est la température de la source froide ?

E3A.5b) Dans un certain moteur thermique idéal (moteur de Carnot), la source froide est à 0°C . Si 10 kJ sont prélevés de la source chaude et si une énergie sous forme de travail de 3 kJ est produite, quelle est la température de la source chaude ?

E3A.6a) Quel est le rendement d'un moteur de Carnot si la source chaude est à 100°C et la source froide à 10°C ?

E3A.6b) Un moteur thermique idéal (moteur de Carnot) possède une source chaude à 40°C . À quelle température doit être la source froide pour que le rendement soit de 10% ?

Problèmes

P3A.1 Un échantillon de 1 mol d'un gaz parfait à 27°C se détend de manière isotherme d'une pression initiale de 3 atm à une pression finale de 1 atm, et ce de deux façons différentes : a) réversiblement, et b) face à une pression extérieure constante de 1 atm. Dans chaque cas, calculer les valeurs de q , w , ΔU , ΔH et ΔS , ainsi que ΔS_{ext} et ΔS_{univ} .

P3A.2 Un échantillon de 0,1 mol d'un gaz parfait dans un cylindre est maintenu par un piston dans un cylindre afin que le volume soit de $1,25 \text{ dm}^3$. La pression extérieure de 1 bar est constante et la température est maintenue à 300 K à l'aide d'un thermostat. Le piston est relâché, permettant au gaz de se détendre. Calculer a) le volume du gaz lorsque la détente est finie, b) le travail effectué pendant la détente du gaz, c) la chaleur absorbée par le système. En déduire ΔS_{univ} .

P3A.3 Considérons un cycle de Carnot dans lequel le fluide moteur est constitué de 0,1 mol de molécules de gaz parfait. La température de la source chaude est de 373 K et celle de la source froide de 273 K. Le volume initial du gaz est de 1 dm^3 et ce volume double au cours de la première isotherme. Pour les 2 adiabatiques réversibles, il peut être supposé que $\gamma = \text{constante}$. a) Calculer le volume du gaz après l'étape 1 et l'étape 2 (fig. 3A.8). b) Calculer

le volume du gaz après l'étape 3 en considérant la compression adiabatique réversible à partir du point de départ. c) Calculer la quantité de chaleur échangée au cours de chacune des quatre étapes du cycle. d) Expliquer pourquoi le travail effectué est égal à la différence entre la chaleur extraite de la source chaude et celle cédée à la source froide. e) Calculer le travail effectué sur tout le cycle et, par la suite, le rendement η . f) Confirmer que la valeur obtenue pour η est en accord avec celle calculée par l'équation 3A.9 et que les valeurs obtenues concernant les quantités de chaleur échangées au cours des 2 isothermes sont accord avec l'équation 3A.6.

P3A.4 Le cycle de Carnot est généralement représenté par un diagramme pression-volume (fig. 3A.8), mais les quatre étapes peuvent aussi bien être représentées par un diagramme température-entropie, dans lequel l'axe horizontal est relatif à l'entropie et l'axe vertical à la température. Représenter un tel diagramme. Désignons la température de la source chaude par T_1 et celle de la source froide par T_2 , et supposons que le volume du fluide moteur (le gaz) passe de V_1 à V_2 dans la première isotherme. a) En considérant le changement d'entropie intervenant dans chaque du cycle, trouvez une

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES EN LIGNE

Avertissement : Les informations complémentaires en ligne n'apparaissent qu'en langue anglaise sur le site www.deboecksuperieur.com/site/306370.

IMPACT 1 ...ON ENVIRONMENTAL SCIENCE: The gas laws and the weather

The biggest sample of gas readily accessible to us is the atmosphere, a mixture of gases with the composition summarized in Table 1. The composition is maintained moderately constant by diffusion and convection (winds, particularly the local turbulence called *eddies*) but the pressure and temperature vary with altitude and with the local conditions, particularly in the troposphere (the 'sphere of change'), the layer extending up to about 11 km.



A DEEPER LOOK 2 The fugacity

At various stages in the development of physical chemistry it is necessary to switch from a consideration of idealized systems to real systems. In many cases it is desirable to preserve the form of the expressions that have been derived for an idealized system. Then deviations from the idealized behaviour can be expressed most simply. For instance, the pressure-dependence of the molar Gibbs energy of a perfect gas is

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (1a)$$

In this expression, f_1 is the fugacity when the pressure is p_1 and f_2 is the fugacity when the pressure is p_2 . That is, from eqn 3b,

$$\int_{p_1}^{p_2} V_m dp = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (4a)$$

For a perfect gas,

$$\int_{p_1}^{p_2} V_m dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4b)$$

Sections Impact

Les sections *Impact* disponibles en ligne montrent à quel point la chimie physique s'applique dans un grand nombre de contextes du monde moderne ; elles mettent en valeur la chimie physique en tant que domaine en plein développement.

Sections A deeper look

Ces sections disponibles en ligne permettent d'approfondir certains points du texte et sont là pour élargir vos connaissances

et vous permettre d'étudier les détails de développements plus poussés.

Tables de caractères de la théorie des groupes

Il vous est possible de télécharger les tables de caractères de la théorie des groupes.

INFORMATIONS À L'ATTENTION DES ENSEIGNANTS

Nous avons conçu le texte de cet ouvrage de façon à vous donner le maximum de flexibilité quant au choix et à la séquence des différents *sujets* ; le groupement des sujets en différentes *rubriques* devrait vous aider à maintenir une certaine unité entre eux. Nous avons mis sur le site internet de l'ouvrage un certain nombre de ressources informatiques pouvant être téléchargées.

Figures et tableaux

Les enseignants peuvent trouver sur le site internet de l'ouvrage certains tableaux et figures pouvant être directement téléchargés.

Ils peuvent être utilisés gratuitement pour la préparation de cours (mais pas dans un but commercial sans autorisation spécifique de l'éditeur).

Équations

Certaines équations dans le format Word peuvent être téléchargées sur le site internet de l'ouvrage et éditées.

Les ressources informatiques à destination des enseignants ne sont accessibles que par ceux ayant adopté ce livre.

MANUELS DES SOLUTIONS sur le site www.deboecksuperieur.com/site/306370

Deux manuels de solutions ont été écrits par Peter Bolgar, Hayn Lloyd, Aimee North, Vladimiras Oleinikovas, Stephanie Smith et James Keeler.

Le *Student's Solutions Manual* procure les solutions complètes des *exercices* notés a et des *problèmes* de nombre impair.

Le *Instructor's Solutions Manual* donne les solutions complètes des *exercices* notés b et des *problèmes* de nombre pair (disponibles seulement en ligne pour les personnes ayant adopté le livre et préalablement enregistrées).

LES AUTEURS



Photograph by Natasha Ellis-Knight.

Peter Atkins est professeur de chimie à l'Université d'Oxford en Grande-Bretagne, membre du Collège Lincoln et l'auteur de plus d'une soixantaine d'ouvrages de grande audience, parmi ceux de plus fort tirage dans le monde. Donnant de nombreuses conférences dans tous les pays, il a été professeur invité en France, Israël, Japon, Chine et Nouvelle Zélande. Jusqu'à récemment, il était le président-fondateur du Comité pour l'enseignement de la chimie à l'Union internationale de chimie pure et appliquée et membre de la Division de chimie physique et biophysique.



Julio de Paula est professeur de chimie au *Lewis and Clark College*, à Portland aux États-Unis. Natif du Brésil, il a obtenu son *BA degree* à l'Université Rutgers, l'Université d'État du New Jersey, puis son *Ph. D.* de chimie biophysique à l'Université de Yale. Ses activités de recherche se situent en spectrométrie moléculaire, en chimie biophysique et dans le domaine des nanosciences. Il a enseigné la chimie générale, la chimie biophysique et l'analyse instrumentale.



Photograph by Nathan Pitt,
©University of Cambridge.

James Keeler est maître de conférences en chimie à l'Université de Cambridge et Walters Fellow en chimie au Selwyn College, Cambridge. Il a obtenu son premier diplôme à l'Université d'Oxford et y a poursuivi des recherches doctorales en spectroscopie par résonance magnétique nucléaire. Le Dr Keeler est directeur de l'enseignement de la chimie de premier cycle et enseigne des cours couvrant une gamme de sujets en chimie physique et théorique.

REMERCIEMENTS

Un livre aussi complet que celui-ci n'aurait pas pu être écrit sans une contribution significative de nombreuses personnes. Nous tenons à réitérer nos remerciements aux centaines de personnes qui ont contribué aux dix premières éditions. De nombreuses personnes ont donné leurs conseils sur la base de la dixième édition, et d'autres, y compris des étudiants, ont examiné les projets de chapitres de la onzième édition au fur et à mesure de leur parution. Nous souhaitons exprimer notre gratitude aux collègues suivants :

Andrew J. Alexander, *University of Edinburgh*
Étapehen H. Ashworth, *University of East Anglia*
Mark Berg, *University of South Carolina*
Eric Bittner, *University of Houston*
Melanie Britton, *University of Birmingham*
Eleanor Campbell, *University of Edinburgh*
Andrew P. Doherty, *Queen's University of Belfast*
Rob Evans, *Aston University*
J.G.E. Gardeniers, *University of Twente*
Ricardo Grau-Crespo, *University of Reading*
Alex Grushow, *Rider University*
Leonid Gurevich, *Aalborg University*
Ronald Haines, *University of New South Wales*
Patrick M. Hare, *Northern Kentucky University*
John Henry, *University of Wolverhampton*
Karl Jackson, *Virginia Union University*
Carey Johnson, *University of Kansas*
George Kaminski, *Worcester Polytechnic Institute*
Scott Kirkby, *East Tennessee State University*
Kathleen Knierim, *University of Louisiana at Lafayette*
Jeffrey Madura, *University of Pittsburgh*
David H. Magers, *Mississippi College*
Kristy Mardis, *Chicago State University*

Paul Marshall, *University of North Texas*
Laura R. McCunn, *Marshall University*
Allan McKinley, *University of Western Australia*
Joshua Melko, *University of North Florida*
Yirong Mo, *Western Michigan University*
Gareth Morris, *University of Manchester*
Han J. Park, *University of Tennessee at Chattanooga*
Rajeev Prabhakar, *University of Miami*
Gavin Reid, *University of Leeds*
Chad Risko, *University of Kentucky*
Nessima Salhi, *Uppsala University*
Daniel Savin, *University of Florida*
Richard W. Schwenz, *University of Northern Colorado*
Douglas Strout, *Alabama State University*
Steven Tait, *Indiana University*
Jim Turner, *Virginia Commonwealth University*
Timothy Vaden, *Rowan University*
Alfredo Vargas, *University of Sussex*
Darren Walsh, *University of Nottingham*
Collin Wick, *Louisiana Tech University*
Shoujun Xu, *University of Houston*
Renwu Zhang, *California State University*
Wuzong Zhou, *St Andrews University*

Nous tenons également à remercier Michael Clugston pour la relecture de l'ensemble du livre, et Peter Bolgar, Haydn Lloyd, Aimee North, Vladimiras Oleinikovas, Stéphanie Smith et James Keeler pour avoir rédigé un tout nouvel ensemble de solutions. Enfin, mais non des moindres, nous remercions nos deux rédacteurs en chef, Jonathan Crowe d'Oxford University Press et Jason Noe d'OUP USA, et leurs équipes pour leur aide, leurs conseils, leurs encouragements et leur patience.

SOMMAIRE

PROPOS PRÉLIMINAIRES	1	RUBRIQUE 12 Résonance magnétique	487
RUBRIQUE 1 Propriétés des gaz	3	RUBRIQUE 13 Thermodynamique statistique	531
RUBRIQUE 2 Le premier principe	33	RUBRIQUE 14 Interactions moléculaires	583
RUBRIQUE 3 Les deuxième et troisième principes	77	RUBRIQUE 15 Solides	639
RUBRIQUE 4 Transformations physiques des corps purs	119	RUBRIQUE 16 Molécules en mouvement	689
RUBRIQUE 5 Les mélanges simples	141	RUBRIQUE 17 Cinétique chimique	721
RUBRIQUE 6 L'équilibre chimique	203	RUBRIQUE 18 Dynamique réactionnelle	779
RUBRIQUE 7 Théorie quantique	235	RUBRIQUE 19 Processus à la surface des solides	823
RUBRIQUE 8 Les atomes : structure et spectres	303	Annexes	
RUBRIQUE 9 Structure moléculaire	341	1 Intégrales communes	862
RUBRIQUE 10 Symétrie moléculaire	387	2 Unités	864
RUBRIQUE 11 Spectroscopie moléculaire	417	3 Données	865
		4 Tables de caractères	895
		Index	899

TABLE DES MATIÈRES

Conventions	xxv	(b) Interprétation moléculaire de la chaleur et du travail	36
Liste des tableaux	xxvi	2A.2 Définition de l'énergie interne	37
Liste des <i>Boîte à outils</i>	xxviii	(a) Interprétation moléculaire de l'énergie interne d'un gaz	37
Liste des sections <i>Approfondissement (A deeper look)</i>	xxix	(b) Formulation du premier principe	38
Liste des sections <i>Impacts</i>	xxx	2A.3 Travail d'expansion	38
		(a) Expression générale du travail	39
		(b) Expansion face à une pression constante	39
		(c) Expansion réversible	40
		(d) Expansion isotherme réversible d'un gaz parfait	41
PROPOS PRÉLIMINAIRES		2A.4 Échanges de chaleur	42
Énergie et température en chimie	1	(a) Calorimétrie	42
		(b) Capacité calorifique	43
RUBRIQUE 1 Propriétés des gaz	3	Liste des concepts clés	45
		Liste des équations clés	45
SUJET 1A Gaz parfaits	4	SUJET 2B Enthalpie	46
1A.1 Variables d'état	4	2B.1 Définition de l'enthalpie	46
(a) Pression	4	(a) Changement d'enthalpie et transfert d'énergie	46
(b) Température	5	(b) Calorimétrie	47
1A.2 Équations d'état	7	2B.2 Variations de l'enthalpie avec la température	48
(a) Fondements empiriques	7	(a) Capacité calorifique à pression constante	48
(b) Mélanges gazeux	9	(b) Relation entre les capacités calorifiques	49
Liste des concepts clés	10	Liste des concepts clés	50
Liste des équations clés	10	Liste des équations clés	50
SUJET 1B Modèle cinétique des gaz	11	SUJET 2C Thermochimie	51
1B.1 Le modèle	11	2C.1 Changements d'enthalpie standards	51
(a) Pression et vitesses moléculaires	12	(a) Enthalpies de changement d'état physique des corps	51
(b) Loi de distribution de Maxwell des vitesses	13	(b) Enthalpies de réaction chimique	52
(c) Valeurs moyennes	15	(c) Loi de Hess	53
1B.2 Collisions	17	2C.2 Enthalpies standards de formation	54
(a) Fréquence de collision	17	2C.3 Variations des enthalpies de réaction avec la température	55
(b) Libre parcours moyen	18	2C.4 Techniques expérimentales	56
Liste des concepts clés	18	(a) Analyse calorimétrique différentielle	56
Liste des équations clés	18	(b) Titration calorimétrique isotherme	57
SUJET 1C Gaz réels	19	Liste des concepts clés	57
1C.1 Écarts au comportement de gaz parfait	19	Liste des équations clés	58
(a) Facteur de compression	20	SUJET 2D Fonctions d'état et différentielles exactes	59
(b) Coefficients du viriel	20	2D.1 Fonctions d'état et fonctions de chemin	59
(c) Constantes critiques	22	2D.2 Changements d'énergie interne	60
1C.2 Équation de van der Waals	23	(a) Considérations générales	60
(a) Formulation de l'équation	23	(b) Changements d'énergie interne à pression constante	62
(b) Propriétés de l'équation de van der Waals	24	2D.3 Changements d'enthalpie	63
(c) Principe des états correspondants	26	2D.4 L'effet Joule-Thomson	64
Liste des concepts clés	27	(a) Observation de l'effet Joule-Thomson	64
Liste des équations clés	27	(b) Interprétation moléculaire de l'effet Joule-Thomson	65
RUBRIQUE 2 Le premier principe	33	Liste des concepts clés	66
		Liste des équations clés	66
SUJET 2A Énergie interne	34		
2A.1 Travail, chaleur et énergie	34		
(a) Définitions	34		

SUJET 2E Transformations adiabatiques	67	3E.2 Propriétés de l'énergie de Gibbs	106
2E.1 Changement de température	67	(a) Considérations générales	106
2E.2 Changement de pression	68	(b) Variations de l'énergie de Gibbs avec la température	108
Liste des concepts clés	69	(c) Variations de l'énergie de Gibbs avec la pression	108
Liste des équations clés	69	Liste des concepts clés	110
		Liste des équations clés	110
RUBRIQUE 3 Les deuxième et troisième principes	77	RUBRIQUE 4 Transformations physiques des corps purs	119
SUJET 3A Entropie	78	SUJET 4A Diagrammes de phase des corps purs	120
3A.1 Le deuxième principe	78	4A.1 Stabilité des phases	120
3A.2 Définition de l'entropie	80	(a) Nombre de phases	120
(a) Définition thermodynamique de l'entropie	80	(b) Transitions de phase	120
(b) Définition statistique de l'entropie	81	(c) Critères thermodynamiques de la stabilité de phase	121
3A.3 L'entropie : une fonction d'état	82	4A.2 Limites de phase	122
(a) Le cycle de Carnot	82	(a) Propriétés caractéristiques des transitions de phase	122
(b) Température thermodynamique	85	(b) Règle des phases	123
(c) Inégalité de Clausius	85	4A.3 Trois diagrammes de phases représentatifs	125
Liste des concepts clés	86	(a) Le dioxyde de carbone	125
Liste des équations clés	87	(b) L'eau	125
		(c) L'hélium	126
SUJET 3B Changements d'entropie accompagnant des processus spécifiques	88	Liste des concepts clés	127
3B.1 Expansion	88	Liste des équations clés	127
3B.2 Transitions de phase	89		
3B.3 Chauffage	90	SUJET 4B Aspects thermodynamiques des transitions de phase	128
3B.4 Processus composites	90	4B.1 Influence des conditions de température et de pression sur la stabilité des phases	128
Liste des concepts clés	91	(a) Stabilité des phases en fonction de la température	128
Liste des équations clés	91	(b) Influence sur la fusion d'une pression appliquée	129
		(c) Pression de vapeur d'un liquide soumis à une pression supplémentaire	130
SUJET 3C Mesure de l'entropie	92	4B.2 Position des limites de phase	131
3C.1 Mesure calorimétrique de l'entropie	92	(a) Pente des frontières entre phases	131
3C.2 Troisième principe	93	(b) Frontière solide-liquide	132
(a) Théorème de Nernst	93	(c) Frontière liquide-vapeur	132
(b) Entropies absolues	94	(d) Frontière solide-vapeur	134
(c) Influence de la température sur les entropies de réaction	95	Liste des concepts clés	134
Liste des concepts clés	96	Liste des équations clés	134
Liste des équations clés	96		
		RUBRIQUE 5 Les mélanges simples	141
SUJET 3D Focus sur le système	97	SUJET 5A Description thermodynamique des mélanges	143
3D.1 Énergies de Helmholtz et de Gibbs	97	5A.1 Grandeurs molaires partielles	143
(a) Critères de spontanéité	97	(a) Volume molaire partiel	143
(b) Quelques remarques sur l'énergie de Helmholtz	98	(b) Énergies de Gibbs molaires partielles	145
(c) Travail maximum	98	(c) Autres implications du potentiel chimique	146
(d) Quelques remarques sur l'énergie de Gibbs	99	(d) Équation de Gibbs–Duhem	146
(e) Travail maximum autre que d'expansion	100	5A.2 Thermodynamique de l'opération de mélange	147
3D.2 Énergies de Gibbs molaires standards	100	(a) Énergie de Gibbs de mélange de gaz parfaits	147
(a) Énergie de Gibbs de formation	101	(b) Autres fonctions thermodynamiques de mélange	149
(b) L'équation de Born	102	5A.3 Potentiels chimiques des liquides	150
Liste des concepts clés	103	(a) Solutions idéales	150
Liste des équations clés	103	(b) Solutions idéalement diluées	152
		Liste des concepts clés	153
SUJET 3E Combinaison du premier et du deuxième principes	104	Liste des équations clés	154
3E.1 Propriétés de l'énergie interne	104		
(a) Relations de Maxwell	104		
(b) Variations de l'énergie interne avec le volume	106		

SUJET 5B Propriétés des solutions	155	Liste des concepts clés	189
5B.1 Mélanges liquides	155	Liste des équations clés	190
(a) Solutions idéales	155		
(b) Fonctions d'excès et solutions régulières	156		
5B.2 Propriétés colligatives	158		
(a) Caractéristiques communes aux propriétés colligatives	158		
(b) Élévation du point d'ébullition	158		
(c) Abaissement du point de congélation (ou de fusion)	161		
(d) Solubilité	161		
(e) Osmose	162		
Liste des concepts clés	165		
Liste des équations clés	165		
SUJET 5C Diagrammes de phase des systèmes binaires : liquides	166		
5C.1 Diagrammes de pression de vapeur	166		
5C.2 Diagrammes température-composition	168		
(a) Construction du diagramme	168		
(b) Interprétation des diagrammes	169		
5C.3 Distillation	170		
(a) Distillation simple et distillation fractionnée	170		
(b) Azéotropes	171		
(c) Liquides non miscibles	172		
5C.4 Diagrammes de phase liquide-liquide	172		
(a) Démixtion	172		
(b) Températures critiques de miscibilité	173		
(c) Distillation de liquides partiellement miscibles	175		
Liste des concepts clés	176		
Liste des équations clés	176		
SUJET 5D Diagrammes de phase des systèmes binaires : solides	177		
5D.1 Eutectiques	177		
5D.2 Systèmes réactifs	178		
5D.3 Fusion non congruente	179		
Liste des concepts clés	179		
SUJET 5E Diagrammes de phase des systèmes ternaires	180		
5E.1 Diagrammes de phase triangulaires	180		
5E.2 Systèmes ternaires	181		
(a) Liquides partiellement miscibles	181		
(b) Solides ternaires	182		
Liste des concepts clés	182		
SUJET 5F Activités	183		
5F.1 Activité du solvant	183		
5F.2 Activité du soluté	184		
(a) Solutions idéalement diluées	184		
(b) Solutés réels	184		
(c) Activité sur l'échelle des molalités	185		
5F.3 Activités des solutions régulières	185		
5F.4 Activités des ions en solution	187		
(a) Coefficients moyens d'activité	187		
(b) Loi limite de Debye-Hückel	187		
(c) Extensions de la loi limite	189		
		RUBRIQUE 6 L'équilibre chimique	203
		SUJET 6A La constante d'équilibre	204
		6A.1 Le minimum d'énergie de Gibbs	204
		(a) Énergie de Gibbs de réaction	204
		(b) Réactions exergoniques et endergoniques	205
		6A.2 Description de l'équilibre	205
		(a) Équilibres entre gaz parfaits	205
		(b) Cas général d'une réaction quelconque	206
		(c) Relations entre les constantes d'équilibre	209
		(d) Interprétation moléculaire de la constante d'équilibre	210
		Liste des concepts clés	211
		Liste des équations clés	211
		SUJET 6B Réponse d'un équilibre à des changements de conditions réactionnelles	212
		6B.1 Réponse à des changements de pression	212
		6B.2 Réponse à des changements de température	213
		(a) Équation de van't Hoff	213
		(b) Valeurs de K à différentes températures	215
		Liste des concepts clés	216
		Liste des équations clés	216
		SUJET 6C Cellules électrochimiques	217
		6C.1 Demi-réactions et électrodes	217
		6C.2 Différents types de cellules	218
		(a) Potentiel de jonction liquide	218
		(b) Notation abrégée : chaîne électrochimique	219
		6C.3 Tension de cellule	219
		(a) Équation de Nernst	219
		(b) Cellules à l'équilibre	221
		6C.4 Détermination de fonctions thermodynamiques	221
		Liste des concepts clés	223
		Liste des équations clés	223
		SUJET 6D Potentiels d'électrode	224
		6D.1 Potentiels standards d'électrode	224
		(a) Protocole de mesure	225
		(b) Combinaison de valeurs mesurées	226
		6D.2 Applications des potentiels standards	226
		(a) Échelle électrochimique	226
		(b) Détermination de coefficients d'activité	226
		(c) Détermination de constantes d'équilibre	227
		Liste des concepts clés	227
		Liste des équations clés	228
		RUBRIQUE 7 Théorie quantique	235
		SUJET 7A Les origines de la mécanique quantique	237
		7A.1 Quantification de l'énergie	237
		(a) Rayonnement du corps noir	237
		(b) Capacités calorifiques	240
		(c) Spectres atomiques et spectres moléculaires	241

7A.2 Dualité onde-particule	242	7F.2 Rotation en trois dimensions	285
(a) Caractère particulaire du rayonnement électromagnétique	242	(a) Fonctions d'onde et niveaux d'énergie	285
(b) Nature ondulatoire des particules	244	(b) Moment cinétique	288
Liste des concepts clés	245	(c) Modèle vectoriel	288
Liste des équations clés	245	Liste des concepts clés	290
SUJET 7B Fonctions d'onde	246	Liste des équations clés	290
7B.1 L'équation de Schrödinger	246	RUBRIQUE 8 Les atomes : structure et spectres	303
7B.2 Interprétation de Born	247	SUJET 8A Atomes d'hydrogène ou ions hydrogénéoïdes	304
(a) Normalisation	248	8A.1 Structure des atomes d'hydrogène ou des ions hydrogénéoïdes	304
(b) Contraintes sur la fonction d'onde	249	(a) Séparation des variables	304
(c) Quantification	250	(b) Solutions radiales	305
Liste des concepts clés	250	8A.2 Les orbitales atomiques et leur énergie	308
Liste des équations clés	250	(a) Spécification des orbitales	308
SUJET 7C Opérateurs et observables	251	(b) Niveaux d'énergie	308
7C.1 Opérateurs	251	(c) Énergies d'ionisation	309
(a) Équations aux valeurs propres	251	(d) Couches et sous-couches	309
(b) Construction d'opérateurs	252	(e) Orbitales s	310
(c) Opérateurs hermitiques	253	(f) Fonctions de distribution radiale	311
(d) Orthogonalité	254	(g) Orbitales p	313
7C.2 Superpositions et valeurs moyennes quantiques	255	(h) Orbitales d	314
7C.3 Le principe d'incertitude	257	Liste des concepts clés	314
7C.4 Les postulats de la mécanique quantique	259	Liste des équations clés	315
Liste des concepts clés	260	SUJET 8B Atomes polyélectroniques	316
Liste des équations clés	260	8B.1 L'approximation orbitale	316
SUJET 7D Mouvement de translation	261	8B.2 Principe d'exclusion de Pauli	317
7D.1 Libre mouvement en une dimension	261	(a) Spin	317
7D.2 Mouvement confiné dans un espace à une dimension	262	(b) Le principe de Pauli	318
(a) Les solutions acceptables	263	8B.3 Principe d'Aufbau	319
(b) Propriétés des fonctions d'onde	264	(a) Pénétration et effet d'écran	319
(c) Propriétés de l'énergie	265	(b) Règles de Hund	321
7D.3 Mouvement confiné dans un espace à deux dimensions ou plus	266	(c) Rayons atomiques et ioniques	323
(a) Niveaux énergétiques et fonctions d'onde	266	(d) Énergies d'ionisation et affinités électroniques	324
(b) Dégénérescence	267	8B.4 Orbitales en champ autocohérent	325
7D.4 Effet tunnel	268	Liste des concepts clés	325
Liste des concepts clés	271	Liste des équations clés	326
Liste des équations clés	272	SUJET 8C Spectres atomiques	327
SUJET 7E Mouvement de vibration	273	8C.1 Spectres des atomes d'hydrogène ou des ions hydrogénéoïdes	327
7E.1 L'oscillateur harmonique	273	8C.2 Spectres des atomes polyélectroniques	328
(a) Niveaux d'énergie	274	(a) États singulet et triplet	328
(b) Fonctions d'onde	275	(b) Couplage spin-orbite	329
7E.2 Propriétés de l'oscillateur harmonique	277	(c) Termes spectroscopiques	332
(a) Valeurs moyennes	277	(d) Règles de Hund	335
(b) Effet tunnel	278	(e) Règles de sélection	335
Liste des concepts clés	279	Liste des concepts clés	336
Liste des équations clés	280	Liste des équations clés	336
SUJET 7F Mouvement de rotation	281	RUBRIQUE 9 Structure moléculaire	341
7F.1 Rotation en deux dimensions	281	PROPOS PRÉLIMINAIRES L'approximation de Born-Oppenheimer	343
(a) Solutions de l'équation de Schrödinger	283		
(b) Quantification du moment cinétique	284		

SUJET 9A Théorie de la liaison de valence	344	RUBRIQUE 10 Symétrie moléculaire	387
9A.1 Molécules diatomiques	344	SUJET 10A Forme et symétrie	388
9A.2 Résonance	346	10A.1 Opérations de symétrie et éléments de symétrie	388
9A.3 Molécules polyatomiques	346	10A.2 Classification des molécules d'après leur symétrie	390
(a) Promotion de valence	347	(a) Groupes C_1 , C_i et C_s	392
(b) Hybridation	347	(b) Groupes C_n , C_{nv} et C_{nh}	392
Liste des concepts clés	350	(c) Groupes D_n , D_{nh} et D_{nd}	393
Liste des équations clés	350	(d) Groupes S_n	393
SUJET 9B Théorie des orbitales moléculaires : l'ion moléculaire dihydrogène	351	(e) Groupes cubiques	393
9B.1 Combinaisons linéaires d'orbitales atomiques	351	(f) Groupe complet des rotations	394
(a) Construction des combinaisons linéaires	351	10A.3 Quelques conséquences directes de la symétrie	394
(b) Orbitales liantes	353	(a) Polarité	394
(c) Orbitales antiliantes	354	(b) Chiralité	395
9B.2 Notation des orbitales	356	Liste des concepts clés	395
Liste des concepts clés	356	Liste des opérations et des éléments de symétrie	396
Liste des équations clés	356	SUJET 10B Théorie des groupes	397
SUJET 9C Théorie des orbitales moléculaires : les molécules diatomiques homonucléaires	357	10B.1 Éléments de la théorie des groupes	397
9C.1 Configurations électroniques	357	10B.2 Représentations matricielles	398
(a) Orbitales σ et π	357	(a) Matrices représentatives d'opérations	398
(b) Intégrale de recouvrement	359	(b) Représentation matricielle d'un groupe	399
(c) Molécules diatomiques à atomes de la deuxième période	360	(c) Représentations irréductibles	400
9C.2 Spectroscopie de photoélectrons	362	(d) Caractères	401
Liste des concepts clés	363	10B.3 Tables de caractères	401
Liste des équations clés	364	(a) Espèces de symétrie d'orbitales atomiques	402
SUJET 9D Théorie des orbitales moléculaires : les molécules diatomiques hétéronucléaires	365	(b) Espèces de symétrie de combinaisons linéaires d'orbitales	403
9D.1 Liaisons polaires et électronégativité	365	(c) Tables de caractères et dégénérescence	404
9D.2 Principe variationnel	366	Liste des concepts clés	405
(a) Procédure de calcul	367	Liste des équations clés	405
(b) Propriétés des solutions	369	SUJET 10C Applications de la symétrie	406
Liste des concepts clés	370	10C.1 Intégrales nulles	406
Liste des équations clés	370	(a) Intégrales d'un produit de fonctions	407
SUJET 9E Théorie des orbitales moléculaires : les molécules polyatomiques hétéronucléaires	371	(b) Décomposition d'une représentation	408
9E.1 L'approximation de Hückel	371	10C.2 Applications à la théorie des orbitales moléculaires	409
(a) Introduction à la méthode de Hückel	371	(a) Recouvrement orbitalaire	409
(b) Formulation matricielle de la méthode de Hückel	372	(b) Combinaisons linéaires adaptées à la symétrie	409
9E.2 Applications	375	10C.3 Règles de sélection	411
(a) Énergie totale du système π	375	Liste des concepts clés	411
(b) Stabilité aromatique	376	Liste des équations clés	411
9E.3 Chimie calculatoire	377	RUBRIQUE 11 Spectroscopie moléculaire	417
(a) Méthodes semi-empiriques et méthodes <i>ab initio</i>	378	SUJET 11A Propriétés générales de la spectroscopie moléculaire	419
(b) Théorie de la fonctionnelle de densité	379	11A.1 Absorption et émission d'un rayonnement	420
(c) Méthodes de représentation graphique	379	(a) Processus radiatifs spontanés et stimulés	420
Liste des concepts clés	380	(b) Règles de sélection et moments de transition	421
Liste des équations clés	380	(c) Loi de Beer-Lambert	421
		11A.2 Largeur des raies spectrales	423
		(a) Élargissement Doppler	423
		(b) Élargissement dû à la durée de vie	425
		11A.3 Techniques expérimentales	425
		(a) Sources de rayonnement	426
		(b) Analyse spectrale	426

(c) Détecteurs	428	11F.2 Molécules polyatomiques	466
(d) Exemples de spectromètres	428	(a) Complexes de métaux du bloc d	467
Liste des concepts clés	429	(b) Transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ et $\pi^* \leftarrow n$	468
Liste des équations clés	429	Liste des concepts clés	469
SUJET 11B Spectroscopie de rotation	430	Liste des équations clés	469
11B.1 Niveaux d'énergie rotationnelle	430	SUJET 11G Le devenir des états excités	470
(a) Toupies sphériques	432	11G.1 Fluorescence et phosphorescence	470
(b) Toupies symétriques	432	11G.2 Dissociation et prédissociation	472
(c) Toupies linéaires	434	11G.3 Lasers	473
(d) Distorsion centrifuge	434	Liste des concepts clés	474
11B.2 Spectroscopie de micro-onde	435	RUBRIQUE 12 Résonance magnétique	487
(a) Règles de sélection	435	SUJET 12A Principes généraux	488
(b) Allure des spectres de rotation	436	12A.1 Résonance magnétique nucléaire	488
11B.3 Spectroscopie Raman de rotation	437	(a) Énergie de noyaux dans un champ magnétique	488
11B.4 Statistique nucléaire et états rotationnels	439	(b) Spectromètres RMN	490
Liste des concepts clés	441	12A.2 Résonance paramagnétique électronique	491
Liste des équations clés	441	(a) Énergie des électrons dans un champ magnétique	491
SUJET 11C Spectroscopie de vibration	442	(b) Le spectromètre RPE	492
de molécules diatomiques	442	Liste des concepts clés	493
11C.1 Mouvement de vibration	442	Liste des équations clés	493
11C.2 Spectroscopie infrarouge	443	SUJET 12B Caractéristiques des spectres RMN	494
11C.3 Anharmonicité	444	12B.1 Déplacement chimique	494
(a) Convergence des niveaux d'énergie	444	12B.2 Origine des constantes d'écran	496
(b) Extrapolation de Birge-Sponer	445	(a) Contribution locale	496
11C.4 Spectres de vibration-rotation	446	(b) Contributions des groupes voisins	497
(a) Branches spectrales	447	(c) Contribution du solvant	498
(b) Différences de combinaison	448	12B.3 Structure fine	499
11C.5 Spectres Raman de vibration	448	(a) Allure du spectre	499
Liste des concepts clés	449	(b) Valeurs des constantes de couplage	501
Liste des équations clés	450	(c) Origine du couplage spin-spin	502
SUJET 11D Spectroscopie de vibration	451	(d) Noyaux équivalents	503
des molécules polyatomiques	451	(e) Noyaux fortement couplés	504
11D.1 Modes normaux	451	12B.4 Processus d'échange	505
11D.2 Spectres d'absorption infrarouge	452	12B.5 RMN à l'état solide	506
11D.3 Spectres Raman de vibration	453	Liste des concepts clés	507
Liste des concepts clés	454	Liste des équations clés	508
Liste des équations clés	454	SUJET 12C Techniques impulsives en RMN	509
SUJET 11E Spectres vibrationnels et symétrie	455	12C.1 Vecteur aimantation	509
11E.1 Classification des modes normaux d'après la symétrie	455	(a) Effet du champ de radiofréquence	510
11E.2 Symétrie des fonctions d'onde vibrationnelles	457	(b) Spectres dans les domaines du temps et des fréquences	511
(a) Activité des modes normaux dans l'infrarouge	457	12C.2 Relaxation de spin	513
(b) Activité Raman des modes normaux	458	(a) Mécanisme de relaxation	513
(c) Interprétation de la règle d'exclusion fondée sur la symétrie	458	(b) Mesure de T_1 et de T_2	514
Liste des concepts clés	458	12C.3 Découplage des spins	515
SUJET 11F Spectres électroniques	459	12C.4 Effet Overhauser nucléaire	516
11F.1 Molécules diatomiques	459	Liste des concepts clés	518
(a) Symboles des termes spectroscopiques	459	Liste des équations clés	518
(b) Règles de sélection	461		
(c) Structure fine vibrationnelle	462		
(d) Structure fine rotationnelle	465		

SUJET 12D Résonance paramagnétique électronique	519	13E.2 L'entropie	561
12D.1 Facteur g	519	(a) Entropie et fonction de partition	561
12D.2 Structure hyperfine	520	(b) Contribution translationnelle	563
(a) Effets du spin nucléaire	520	(c) Contribution rotationnelle	563
(b) Équation de McConnell	521	(d) Contribution vibrationnelle	564
(c) Origine de l'interaction hyperfine	522	(e) Entropies résiduelles	565
Liste des concepts clés	523	Liste des concepts clés	566
Liste des équations clés	523	Liste des équations clés	566
 		SUJET 13F Fonctions thermodynamiques dérivées	567
RUBRIQUE 13 Thermodynamique statistique	531	13F.1 Calcul des fonctions dérivées	567
SUJET 13A Loi de distribution de Boltzmann	532	13F.2 Constantes d'équilibre	570
13A.1 Configurations et poids statistique	532	(a) Relation entre la constante d'équilibre K et les fonctions de partition	570
(a) Configurations instantanées	532	(b) Équilibre de dissociation	570
(b) La distribution la plus probable	533	(c) Contributions à la constante d'équilibre	571
(c) Valeurs des constantes	535	Liste des concepts clés	573
13A.2 Population relative des états	536	Liste des équations clés	573
Liste des concepts clés	536	 	
Liste des équations clés	537	RUBRIQUE 14 Interactions moléculaires	583
 		SUJET 14A Propriétés électriques des molécules	585
SUJET 13B Fonctions de partition moléculaires	538	14A.1 Moments dipolaires électriques	585
13B.1 Interprétation de la fonction de partition	538	14A.2 Polarisabilité	587
13B.2 Contributions à la fonction de partition	540	14A.3 Polarisation	588
(a) Contribution translationnelle	540	(a) Influence de la fréquence sur la polarisation	588
(b) Contribution rotationnelle	542	(b) Polarisabilité molaire	590
(c) Contribution vibrationnelle	546	Liste des concepts clés	592
(d) Contribution électronique	547	Liste des équations clés	592
Liste des concepts clés	548	 	
Liste des équations clés	548	SUJET 14B Interactions entre molécules	593
 		14B.1 Interactions entre dipôles	593
SUJET 13C Énergies moléculaires	549	(a) Interactions charge-dipôle	593
13C.1 Les équations fondamentales	549	(b) Interactions dipôle-dipôle	594
13C.2 Contributions des modes fondamentaux de mouvement	550	(c) Interactions dipôle-dipôle induit	597
(a) Contribution translationnelle	550	(d) Interactions dipôle induit-dipôle induit	597
(b) Contribution rotationnelle	550	14B.2 Liaison hydrogène	598
(c) Contribution vibrationnelle	551	14B.3 L'interaction totale	599
(d) Contribution électronique	552	Liste des concepts clés	601
(e) Contribution de spin	552	Liste des équations clés	601
Liste des concepts clés	553	 	
Liste des équations clés	553	SUJET 14C Liquides	602
 		14C.1 Interactions moléculaires dans les liquides	602
SUJET 13D L'ensemble canonique	554	(a) Fonction de distribution radiale	602
13D.1 Le concept d'ensemble	554	(b) Calcul de $g(r)$	603
(a) Configurations prédominantes	555	(c) Propriétés thermodynamiques des liquides	604
(b) Fluctuations par rapport à la distribution la plus probable	555	14C.2 L'interface liquide-vapeur	605
13D.2 Énergie moyenne d'un système	556	(a) Tension superficielle	605
13D.3 Retour sur les molécules indépendantes	556	(b) Surfaces courbes	606
13D.4 Variations de l'énergie avec le volume	557	(c) Capillarité	606
Liste des concepts clés	558	14C.3 Films superficiels	608
Liste des équations clés	558	(a) Pression de surface	608
 		(b) Thermodynamique des couches superficielles	609
SUJET 13E Énergie interne et entropie	559	14C.4 Condensation	611
13E.1 L'énergie interne	559	Liste des concepts clés	612
(a) Calcul de l'énergie interne	559	Liste des équations clés	612
(b) Capacité calorifique	560		

SUJET 14D Macromolécules	613	15C.3 Solides moléculaires et solides covalents	663
14D.1 Masses molaires moyennes	613	Liste des concepts clés	665
14D.2 Les différents niveaux de structure	614	Liste des équations clés	665
14D.3 Pelotes statistiques	615	SUJET 15D Propriétés mécaniques des solides	666
(a) Mesures de taille	616	Liste des concepts clés	667
(b) Chaînes contraintes	618	Liste des équations clés	668
(c) Chaînes en partie rigides	618	SUJET 15E Propriétés électriques des solides	669
14D.4 Propriétés mécaniques des polymères	619	15E.1 Conducteurs métalliques	669
(a) Entropie conformationnelle	619	15E.2 Isolants et semi-conducteurs	670
(b) Élastomères	620	15E.3 Supraconducteurs	672
14D.5 Propriétés thermiques des polymères	621	Liste des concepts clés	673
Liste des concepts clés	622	Liste des équations clés	673
Liste des équations clés	622	SUJET 15F Propriétés magnétiques des solides	674
SUJET 14E Autoassemblage	623	15F.1 Susceptibilité magnétique	674
14E.1 Colloïdes	623	15F.2 Moments magnétiques permanents et induits	675
(a) Classification et préparation	623	15F.3 Propriétés magnétiques des supraconducteurs	676
(b) Structure et stabilité	624	Liste des concepts clés	676
(c) Double couche électrique	624	Liste des équations clés	677
14E.2 Micelles et membranes biologiques	626	SUJET 15G Propriétés optiques des solides	678
(a) L'interaction hydrophobe	626	15G.1 Excitons	678
(b) Formation des micelles	627	15G.2 Métaux et semi-conducteurs	679
(c) Bicouches, vésicules et membranes	628	(a) Absorption de la lumière	679
Liste des concepts clés	630	(b) Diodes électroluminescentes et diodes laser	680
Liste des équations clés	630	15G.3 Phénomènes optiques non linéaires	680
RUBRIQUE 15 Solides	639	Liste des concepts clés	681
SUJET 15A Structure cristalline	641	RUBRIQUE 16 Molécules en mouvement	689
15A.1 Réseaux cristallins périodiques	641	SUJET 16A Propriétés de transport d'un gaz parfait	690
15A.2 Identification des plans réticulaires	643	16A.1 Équations phénoménologiques	690
(a) Les indices de Miller	643	16A.2 Paramètres de transport	692
(b) Distances interréticulaires	644	(a) Coefficient de diffusion	693
Liste des concepts clés	645	(b) Conductivité thermique	694
Liste des équations clés	645	(c) Viscosité	696
SUJET 15B Techniques de diffraction	646	(d) Effusion	697
15B.1 Cristallographie aux rayons X	646	Liste des concepts clés	697
(a) Diffraction des rayons X	646	Liste des équations clés	698
(b) Loi de Bragg	648	SUJET 16B Mouvements moléculaires dans les liquides	699
(c) Facteurs de diffusion atomique	649	16B.1 Résultats expérimentaux	699
(d) Densité électronique	649	(a) Viscosité des liquides	699
(e) Détermination de structure	652	(b) Solutions d'électrolytes	700
15B.2 Diffraction neutronique et électronique	654	16B.2 Mobilité des ions	701
Liste des concepts clés	655	(a) Vitesse de migration	701
Liste des équations clés	655	(b) Mobilité et conductivité	703
SUJET 15C Liaisons dans les solides	656	(c) Relations d'Einstein	704
15C.1 Métaux	656	Liste des concepts clés	705
(a) Assemblage compact	656	Liste des équations clés	705
(b) Structure électronique des métaux	658	SUJET 16C Diffusion	706
15C.2 Solides ioniques	660	16C.1 Approche thermodynamique	706
(a) Structure	660		
(b) Énergie	661		

16C.2 Équation de la diffusion	708	SUJET 17F Exemples de mécanismes réactionnels	753
(a) Diffusion simple	708	17F.1 Réactions unimoléculaires	753
(b) Diffusion avec convection	710	17F.2 Cinétique de la polymérisation	754
(c) Solutions de l'équation de la diffusion	710	(a) Polymérisation par étapes	755
16C.3 Approche statistique de la diffusion	712	(b) Polymérisation en chaîne	756
Liste des concepts clés	713	17F.3 Réactions catalysées par des enzymes	758
Liste des équations clés	714	Liste des concepts clés	761
RUBRIQUE 17 Cinétique chimique	721	Liste des équations clés	761
SUJET 17A Vitesse des réactions chimiques	723	SUJET 17G Photochimie	762
17A.1 Suivi de la progression d'une réaction	723	17G.1 Processus photochimiques	762
(a) Considérations générales	723	17G.2 Rendement quantique primaire	763
(b) Techniques spéciales	724	17G.3 Mécanisme de disparition des états excités singulets	764
17A.2 Vitesse des réactions	725	17G.4 Extinction	765
(a) Définition de la vitesse	725	17G.5 Transfert d'énergie par résonance	767
(b) Lois de vitesse et constantes de vitesse	726	Liste des concepts clés	768
(c) Ordre de réaction	727	Liste des équations clés	768
(d) Élaboration de la loi de vitesse	728	RUBRIQUE 18 Dynamique réactionnelle	779
Liste des concepts clés	730	SUJET 18A Théorie des collisions	780
Liste des équations clés	730	18A.1 Rencontres réactives	780
SUJET 17B Lois de vitesse intégrées	731	(a) Fréquence de collision dans les gaz	781
17B.1 Réactions d'ordre 0	731	(b) Condition énergétique	781
17B.2 Réactions d'ordre 1	731	(c) Condition stérique	784
17B.3 Réactions d'ordre 2	733	18A.2 Le modèle RRK	785
Liste des concepts clés	736	Liste des concepts clés	786
Liste des équations clés	736	Liste des équations clés	786
SUJET 17C Réactions tendant vers un équilibre	737	SUJET 18B Réactions contrôlées par la diffusion	787
17C.1 Réactions d'ordre 1 tendant vers un équilibre	737	18B.1 Réactions en solution	787
17C.2 Méthodes de relaxation chimique	738	(a) Classes de réactions	787
Liste des concepts clés	740	(b) Diffusion et réaction	788
Liste des équations clés	740	18B.2 Équation de bilan de matière	789
SUJET 17D Équation d'Arrhenius	741	(a) Formulation de l'équation	789
17D.1 Influence de la température sur les vitesses de réaction	741	(b) Solutions de l'équation	790
17D.2 Interprétation des paramètres d'Arrhenius	742	Liste des concepts clés	790
(a) Premier aperçu des conditions énergétiques des réactions	743	Liste des équations clés	791
(b) L'effet d'un catalyseur sur l'énergie d'activation	744	SUJET 18C Théorie de l'état de transition	792
Liste des concepts clés	745	18C.1 Équation d'Eyring	792
Liste des équations clés	745	(a) Élaboration de l'équation	792
SUJET 17E Mécanismes réactionnels	746	(b) Vitesse de décomposition du complexe activé	793
17E.1 Réactions élémentaires	746	(c) Concentration du complexe activé	793
17E.2 Réactions élémentaires consécutives	747	(d) Constante de vitesse	794
17E.3 Approximation de l'état stationnaire	748	18C.2 Aspects thermodynamiques	795
17E.4 Étape cinétiquement déterminante	749	(a) Paramètres d'activation	795
17E.5 Prééquilibres	751	(b) Réactions entre ions	797
17E.6 Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique des réactions	752	18C.3 Effet isotopique cinétique	798
Liste des concepts clés	752	Liste des concepts clés	800
Liste des équations clés	752	Liste des équations clés	800
		SUJET 18D Dynamique des collisions moléculaires	801
		18D.1 Faisceaux moléculaires	801
		(a) Techniques	801

(b) Résultats expérimentaux	802	SUJET 19B Adsorption et désorption	832
18D.2 Collisions réactives	804	19B.1 Isothermes d'adsorption	832
(a) Examen des collisions réactives	804	(a) Isotherme de Langmuir	832
(b) Dynamique d'état à état	804	(b) Enthalpie isostérique d'adsorption	834
18D.3 Surfaces d'énergie potentielle	805	(c) L'isotherme BET	835
18D.4 Quelques résultats expérimentaux et calculs	806	(d) Isothermes de Temkin et de Freundlich	837
(a) Angle d'attaque et distance entre entités réagissantes	807	19B.2 Vitesses d'adsorption et de désorption	837
(b) Surfaces attractives et répulsives	808	(a) État précurseur	837
(c) Théorie de la diffusion quantique	808	(b) Adsorption et désorption au niveau moléculaire	838
Liste des concepts clés	809	(c) Mobilité sur les surfaces	839
Liste des équations clés	809	Liste des concepts clés	840
SUJET 18E Transfert d'électron		Liste des équations clés	840
dans les systèmes homogènes	810	SUJET 19C Catalyse hétérogène	841
18E.1 Loi de vitesse	810	19C.1 Mécanismes de la catalyse hétérogène	841
18E.2 Rôle de l'effet tunnel	811	(a) Réactions unimoléculaires	841
18E.3 Constante de vitesse	812	(b) Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood	842
18E.4 Tests expérimentaux de la théorie	813	(c) Mécanisme d'Eley-Rideal	843
Liste des concepts clés	815	19C.2 Activité catalytique des surfaces	843
Liste des équations clés	815	Liste des concepts clés	844
RUBRIQUE 19 Processus à la surface		Liste des équations clés	844
des solides	823	SUJET 19D Processus aux électrodes	845
SUJET 19A Introduction à l'étude des surfaces solides	824	19D.1 L'interface électrode-solution	845
19A.1 Croissance des surfaces	824	19D.2 Densité de courant à une électrode	846
19A.2 Adsorption physique et adsorption chimique	825	(a) Équation de Butler-Volmer	846
19A.3 Techniques expérimentales	826	(b) Diagrammes de Tafel	850
(a) Microscopie	827	19D.3 Voltampérométrie	850
(b) Techniques d'ionisation	828	19D.4 Électrolyse	852
(c) Techniques de diffraction	829	19D.5 Cellules galvaniques (piles) en fonctionnement	853
(d) Détermination du taux de recouvrement		Liste des concepts clés	854
et des vitesses d'adsorption et de désorption	830	Liste des équations clés	854
Liste des concepts clés	831	Annexes	861
Liste des équations clés	831	1 Intégrales communes	862
		2 Unités	864
		3 Données	865
		4 Tables de caractères	895
		Index	899

CONVENTIONS

Afin d'éviter des erreurs d'arrondi dans les calculs intermédiaires, tout en gardant une trace des valeurs obtenues – ce qui permet également de détecter des erreurs éventuelles de calcul –, nous avons écrit ces valeurs intermédiaires sous la forme n,nnn et arrondi aux nombres appropriés de chiffres significatifs seulement lors des dernières étapes.

Dans les équations, certains termes sont écrits en bleu lorsqu'on veut les identifier facilement. Quand un rapport de deux termes algébriques du type *numérateur/dénominateur* est en bleu dans sa totalité, la marque se rapporte au terme complet, non pas uniquement au numérateur ou au dénominateur séparés.

TITRES DES TABLEAUX

Tableau 1A.1 Unités de pression	4	Tableau 5F.1 Force ionique et molalité, $I = kb/b^\circ$	188
Tableau 1B.1 La constante (molaire) des gaz	14	Tableau 5F.2 Coefficients moyens d'activité dans l'eau à 298 K	188
Tableau 1B.2 Sections efficaces de collision	17	Tableau 5F.3 Activités et états standards : un résumé	189
Tableau 1C.1 Deuxièmes coefficients du viriel, $B/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	21	Tableau 6C.1 Différents types d'électrodes	217
Tableau 1C.2 Constantes critiques des gaz	23	Tableau 6D.1 Potentiels standards à 298 K	224
Tableau 1C.3 Coefficients de van der Waals	23	Tableau 6D.2 Échelle électrochimique	227
Tableau 1C.4 Sélection d'équations d'état	25	Tableau 7E.1 Polynômes d'Hermite	275
Tableau 2A.1 Différentes formes de travail	39	Tableau 7F.1 Les harmoniques sphériques	286
Tableau 2B.1 Capacités calorifiques molaires à pression constante en fonction de la température, $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$	49	Tableau 8A.1 Fonctions d'onde radiales des atomes d'hydrogène ou des ions hydrogénéoïdes	306
Tableau 2C.1 Enthalpies standards de fusion et de vaporisation, $\Delta_{\text{trs}} H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$, à la température de transition	52	Tableau 8B.1 Charge effective de noyaux	320
Tableau 2C.2 Enthalpies de transition et de réaction	52	Tableau 8B.2 Rayons atomiques d'éléments des groupes principaux, r/pm	323
Tableau 2C.3 Enthalpies standards de formation et de combustion de quelques composés organiques à 298 K	53	Tableau 8B.3 Rayons ioniques, r/pm	324
Tableau 2C.4 Enthalpies standards de formation de corps simples ou composés inorganiques, à 298 K	54	Tableau 8B.4 Énergies de première et de deuxième ionisations	325
Tableau 2C.5 Enthalpies standards de formation de quelques composés organiques, à 298 K	54	Tableau 8B.5 Affinités électroniques d'atomes, $E_{\text{ae}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	325
Tableau 2D.1 Coefficients de dilatation isobare (α) et de compressibilité isotherme (κ_T) à 298 K	62	Tableau 9A.1 Exemples de schémas d'hybridation	349
Tableau 2D.2 Températures d'inversion (T_I), de fusion (T_{fus}) et d'ébullition ($T_{\text{éb}}$) sous 1 atm ; coefficients de Joule-Thomson (μ) à 298 K et 1 atm	63	Tableau 9C.1 Intégrales de recouvrement entre orbitales hydrogéniques ou hydrogénéoïdes	359
Tableau 3B.1 Entropies standards de transitions de phase, $\Delta_{\text{trs}} S^\circ/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$, à leur température normale de transition	89	Tableau 9C.2 Longueurs de liaison	362
Tableau 3B.2 Enthalpies et entropies standards de vaporisation de quelques liquides à leur température d'ébullition	89	Tableau 9C.3 Énergies de dissociation de liaison	362
Tableau 3C.1 Entropies standards absolues à 298 K	94	Tableau 9D.1 Électronégativités de Pauling	366
Tableau 3D.1 Énergies de Gibbs standards de formation à 298 K	101	Tableau 10A.1 Symboles des groupes ponctuels	390
Tableau 3E.1 Relations de Maxwell	105	Tableau 10B.1 Table de caractères du groupe C_{2v}	402
Tableau 5A.1 Constantes de la loi de Henry pour certains gaz en solution aqueuse à 298 K	153	Tableau 10B.2 Table de caractères du groupe C_{3v}	402
Tableau 5B.1 Constantes cryoscopiques et ébullioscopiques	160	Tableau 10B.3 Table de caractères du groupe C_4	405
		Tableau 11B.1 Moments d'inertie	431
		Tableau 11C.1 Propriétés de molécules diatomiques	447
		Tableau 11F.1 Couleur, fréquence et énergie des rayonnements lumineux	459
		Tableau 11F.2 Caractéristiques de l'absorption de certains groupes et de certaines molécules	467
		Tableau 11G.1 Caractéristiques du rayonnement laser et ses applications en chimie	473

Tableau 12A.1 Constitution des noyaux et nombres quantiques de spin nucléaire	488	Tableau 17B.1 Données cinétiques relatives à certaines réactions d'ordre 1	732
Tableau 12A.2 Propriétés des spins nucléaires	489	Tableau 17B.2 Données cinétiques relatives à certaines réactions d'ordre 2	733
Tableau 12D.1 Constantes de couplage hyperfin de certains atomes, a/mT	522	Tableau 17B.3 Lois de vitesse intégrées	735
Tableau 13B.1 Températures caractéristiques de rotation de molécules diatomiques	544	Tableau 17D.1 Paramètres d'Arrhenius	741
Tableau 13B.2 Nombres de symétrie de diverses molécules	545	Tableau 17G.1 Exemples de processus photochimiques	762
Tableau 13B.3 Températures caractéristiques de vibration de molécules diatomiques	547	Tableau 17G.2 Processus photophysiques courants	763
Tableau 14A.1 Moments dipolaires (μ), polarisabilité (α) et volumes de polarisabilité (α')	585	Tableau 17G.3 Valeurs de R_0 pour certains couples donneur-accepteur	767
Tableau 14B.1 Énergies potentielles d'interaction	597	Tableau 18A.1 Paramètres d'Arrhenius de réactions en phase gazeuse	784
Tableau 14B.2 Paramètres de l'énergie potentielle de Lennard-Jones (12,6)	600	Tableau 18B.1 Paramètres d'Arrhenius de réactions de solvolysse en solution	788
Tableau 14C.1 Tension superficielle de certains liquides à 293 K	605	Tableau 19A.1 Enthalpies maximales d'adsorption physique observées ($\Delta_{\text{ads}}H^\circ/kJ\text{ mol}^{-1}$) à 298 K	825
Tableau 14E.1 Forme des micelles et paramètre d'assemblage des tensioactifs	628	Tableau 19A.2 Enthalpies d'adsorption chimique à 298 K ($\Delta_{\text{ads}}H^\circ/kJ\text{ mol}^{-1}$)	825
Tableau 15A.1 Les sept systèmes cristallins	642	Tableau 19C.1 Aptitude à l'adsorption chimique	844
Tableau 15C.1 Structure cristalline de certains éléments	657	Tableau 19D.1 Densités de courant d'échange et coefficients de transfert à 298 K	849
Tableau 15C.2 Rayons ioniques, r/pm	661	Tableau A.1 Quelques unités courantes	864
Tableau 15C.3 Constantes de Madelung	662	Tableau A.2 Quelques préfixes SI courants	864
Tableau 15C.4 Enthalpies réticulaires à 298 K, $\Delta_{\text{ret}}H/(kJ\text{ mol}^{-1})$	663	Tableau A.3 Préfixes de base SI	864
Tableau 15F.1 Susceptibilités magnétiques à 298 K	675	Tableau A.4 Quelques unités dérivées	864
Tableau 16A.1 Grandeurs de transport de certains gaz à 1 atm	691	Tableau 0.1 Propriétés physiques de certains corps simples et composés	866
Tableau 16B.1 Coefficients de viscosité de certains liquides à 298 K, $\eta/(10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1})$	699	Tableau 0.2 Masses et teneurs naturelles de certains nucléides	867
Tableau 16B.2 Mobilités ioniques dans l'eau à 298 K	702		
Tableau 16B.3 Coefficients de diffusion à 298 K	704		

TABLE DES *BOÎTES À OUTILS*

Numéro	Sujet	Titre	
1	1A	Grandeurs physiques et unités	5
2	1A	Propriétés de la matière	6
3	1B	Force et quantité de mouvement	11
4	1B	Intégration	14
5	1C	Différentiation	22
6	2A	Travail et énergie	35
7	2A	Le théorème d'équipartition	37
8	2A	Charge électrique, intensité et énergie	43
9	2A	Dérivées partielles	44
10	3E	Différentielles exactes	105
11	5A	Expression de la concentration	148
12	5B	Développement en série	160
13	7A	Le rayonnement électromagnétique	237
14	7B	Nombres complexes	247
15	7C	Intégration par parties	254
16	7C	Formule d'Euler	256
17	7D	Vecteurs	262
18	7E	L'oscillateur harmonique en mécanique classique	273
19	7F	Coordonnées cylindriques	281
20	7F	Moment cinétique	282
21	7F	Coordonnées polaires sphériques	286
22	8C	Manipulation de vecteurs	330
23	9D	Déterminants	368
24	9E	Matrices	373
25	9E	Méthode matricielle pour résoudre des équations aux valeurs propres	375
26	11A	Fonctions exponentielles et gaussiennes	424
27	12B	Champs magnétiques dipolaires	497
28	12C	La transformée de Fourier	512
29	16B	Électrostatique	702
30	17B	Intégration par décomposition en fractions partielles	735

LISTE DES SECTIONS (*A DEEPER LOOK*)*

Numéro	Titre
1	Théorie de Debye-Hückel
2	Fugacité
3	Séparation des variables
4	Énergie des orbitales moléculaires de H_2^+
5	Règles de sélection en spectroscopie de rotation
6	Règles de sélection en spectroscopie de vibration
7	Équation d'état de van der Waals
8	Interaction électrique dipôle-dipôle
9	Viriel et équation d'état du viriel
10	Relation entre propriétés moléculaires et propriétés macroscopiques des substances
11	Marche aléatoire
12	Modèle RRK
13	Isotherme BET

* Suppléments disponibles sur la page internet www.deboecksuperieur.com/site/306370

LISTE DES SECTIONS *IMPACTS**

Numéro	Rubrique	Domaine	Titre
1	1	Science de l'environnement	Lois des gaz et météorologie
2	1	Astrophysique	Le Soleil : une boule de gaz parfait
3	2	Technologie	Thermochimie des combustibles et des aliments
4	3	Ingénierie	Réfrigération
5	3	Sciences des matériaux	Défauts cristallins
6	4	Technologie	Fluides supercritiques
7	5	Biologie	Osmose en physiologie et biochimie
8	5	Sciences des matériaux	Cristaux liquides
9	6	Biochimie	Conversion de l'énergie dans les cellules biologiques
10	6	Analyse chimique	Électrodes sélectives
11	7	Technologie	Ordinateurs quantiques
12	7	Nanosciences	Boîtes quantiques
13	8	Astrophysique	Spectroscopie des étoiles
14	9	Biochimie	Réactivité de O ₂ , N ₂ et NO
15	9	Biochimie	Calcul théorique de biomolécules
16	11	Astrophysique	Spectroscopie de vibration et rotation des espèces interstellaires
17	11	Science de l'environnement	Réchauffement climatique
18	12	Médecine	Imagerie par résonance magnétique (IRM)
19	12	Biochimie et nanosciences	Marqueurs de spin
20	13	Biochimie	Transition hélice-pelote dans les polypeptides
21	14	Biologie	Macromolécules biologiques
22	14	Médecine	Reconnaissance moléculaire et conception de médicaments
23	15	Biochimie	Analyse des ADN par diffraction X
24	15	Nanosciences	Nanotubes
25	16	Biochimie	Canaux ioniques
26	17	Biochimie	Collecte de l'énergie rayonnante en photosynthèse
27	19	Technologie	Catalyse dans l'industrie chimiquement
28	19	Technologie	Piles à combustible

PROPOS PRÉLIMINAIRES

Énergie et température en chimie

L'énergie est un concept utilisé partout en chimie, notamment chaque fois que l'on traite des structures moléculaires, des réactions et de bien d'autres processus. Ce qui suit donne un premier aperçu informel des propriétés importantes de l'énergie. Sa définition précise et son rôle vont ressortir tout au long de cet ouvrage.

La transformation de l'énergie d'une forme à une autre est décrite par les principes de la thermodynamique et les lois qui en dérivent. Ces principes et lois s'appliquent à la matière macroscopique, celle-ci consistant en un grand nombre d'atomes ou de molécules. Le *premier principe* de la thermodynamique se rapporte à la quantité d'énergie impliquée dans une transformation, le *deuxième principe* à la dispersion de l'énergie (dans un sens qui sera explicité ci-dessous).

Pour étudier l'énergie d'atomes individuels ou de molécules qui constituent au niveau macroscopique un échantillon de matière, il est nécessaire de faire appel à la **mécanique quantique**. D'après cette théorie, l'énergie associée à un mode de mouvement d'une particule est *quantifiée*, ce qui signifie que l'énergie est restreinte à certaines valeurs discontinues, dites discrètes, au lieu qu'elle soit quelconque et continue. Il existe trois sortes de mouvement différents, la *translation* (le mouvement à travers l'espace), la *rotation* (le changement d'orientation) et la *vibration* (le mouvement oscillant périodique d'élongation et de compression des liaisons). La *figure 1* décrit les valeurs absolues et les écarts entre les états énergétiques correspondant à ces différents modes de mouvement des molécules en les comparant à ceux des électrons. Les énergies permises associées à la translation sont si proches les unes des autres dans des récipients de taille normale qu'elles forment pratiquement un continuum. Au contraire, les écarts sont très grands entre les différentes énergies électroniques des atomes ou de molécules.

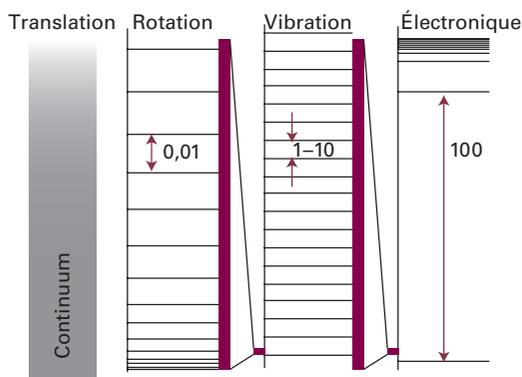


Figure 1 Énergies relatives des états permis pour différents modes de mouvement atomiques et moléculaires.

Le lien entre l'énergie de molécules¹ individuelles au plan microscopique et l'énergie d'un ensemble au plan macroscopique est arrivé par la **loi de distribution de Boltzmann**, l'un des concepts fondamentaux de la chimie. Une substance consiste en un grand nombre de molécules, chacune ayant une énergie moléculaire et

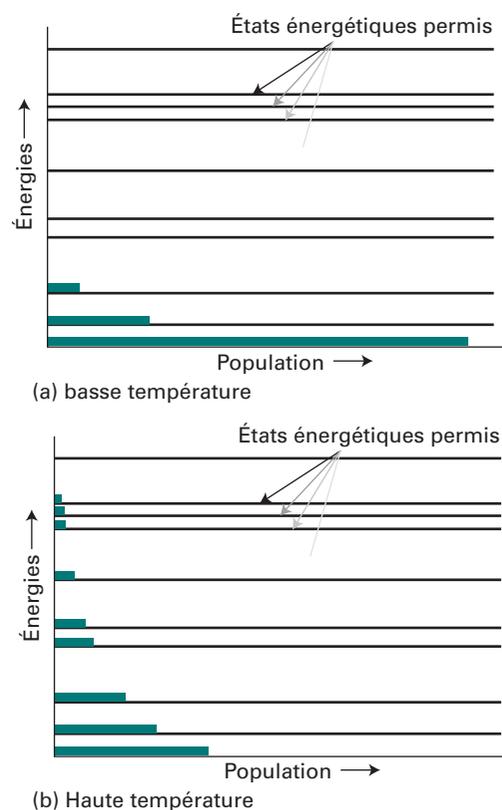


Figure 2 Populations relatives d'états énergétiques à (a) basse température, (b) haute température selon la loi de distribution de Boltzmann.

¹ N.d.t.: On doit ici comprendre le mot *molécule* dans un sens plus général que le sens plus habituel de combinaison d'atomes, celui de la *plus petite partie d'une substance*. Il peut s'agir aussi d'atomes, de radicaux, d'ions, etc., et l'on parle même quelquefois de *molécules monoatomiques*, les molécules d'argon par exemple. Dans cet esprit, le terme *entité moléculaire* (*molecular entity*) a été proposé (*Gold Book*) et adopté par nombreuses instances, par exemple dans *France Terme*. Sa définition est la suivante : « Tout atome, molécule, ion, paire d'ions, radical, diradical, ion radical, complexe, conformère, etc., bien défini chimiquement ou isotopiquement et pouvant être identifié individuellement ». Bien que le terme *molecular entity*, ne soit pas utilisé par les auteurs du présent ouvrage (mais seulement *molecule* dans le même sens), nous utiliserons en certaines circonstances son équivalent *entité moléculaire* ou *entité*, lorsque cela nous paraîtra utile à la compréhension des propos. Nous utiliserons aussi parfois le terme *entité chimique* souvent utilisé, notamment en France dans le domaine de l'enseignement.

occupant l'un des états énergétiques disponibles. Le nombre total des molécules ayant une énergie particulière due à ses translations, ses rotations et ses vibrations spécifiques est appelé *population* de cet état. La plupart des molécules se trouvent dans leur état de plus basse énergie, et les états de plus haute énergie sont occupés par des populations de moins en moins nombreuses. La loi de distribution de Boltzmann donne la population, N_i , d'un état quelconque en fonction de l'énergie de cet état, ϵ_i , et de la température absolue, T , soit :

$$N_i \propto e^{-\epsilon_i/kT}$$

Dans cette expression, k est la *constante de Boltzmann* (dont la valeur est donnée à la fin du livre), l'une des constantes universelles (dans le sens où elle possède toujours la même valeur quelle que soit la forme de la matière). La *figure 2* décrit pour deux températures la façon dont les molécules sont réparties dans les différents états. On voit qu'à mesure que la température augmente ceux de haute énergie sont occupés aux dépens de ceux de basse énergie. D'après la loi de distribution de Boltzmann, il apparaît que la répartition statistique des populations sur les différents états d'énergie ne dépend, quelle que soit leur nature, que d'un seul paramètre : la température.

La *loi de distribution de Boltzmann*, en plus d'offrir un aperçu de ce que signifie la température en tant que variable d'état et de son importance intrinsèque, occupe une position centrale quant à la compréhension des phénomènes en chimie. Le fait que des molécules soient dans des états de basse énergie permet d'expliquer l'existence de composés et la persistance des liquides et des solides. Par ailleurs, le fait que des états de haute énergie deviennent accessibles à haute température permet de comprendre pourquoi les réactions chimiques sont possibles, cela dans la mesure où les molécules peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour se transformer. Ces deux conséquences seront examinées en détail dans l'ensemble du texte.

On doit toujours garder à l'esprit la loi de distribution de Boltzmann (traitée en détail dans le texte), notamment chaque fois que l'on examine les propriétés de la matière et le rôle de la température. On trouve notamment dans toute la chimie que la compréhension des flux d'énergie et de la façon dont celle-ci est répartie conformément à la loi de Boltzmann est au centre des développements de la thermodynamique, des études de structure atomique ou moléculaire et des processus de transformation de la matière.

RUBRIQUE 1

Propriétés des gaz

L'état gazeux est une forme de la matière telle que celle-ci remplit complètement le récipient qui la contient. Dans cette rubrique sont étudiées les propriétés des gaz que l'on utilisera tout au long de cet ouvrage.

1A Gaz parfaits

On étudiera pour commencer la version idéalisée d'un gaz, un *gaz parfait*, et l'on montrera comment son équation d'état peut être établie à partir des observations expérimentales résumées par les lois de Boyle-Mariotte et de Charles et par le principe d'Avogadro. On verra ensuite comment les propriétés des gaz réels diffèrent de celles d'un gaz parfait et l'on établira des équations d'état permettant de les décrire.

1A.1 Variables d'état ; 1A.2 Équations d'état

1B Modèle cinétique des gaz

L'une des caractéristiques fondamentales de la chimie physique vient de son aptitude à construire de modèles du comportement moléculaire qui permettent d'expliquer les phénomènes expérimentaux. Un exemple primordial de cette façon de travailler est celui du développement du modèle moléculaire des gaz parfaits, dans lequel on considère ceux-ci comme des ensembles d'entités moléculaires en un mouvement incessant et essentiellement aléatoire. Outre qu'elle permet d'expliquer les lois des gaz, cette théorie peut être utilisée pour prévoir la vitesse moyenne avec laquelle des entités moléculaires se déplacent dans un gaz et la façon dont cette vitesse varie avec la température. En la combinant avec la loi de distribution de Boltzmann (cf. *propos préliminaires* du texte), la théorie cinétique peut être employée pour prévoir l'étalement des vitesses moléculaires et la façon dont celui-ci dépend de la température et de la masse moléculaire.

1B.1 Le modèle ; 1B.2 Collisions

1C Gaz réels

La notion de gaz parfait est un excellent point de départ pour l'étude des propriétés de tous les gaz, et partout, dans toute la thermodynamique, on évoquera les propriétés d'un gaz parfait. Toutefois, les *gaz réels* ont des propriétés qui en diffèrent et nous aurons besoin d'interpréter ces écarts et de faire intervenir dans notre modèle les effets des attractions et répulsions moléculaires. L'étude des gaz réels est un autre exemple de la façon dont des modèles simples initiaux ont été complexifiés pour rendre compte d'observations plus précises.

1C.1 Écarts au comportement de gaz parfait ; 1C.2 Équation de van der Waals

Ressources en ligne Quelles sont les applications des notions apportées par cette rubrique ?

L'équation des gaz parfaits et la théorie cinétique des gaz peuvent être appliquées à l'étude de phénomènes pour des systèmes allant d'un gaz dans une enceinte réactionnelle à ceux englobant une planète entière ou une étoile. Dans *l'Impact 1*, on utilise les lois des gaz pour étudier les phénomènes météorologiques qui déterminent le temps et le climat. Dans *l'Impact 2*, on examine la façon dont le modèle cinétique des gaz a conduit à une application surprenante : l'étude de milieux denses au cœur des étoiles, tels qu'à l'intérieur du Soleil.

SUJET 1A Gaz parfaits

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

Les équations relatives aux gaz parfaits sont à la base du développement de nombreuses équations de la thermodynamique. L'équation des gaz parfaits est aussi une bonne première approximation pour rendre compte des propriétés des gaz réels.

► Quelles sont les notions clés ?

L'équation des gaz parfaits, fondée sur une série de lois empiriques des gaz, est une loi limite d'autant mieux vérifiée que la pression du gaz tend vers zéro.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

Vous devez bien connaître les grandeurs et unités récapitulées dans la *boîte à outils* 1, notamment les notions de pression, de volume, de quantité de matière et de température introduites dans la *boîte à outils* 2.

Les propriétés des gaz furent parmi les premières à être établies quantitativement (essentiellement au cours des XVII^e et XVIII^e siècles), ces travaux étant stimulés par les besoins technologiques liés aux voyages en ballon. Ces propriétés sont à la base du développement du modèle cinétique des gaz, comme cela est étudié dans le *sujet* 1B.

1A.1 Variables d'état

L'état physique d'un système¹ constitué de l'échantillon d'une substance, un corps pur ou un mélange, c'est-à-dire ses conditions physiques, est défini par ses propriétés physiques ; deux échantillons d'une même substance² dans des conditions physiques identiques sont dans le même état gazeux. Les *variables d'état* (ou *grandeurs d'état*) nécessaires pour caractériser l'état d'un système sont le volume, V , la quantité de matière, n , la pression, p , et la température, T .

(a) Pression

Les chocs incessants des molécules sur les parois du récipient sont à l'origine de la force exercée par un gaz. Les collisions sont si nombreuses qu'elles exercent une force globalement constante,

¹ N.d.t. : Les auteurs utilisent ici la notion d'état physique de l'échantillon d'une substance, mais nous avons renoncé à cette dénomination, car le terme état physique d'une substance désigne le plus souvent en français l'état (physique) solide, liquide ou gazeux dans lequel se trouve la matière. Le terme état physique d'un système est utilisé dans le même sens qu'ici par de nombreux auteurs ; citons notamment I. Prigogine et D. Kondepudi, *Thermodynamique*. Des moteurs thermiques aux structures dissipatives, traduit de l'anglais par S. Pahaut, éditions Odile Jacob, Paris (1999). Cette formulation est aussi privilégiée puisque la notion d'état physique concerne aussi les mélanges.

² N.d.t. : Pour le sens du terme *substance*, voir la note 1 en bas de la page 143.

Tableau 1A.1 Unités de pression*

Nom	Symbole	Valeur
pascal	Pa	1 Pa = 1 N m⁻², 1 kg m⁻¹ s⁻²
bar	bar	1 bar = 10⁵ Pa
atmosphère normale	atm	1 atm = 101,325 kPa
torr	Torr	1 Torr = (101325/760) Pa = 133,32... Pa
millimètre de mercure	mmHg	1 mmHg = 133,322... Pa
livre par pouce carré	psi	1 psi = 6,894 757... kPa

* Les valeurs en caractères gras sont exactes.

ressentie comme une pression constante. L'unité SI de pression, le *pascal* (Pa, 1 Pa = 1 N m⁻²) a été introduite dans la *boîte à outils* 1. Comme nous l'avons vu, d'autres unités sont encore largement utilisées (tableau 1A.1). On appelle **pression standard**³ la pression de 1 bar choisie pour présenter des données numériques ; elle est désignée par p° .

Considérons deux gaz dans des compartiments séparés par une paroi mobile (un piston, *fig.* 1A.1). Le gaz dont la pression est la plus forte tend à comprimer le gaz dont la pression est la plus faible (réduire son volume). La pression du premier va baisser à mesure qu'il se détend et celle du deuxième va s'élever par compression. Il arrive un moment où les deux pressions deviennent égales, et la paroi n'a plus tendance à se déplacer. Cette condition d'égalité des pressions des deux côtés de la paroi mobile correspond à un état d'**équilibre mécanique** entre les deux gaz. C'est ainsi que pour un gaz contenu dans une enceinte séparée d'une autre par une paroi

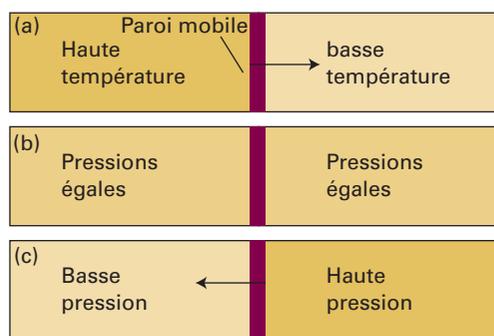


Figure 1A.1 Une paroi mobile séparant une zone de forte pression d'une zone de faible pression tend à se déplacer, comme dans (a) ou (c). Si les deux pressions sont égales, la paroi reste immobile (b). Cette dernière condition est l'une des conditions de l'équilibre mécanique entre deux régions de l'espace.

³ N.d.t. : Bien que l'UICPA recommande depuis 1982 la pression de 1 bar comme pression de référence pour la présentation des données et leur traitement, on utilise souvent encore la pression de 1 atm, souvent appelée pression normale. Bien que le Bureau international des poids et des mesures (BIPM), dans ses dernières recommandations (*brochure sur le SI*), ne fasse pas la distinction entre *pression normale* et *pression standard*, le terme pression standard a été adopté dans le *livre vert*, l'appellation pression normale étant réservée à la pression de 1 atm.

Boîte à outils 1 Grandeurs physiques et unités

La valeur expérimentale d'une **grandeur physique** peut être donnée sous la forme d'un multiple numérique d'une unité, soit :

$$\text{Grandeur physique} = \text{valeur numérique} \times \text{unité}$$

Il s'ensuit que les unités sont traitées comme des quantités algébriques ; elles peuvent être multipliées, divisées ou se simplifier. Aussi, l'expression (grandeur physique)/unité est-elle la valeur numérique (une grandeur sans unité) de la mesure dans une unité spécifiée. Par exemple, la masse m d'un objet peut être donnée sous la forme $m = 2,6 \text{ kg}$ ou $m/\text{kg} = 2,5$. De cette façon, l'unité de masse est 1 kg, mais il est courant de s'y référer simplement par le symbole kg (et de même pour les autres unités). Voir le *tableau A1* à la section *Unités* des annexes pour consulter une liste des unités.

Bien qu'il soit recommandé d'utiliser des unités SI, il peut se trouver qu'on emploie à la place une unité non-SI. C'est acceptable si l'usage de cette unité est profondément enraciné. Par convention internationale, toutes les grandeurs physiques sont représentées par des symboles écrits en italique ; toutes les unités sont écrites en romain.

Les unités peuvent être modifiées par un préfixe qui représente une puissance de 10. Le *tableau A.2* de la section *Unités*

des annexes fournit une liste de préfixes figurant parmi les plus courants. Comme exemples d'utilisation de ces préfixes, citons :

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s} \quad 1 \text{ } \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}$$

Les puissances de 10 des unités s'appliquent aussi bien aux préfixes qu'aux unités qu'elles modifient. Par exemple, $1 \text{ cm}^3 = 1 (\text{cm})^3$ et $(10^{-2} \text{ m})^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$. Notons que 1 cm^3 ne signifie pas $1 \text{ c}(\text{m}^3)$. Quand on effectue des calculs numériques, il est généralement recommandé d'exprimer en notation scientifique la valeur numérique d'une grandeur physique (c'est-à-dire sous la forme $n.nnn \times 10^n$).

Dans le SI, il existe sept unités de base énumérées dans le *tableau A.3* de la section *Unités* des annexes. Toutes les autres grandeurs peuvent être exprimées en utilisant des combinaisons de ces unités de base. Ainsi, une *concentration molaire* (de façon plus formelle, mais très rarement, *concentration de quantité de matière*), qui est une quantité de matière divisée par le volume qu'elle occupe, peut être exprimée en utilisant l'unité dérivée mol dm^{-3} , une combinaison des unités de base de quantité de matière et de longueur. Un certain nombre de ces combinaisons dérivées d'unités ont des noms et des symboles spéciaux. Par exemple, la force est exprimée en newtons, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ (cf. *tableau A.4* de la section *Unités* des annexes).

mobile, la mesure de sa pression permettra de savoir s'il est en équilibre mécanique avec le gaz contenu dans l'autre enceinte.

On mesure la pression exercée par l'atmosphère à l'aide d'un *baromètre*. Un baromètre (inventé par un élève de Galilée, Torricelli) était, dans sa version originelle, composé d'un tube renversé, rempli de mercure et scellé à son extrémité supérieure. Quand la colonne de mercure est en équilibre mécanique avec l'atmosphère, la pression à sa base est égale à la pression exercée par l'atmosphère. Il s'ensuit que la hauteur de la colonne de mercure est proportionnelle à la pression extérieure.

Pour mesurer la pression d'un échantillon de gaz dans un récipient, on utilise une jauge de pression, système dont les propriétés électriques dépendent de la pression. On peut citer, la *jauge Bayard-Alpert*, dont le principe est fondé sur l'ionisation des molécules présentes dans le gaz, ce qui produit un courant d'ions dépendant de la pression, et le *manomètre capacitif*, dans lequel on suit la déformation d'un diaphragme par rapport à une plaque fixe en mesurant la capacité électrique du système. Des semi-conducteurs ayant des propriétés qui dépendent de la pression sont utilisés comme transducteurs dans certains capteurs de pression.

(b) Température

Le concept de température est introduit dans la *boîte à outils 2*. À ses débuts (et de nos jours encore dans les laboratoires), la thermométrie reposait sur la relation entre la température et la hauteur d'une colonne de liquide, et la différence entre la hauteur observée quand le thermomètre était plongé dans la glace fondante puis dans l'eau bouillante était divisée en 100 niveaux appelés « degrés », la valeur 0 étant donnée au point le plus bas. Cette méthode a conduit à l'*échelle Celsius* de température. Dans le présent ou-

vrage, les températures de l'échelle Celsius sont désignées par θ (thêta) et exprimées en *degrés Celsius* ($^{\circ}\text{C}$). Toutefois, les différents liquides se dilatent différemment, parfois de façon non uniforme dans un intervalle donné, les thermomètres construits en diverses matières n'affichaient pas les mêmes valeurs de température entre leurs points fixes. La pression d'un gaz peut, en revanche, être utilisée pour construire une **échelle de température des gaz parfaits**, pratiquement indépendante de l'identité du gaz. Cette échelle se révèle être identique à l'**échelle de température thermodynamique** (*sujet 3A*), si bien que nous utiliserons désormais ce dernier terme pour éviter la multiplication des appellations.

Sur l'échelle thermodynamique, les températures (symbole T) sont généralement exprimées en kelvins, K (et non pas K). Les températures thermodynamiques et Celsius sont reliées par l'expression exacte suivante :

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,15 \quad \text{Échelle Celsius [définition]} \quad (1A.1)$$

Cette relation sert à présent à définir l'échelle Celsius à partir l'échelle Kelvin, plus fondamentale. Elle implique qu'une différence de température de 1°C est équivalente à une différence de 1 K.

Brève illustration 1A.1

Pour exprimer $25,00^{\circ}\text{C}$ en kelvins, on utilise l'équation 1A.1 pour écrire :

$$T/\text{K} = (25,00^{\circ}\text{C})/^{\circ}\text{C} + 273,15 = 25,00 + 273,15 = 298,15$$

Notons comment les unités (dans ce cas, $^{\circ}\text{C}$) s'éliminent de la même façon que des nombres. Dans cette façon d'écrire, qui découle de l'*algèbre des grandeurs* (en anglais, *quantity*

Boîte à outils 2 Propriétés de la matière

L'état d'un échantillon de matière est défini en spécifiant les valeurs de différentes grandeurs qui le caractérise, dont

La **masse**, m (unité : 1 kilogramme, 1 kg).

Le **volume**, V , espace qu'occupe l'échantillon (unité : 1 mètre cube, 1 m³).

La **quantité de matière**, n , mesure du nombre des entités spécifiées (atomes, molécules ou unités formulaires) présentes dans l'échantillon (unité : 1 mole, 1 mol).

La quantité de matière (ou *quantité de substance*), n (appelée en langage courant *nombre de moles*) est une mesure du nombre d'entités spécifiées présentes dans l'échantillon. C'est le nom officiel de cette grandeur, souvent simplifié en *quantité chimique* ou simplement *quantité*. La mole est définie officiellement¹ comme la quantité de matière contenant autant d'entités élémentaires (atomes, molécules, ions, électrons ou autres entités spécifiées) qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone-12. Le nombre d'entités par mole est appelé **constante d'Avogadro**, N_A ; la valeur actuellement acceptée est de $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. (Notons que N_A est affecté de l'unité mol^{-1} ; ce n'est pas un nombre pur).

La **masse molaire** d'une espèce chimique, M (avec officiellement pour unité le kilogramme par mole, mais très souvent le gramme par mole, g mol^{-1}) est la masse par mole de ses atomes, molécules² ou unités formulaires. La quantité de matière d'entités particulières dans un échantillon peut être facilement calculée à partir de leur masse en notant que

$$n = \frac{m}{M}$$

Quantité de matière

Note de bonne pratique Il faut bien distinguer la masse atomique ou la masse moléculaire (la masse d'un seul atome ou d'une seule molécule ; unité kg) de la masse molaire (la masse par mole d'atomes ou de molécules ; unités kg mol^{-1}). Les masses moléculaires relatives d'atomes et de molécules, $M = m/m_u$, où m désigne la masse de l'atome ou molécule et m_u la constante de masse atomique, sont encore parfois appelées poids atomiques et poids moléculaires, bien que ce soit des grandeurs sans unité et non des poids (la force de la pesanteur exercée sur un objet).

¹ N.d.t. : Cette définition de la mole a été modifiée en novembre 2018 par la Conférence générale des poids et mesure (CGPM), soit : La mole, symbole mol, est l'unité de quantité de matière du SI. Une mole contient exactement $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ entités élémentaires. Ce nombre, appelé « nombre d'Avogadro », correspond à la valeur numérique fixée de la constante d'Avogadro, N_A . Lorsqu'elle est exprimée en mol^{-1} . La quantité de matière, symbole n , d'un système est une représentation du nombre d'entités élémentaires spécifiées. Une entité élémentaire peut être un atome, une molécule, un ion, un électron, ou toute autre particule ou groupement spécifié de particules. L'expression entité élémentaire peut être considérée comme se rapportant à la fois aux entités moléculaires au sens de l'UICPA (*Gold Book* ; voir aussi la note 1 p. 1) et aux entités immatérielles ou non qui ne sont pas des entités moléculaires, comme les unités formulaires, les électrons et les photons.

² N.d.t. : Cf. note 1, p. 4.

Un échantillon de matière peut être soumis à une **pression**, p (unité : pascal, Pa ; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$), définie comme la force, F , divisée par l'aire, A , de la surface sur laquelle elle s'applique. Bien que le pascal soit l'unité SI de pression, il est également courant d'exprimer la pression en bars ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) ou en atmosphères normales ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$, exactement), les deux correspondant à une pression atmosphérique ordinaire. Puisque de nombreuses propriétés physiques dépendent de la pression exercée sur un échantillon, lorsqu'on présente leurs valeurs, il est approprié de choisir une valeur particulière de la pression. La pression de référence, la **pression standard**, pour présenter des grandeurs physiques est à présent prise exactement à $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Pour définir complètement l'état d'un échantillon, il est nécessaire également d'indiquer sa **température**, T . La température est au plan formel une grandeur qui détermine la direction dans laquelle l'énergie va s'écouler sous forme de chaleur quand deux échantillons sont placés au contact l'un de l'autre au travers d'une paroi conductrice thermiquement (dite *diatherme*) : l'énergie s'écoule de l'échantillon à la température la plus haute à l'échantillon à la température la plus basse. Le symbole T est utilisé pour désigner la **température thermodynamique**, échelle absolue avec $T = 0$ comme point le plus bas. Les températures au-dessus de $T = 0$ sont généralement exprimées en utilisant l'**échelle Kelvin**, dans laquelle les niveaux de température sont exprimés en kelvins. L'échelle Kelvin est définie en plaçant le point triple de l'eau (la température à laquelle la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau sont mutuellement en équilibre) à exactement $273,16 \text{ K}$. En raison de la définition, on trouve expérimentalement que le point de fusion de la glace (ou point de congélation de l'eau) sous 1 atm est à $0,01 \text{ K}$ au-dessous du point triple, si bien que le point de fusion de la glace est de $273,15 \text{ K}$.

Supposons qu'un échantillon de matière soit divisé en échantillons plus petits. Si la grandeur physique associée à une propriété donnée associée au premier échantillon a une valeur égale, comme la masse, à la somme de celles associées aux échantillons plus petits, on dit que la propriété est une **propriété extensive**. La masse et le volume sont des propriétés extensives. Si, au contraire, la grandeur physique associée à la propriété garde, comme la température, la même valeur que dans l'échantillon de départ et dans les échantillons plus petits, on dit que la propriété est une **propriété intensive**. La température et la pression sont des propriétés intensives. La masse volumique, ρ ($\rho = m/V$), la masse d'un échantillon par unité de volume, est aussi une propriété intensive, car elle conserve la même valeur dans les petits échantillons que dans l'échantillon de départ. Toutes les grandeurs molaires, du type $X_m = X/n$ sont des propriétés intensives, tandis que X et n sont toutes deux des propriétés extensives.

³ N.d.t. : Cf. note 3, p. 85.

calculus), la valeur que prend une grandeur physique, la température, par exemple, est le produit d'une valeur numérique (25,00) et d'une unité (1°C) ; cf. la *boîte à outils* 1. La multiplication par l'unité K des deux côtés de l'égalité donne $T = 298,15 \text{ K}$.

Note de bonne pratique Notons qu'on écrit $T = 0$, et non pas $T = 0 \text{ K}$. Cette échelle est absolue et la température la plus basse est égale à 0 quelles que soient les divisions sur l'échelle utilisée (de même qu'une pression nulle est notée $p = 0$, quelle que soit la taille des unités, telles que le bar ou le pascal). En revanche, il est approprié d'écrire 0°C , car l'échelle Celsius n'est pas une échelle absolue.

1A.2 Équations d'état

On spécifie en principe l'état d'un système constitué d'un gaz pur, par exemple, en donnant les valeurs de n , V , p , et T . Il a toutefois été établi expérimentalement qu'il suffit de connaître trois de ces variables pour que la quatrième soit fixée. L'expérience a montré en effet que chaque substance est décrite par une **équation d'état**, équation qui relie entre elles ces quatre variables.

Une équation d'état a la forme générale suivante :

$$p = f(T, V, n) \quad \text{Forme générale d'une équation d'état} \quad (1A.2)$$

qui nous dit qu'à des valeurs connues de n , T et V pour une substance donnée ne correspond qu'une seule pression. Chaque substance est décrite par sa propre équation d'état, mais on ne connaît la forme explicite de l'équation que dans quelques rares cas. L'équation d'état des *gaz parfaits* en est un exemple très important ; elle est de la forme $p = nRT/V$, où R est une constante indépendante de l'identité du gaz.

L'équation d'état des gaz parfaits a été construite en combinant une série de lois empiriques.

(a) Fondements empiriques

Les lois des gaz suivantes vous sont sans doute familières :

Loi de Boyle-Mariotte : $pV = \text{constante}$, pour n et T constants (1A.3a)

Loi de Charles : $V = \text{constante} \times T$, pour n et p constants (1A.3b)

$p = \text{constante} \times T$, pour n et V constants (1A.3c)

Principe d'Avogadro :

$V = \text{constante} \times n$ pour p et T constants (1A.3d)

Les lois de Boyle-Mariotte et de Charles sont des exemples de **loi limite**, c'est-à-dire d'une loi qui n'est rigoureusement vraie que dans des conditions limites, dans ce cas où $p \rightarrow 0$. Par exemple, il a été trouvé expérimentalement que le volume d'une certaine substance vérifie l'expression $V = aT + bp + cp^2$. Il s'ensuit que dans la situation limite où $p \rightarrow 0$, $V = aT$. Bien que ces relations ne soient strictement vraies que pour $p = 0$ on peut admettre qu'elles le sont raisonnablement pour les pressions habituelles ($p \approx 1$ bar) ; elles sont largement utilisées dans toute la chimie.

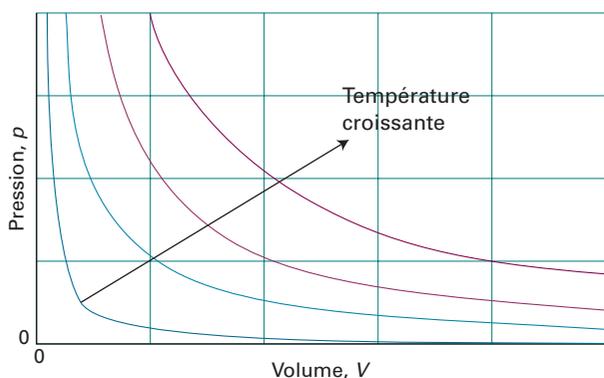


Figure 1A.2 Relation entre la pression et le volume d'une quantité donnée d'un gaz parfait à différentes températures. Chaque courbe est une hyperbole ($pV = \text{constante}$), appelée isotherme.

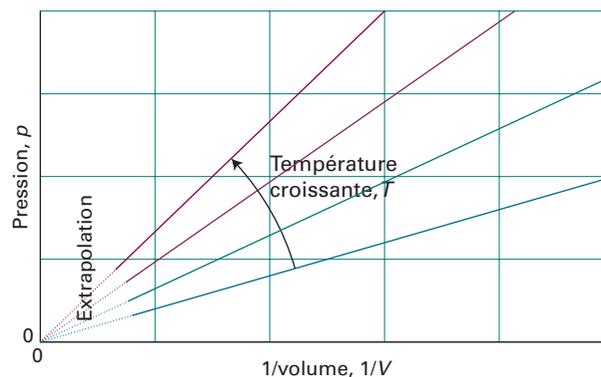


Figure 1A.3 On obtient des droites quand on porte la pression d'un gaz parfait en fonction de $1/V$ à température constante. Ces isothermes pour différentes températures passent par zéro quand on les extrapole à pression nulle.

Les variations de la pression d'un échantillon de gaz à mesure que le volume augmente ou diminue sont représentées sur la *figure* 1A.2. Chaque courbe du diagramme correspond à une même température, d'où son nom d'**isotherme**. D'après la loi de Boyle-Mariotte, les isothermes des gaz sont des hyperboles (courbes obtenues en traçant y en fonction de x quand $xy = \text{constante}$, c'est-à-dire quand $y = \text{constante}/x$). Une autre description consiste à représenter la pression en fonction de l'inverse du volume (*fig.* 1A.3). Les variations linéaires du volume avec la température, exprimées par la loi de Charles, sont illustrées par la *figure* 1A.4. Ces droites sont des exemples d'**isobares**, c'est-à-dire des lignes représentant la façon dont varie une grandeur donnée à pression constante. La *figure* 1A.5 illustre les variations linéaires de la pression en fonction de la température ; ces courbes sont des **isochores**, c'est-à-dire qu'elles indiquent les variations d'une grandeur à volume constant.

Note de bonne pratique Pour examiner si une relation entre deux grandeurs est valable, il est toujours préférable d'en avoir une représentation graphique sous forme d'une droite, car il est plus facile de percevoir des écarts par rapport à une droite que par rapport à une courbe. Le développement d'expressions, qui une fois tracées graphiquement donnent des droites, est une pratique importante et courante en chimie physique.

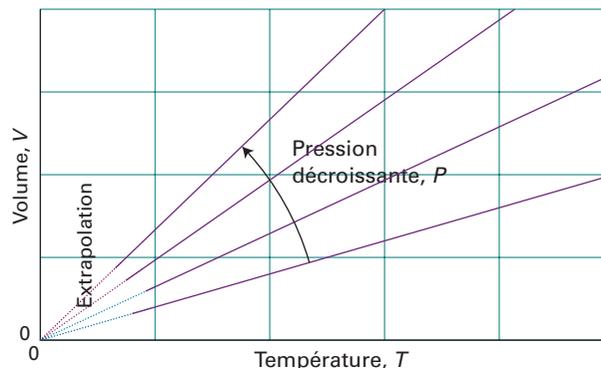


Figure 1A.4 Variations du volume d'une quantité donnée d'un gaz en fonction de la température à pression constante. Notons que, pour différentes pressions, les isobares s'extrapolent toutes à zéro à volume nul pour $T = 0$ ($\theta = -273$ K).

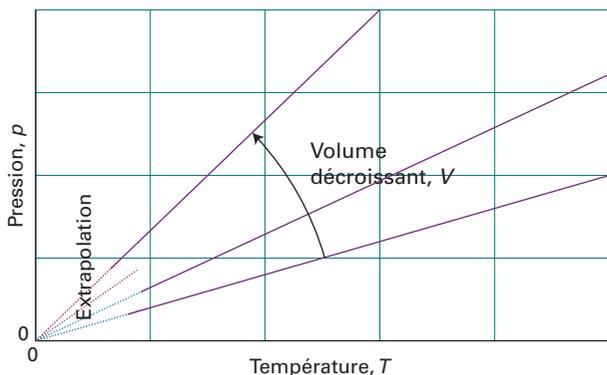


Figure 1A.5 La pression varie aussi linéairement avec la température à volume constant ; par extrapolation, elle tend vers zéro pour $T = 0$ ($-273,15\text{ }^\circ\text{C}$).

Les observations empiriques traduites par les équations 1A.3a-d peuvent être regroupées en une seule expression :

$$pV = \text{constante} \times nT$$

Cette expression est en accord avec la loi de Boyle-Mariotte ($pV = \text{constante}$) lorsque n et T sont constants, avec les deux formes de la loi de Charles ($p \propto T$, $V \propto T$) lorsque n et soit p ou V sont constants et avec le principe d'Avogadro ($V \propto n$) lorsque p et T sont constants. On a trouvé expérimentalement que la constante de proportionnalité est identique pour tous les gaz ; cette constante est désignée par R et appelée **constante des gaz**. Quant à l'expression finale,

$$pV = nRT \quad \text{Loi des gaz parfaits} \quad (1A.4)$$

elle est appelée **loi des gaz parfaits** (ou *équation d'état d'un gaz parfait*)⁴. C'est l'équation d'état approchée d'un gaz quelconque ; elle se vérifie d'autant mieux que la pression du gaz s'approche de zéro. Un gaz obéissant exactement à l'équation 1A.4, quelles que soient les conditions, est appelé **gaz parfait** (ou *gaz idéal*). Le comportement d'un **gaz réel** tend à se rapprocher de celui d'un gaz parfait lorsque la pression baisse, et il est exactement décrit par l'équation 1A.4 dans la limite où $p \rightarrow 0$. On peut déterminer la constante des gaz R d'un gaz en calculant $R = pV/nT$ lorsque la pression tend vers zéro (pour être sûr qu'il se comporte comme un gaz parfait).

Note de bonne pratique On parle quelquefois de *gaz idéal* au lieu de *gaz parfait*. (N.d.t. : Contrairement à l'anglais, où l'emploi du terme *ideal gas* est très courant, cette pratique est rare en français.) Le terme *gaz parfait* est préférable car, comme expliqué dans le sujet 5B, dans un mélange idéal de A et B, les interactions AA, BB et AC sont toutes égales mais pas nécessairement nulles. Dans un gaz parfait, non seulement les interactions sont les mêmes, mais en plus elles sont nulles.

La surface sur la figure 1A.6 représente la pression calculée par l'équation 1A.4 pour une quantité donnée d'un gaz parfait en fonction de son volume et de sa température thermodynamique ; elle décrit les seuls états possibles d'un gaz parfait : le gaz ne peut pas exister dans des états du système qui ne correspondent pas à des points de la surface dont les graphiques des figures 1A.2 et 1A.4 représentent des coupes (fig. 1A.7).

⁴ N.d.t. : En français, on utilise souvent le terme *équation des gaz parfaits*, mais *loi des gaz parfaits* est plus rigoureux. L'équation des gaz parfaits est l'expression de la loi. Dans cet ouvrage, les deux termes sont utilisés indifféremment

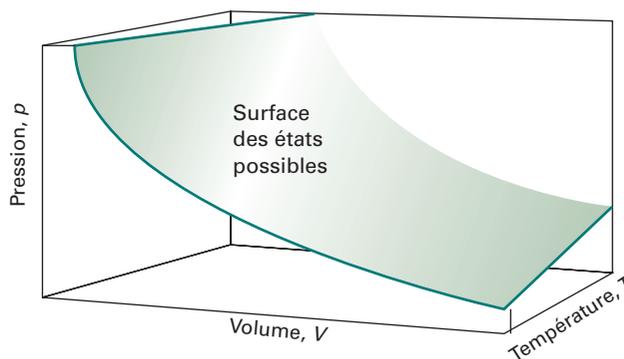


Figure 1A.6 Portion de surface p, V, T , pour une quantité donnée de gaz parfait. Les différents points de la surface représentent les seuls états susceptibles d'exister pour le système formé par ce gaz.

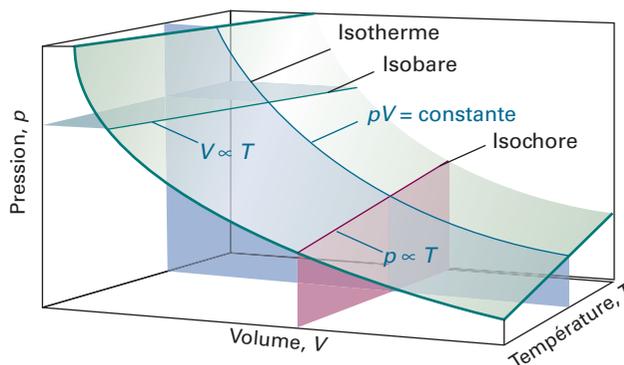


Figure 1A.7 Coupes de la surface représentée sur la figure 1A.6 donnant, à température constante, les isothermes de la figure 1A.2, à pression constante, les isobares de la figure 1A.4 et à volume constant, les isochores de la figure 1A.5.

Exemple 1A.1 Utilisation de la loi des gaz parfaits

Au cours d'un processus industriel donné, on chauffe du diazote à 500 K dans une enceinte de volume constant ; il entre dans le récipient à 100 atm et 300 K. Quelle serait la pression exercée à la température finale de 500 K s'il se comportait comme un gaz parfait ?

Raisonnement On s'attend à ce que la pression devienne plus forte en raison de l'augmentation de la température. L'équation des gaz parfaits sous la forme $pV/nT = R$ implique que, puisqu'il y a changement de conditions d'un ensemble de valeurs à un autre, et que pV/nT reste constant, les deux groupes de valeurs sont reliés par la *loi combinée des gaz*, soit :

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad \text{Loi combinée des gaz} \quad (1A.5)$$

Cette expression est facilement réarrangée pour pouvoir calculer la grandeur inconnue (ici p_2) à partir des grandeurs connues. Les données connues et inconnues sont présentées dans le tableau suivant :

	n	p	V	T
Initial	Identique	100 atm	Identique	300 K
Final	Identique	?	Identique	500 K

Solution En simplifiant par le volume (car $V_1 = V_2$) et par la quantité de matière (car $n_1 = n_2$) dans chaque membre de l'équation combinée des gaz, on obtient :

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

et, par réarrangement

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

En reportant les données, on trouve :

$$p_2 = \frac{500\text{K}}{300\text{K}} \times (100\text{ atm}) = 167\text{ atm}$$

Autocontrôle 1A.1 En prenant le même exemple, quelle serait la température si le même gaz exerçait une pression de 300 atm ?

Réponse : 900 K

La loi des gaz parfaits est de la plus grande importance en chimie physique, car on en déduit un grand nombre de relations utiles en thermodynamique. Elle est également d'une utilité pratique considérable pour calculer les propriétés d'un gaz dans diverses conditions. On obtient ainsi facilement le **volume molaire** d'un gaz parfait, par exemple, $V_m = V/n$, dans les conditions que l'on peut appeler **conditions ambiantes standards**⁵ de température et de pression, CASTP⁶ (SATP, pour *standard ambient temperature and pressure*), soit 298,15 K et 1 bar (exactement 10^5 Pa), en appliquant $V_m = RT/p$, et l'on trouve $24,789\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$. On utilisait il y a quelques années les **conditions normales de température et de pression**, CNTP (STP, pour *standard temperature and pressure*), soit 0 °C et 1 atm. Dans ces dernières conditions, le volume molaire d'un gaz parfait est de $22,414\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$.

On interprète la loi de Boyle-Mariotte à l'échelle moléculaire en considérant que, si un échantillon gazeux est comprimé à la moitié de son volume, deux fois plus d'entités moléculaires viennent frapper les parois pendant un laps de temps donné, et la force moyenne exercée sur les parois est doublée. De ce fait, quand le volume est réduit de moitié, la pression est multipliée par deux, ce qui fait que le produit $p \times V$ reste constant. La loi de Boyle-Mariotte s'applique à tous les gaz, quelle que soit leur nature (à condition que la pression reste faible), car à basse pression les molécules sont, en moyenne, tellement distantes les unes des autres qu'elles n'interagissent pas et se déplacent donc indépendamment. La loi de Charles s'explique, au niveau moléculaire, par le fait qu'une augmentation de la température d'un gaz accroît la vitesse moyenne des entités moléculaires. La fréquence des collisions avec les parois est plus grande et l'impact est plus violent ; la pression sur les parois est donc plus grande. Pour une explication quantitative de ces relations, voir le *sujet* 1B.

⁵ N.d.t. : Le pluriel « standards » pour le nom et l'adjectif « standard » figure dans les règles de rectification orthographique de l'Académie française en 1990. Le féminin n'est pas admis.

⁶ N.d.t. : Il n'y a semble-t-il pas de désignation unanimement admise pour nommer en français ces conditions particulières conventionnelles. On utilise aussi l'expression *conditions ambiantes de température et de pression*, CATP, mais celle-ci est ambiguë car elle n'indique pas qu'il s'agit d'une pression standard de 1 bar. L'appellation *conditions standards de température et de pression*, CSTP, est également ambiguë, car il n'existe pas de « température standard » à l'instar de la pression, mais des « conditions standard » dans un sens plus informel. L'expression *conditions ambiantes normales* semble devoir être évitée, car son sens est souvent vague, ne se reportant pas à des conditions précises.

(b) Mélanges gazeux

Dans l'étude des mélanges gazeux, on cherche souvent à connaître la contribution de chaque constituant gazeux à la pression totale de l'échantillon. Pour un gaz J dans un mélange (un gaz parfait ou non), on définit une **pression partielle** par l'équation suivante :

$$p_J = x_J p \quad \text{Pression partielle [définition]} \quad (1A.6)$$

où x_J est la **fraction molaire** du constituant J, la teneur en J, exprimée sous forme d'une proportion du nombre total de molécules, n , présentes dans l'échantillon ; c'est-à-dire :

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad n = n_A + n_B + \dots \quad \text{Fraction molaire [définition]} \quad (1A.7)$$

En l'absence de molécules J, $x_J = 0$; quand seules les molécules J sont présentes, $x_J = 1$. Il découle de la définition de x_J que, quelle que soit la composition du mélange, on a $x_A + x_B + \dots = 1$ et que donc la somme des pressions partielles est égale à la pression totale, soit :

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p \quad (1A.8)$$

Cette relation est vraie à la fois pour les gaz réels et pour les gaz parfaits.

Quand tous les gaz sont parfaits, la pression partielle définie par l'équation 1A.6 correspond aussi à la pression que ce gaz exercerait s'il occupait seul le récipient à la même température. On rejoint ainsi la définition initiale de la pression partielle dans la formulation d'origine de la **loi de Dalton** :

La pression exercée par un mélange gazeux est la somme des pressions que chacun des gaz exercerait s'il occupait seul le récipient.

Loi de Dalton

Cette loi n'est vraie que pour des mélanges de gaz parfaits, de sorte qu'elle ne peut pas être utilisée pour définir la pression partielle. La pression partielle est définie par l'équation 1A.6, qui, elle, est vraie pour tous les gaz.

Exemple 1A.2 Calcul des pressions partielles

La composition massique de l'air sec au niveau de la mer est approximativement la suivante : 75,5 % en N_2 , 23,2 % en O_2 et 1,3 % en Ar. Calculer la pression partielle de chaque constituant pour une pression totale de 1,20 atm.

Raisonnement Les pressions partielles sont définies par l'équation 1A.6. Pour utiliser cette équation, on calcule d'abord les fractions molaires des constituants en utilisant l'équation 1A.7 et le fait que la quantité de matière des entités moléculaires J de masse molaire M_J dans un échantillon de masse m_J est égale à $n_J = m_J/M_J$. Les fractions molaires étant indépendantes de la masse totale de l'échantillon, on peut choisir une masse de 100 g (ce qui facilite les conversions à partir des pourcentages massiques). De cette façon, la masse de N_2 présente est égale à 75,5 % de 100 g, soit 75,5 g.

Solution Les quantités de matière de chaque sorte de molécules présentes dans 100 g d'air sont les suivantes :

$$n(\text{N}_2) = \frac{75,5 \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{75,5}{28,02} \text{ mol} = 2,69 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{23,2 \text{ g}}{32,00 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{23,2}{32,00} \text{ mol} = 0,725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1,3 \text{ g}}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1,3}{39,95} \text{ mol} = 0,033 \text{ mol}$$

	N ₂	O ₂	Ar
Fraction molaire	0,780	0,210	0,0096
Pression partielle/atm:	0,936	0,252	0,012

Autocontrôle 1A.2 Quand on tient compte du dioxyde de carbone, les pourcentages massiques sont de 75,52 % (N₂), 23,15 % (O₂), 1,28 (Ar) et 0,046 % (CO₂). Calculer les pressions partielles pour une pression totale de 0,900 atm.

Réponse : 0,703 atm ; 0,189 atm ; 0,0084 atm ; 0,00027 atm

Le total est de 3,45 mol. Les fractions molaires sont obtenues en divisant ces quantités de matière par 3,45 mol, et les pressions partielles, en multipliant la pression totale (1,20 atm) par les fractions molaires, ce qui donne :

Liste des concepts clés

- 1. L'état physique d'un système constitué d'un échantillon d'une substance pure ou d'un mélange est défini par ses propriétés physiques.
- 2. Un équilibre mécanique est la condition d'égalité des pressions des deux côtés d'une paroi mobile.
- 3. Une équation d'état est une équation qui relie les variables qui définissent l'état physique d'un système.
- 4. Les lois de Boyle-Mariotte et de Charles sont des exemples de loi limite, une loi qui n'est rigoureusement vraie que dans des conditions limites, dans ce cas lorsque $p \rightarrow 0$.
- 5. Une isotherme est, sur un diagramme, une ligne qui correspond à une seule température.
- 6. Une isobare est, sur un diagramme, une ligne qui correspond à une seule pression.
- 7. Une isochoire est, sur un diagramme, une ligne qui correspond à un seul volume.
- 8. Un gaz parfait est un gaz obéissant exactement à la loi des gaz parfaits dans toutes les conditions.
- 9. La loi de Dalton stipule que la pression exercée par un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions que chacun des gaz exercerait s'il occupait seul le récipient.

Liste des équations clés

Propriété	Équation	Remarques	Numéro d'équation
Relation entre les échelles de température	$T/K = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$	273,15 est un nombre exact	1A.1
Équation des gaz parfaits	$pV = nRT$	Valable pour les gaz réels dans la limite à $p \rightarrow 0$	1A.4
Pression partielle	$p_j = x_j p$	Valable pour tous les gaz	1A.6
Fraction molaire	$x_j = n_j/n$ $n = n_A + n_B + \dots$	Définition	1A.7

SUJET 1 B Modèle cinétique des gaz

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

Ce sujet illustre une technique importante en science, la possibilité de sortir des informations quantitatives à partir d'un modèle qualitatif. Par ailleurs, on se sert du modèle cinétique des gaz dans l'étude des propriétés de transport (sujet 16A), dans celle des vitesses de réactions en phase gazeuse (sujet 18A) et de la catalyse (sujet 19C).

► Quelles sont les notions clés ?

Un gaz est constitué d'entités moléculaires d'une taille négligeable, perpétuellement en mouvement et, lors de leurs collisions, obéissant à la mécanique classique.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

Vous devez bien connaître la seconde loi du mouvement de Newton, qui dit que l'accélération d'un objet est proportionnelle à la force à laquelle il est soumis, ainsi que la loi de conservation de la quantité de mouvement (boîte à outils 3).

Dans la **théorie cinétique des gaz**, TCG, il est supposé que la seule contribution à l'énergie d'un gaz est celle de l'énergie cinétique des molécules. C'est l'un des modèles les plus remarquables – pour ne pas dire les plus beaux – de la chimie physique, car, à partir d'un très petit nombre d'hypothèses, on peut tirer des conclusions quantitatives très fructueuses.

1B.1 Le modèle

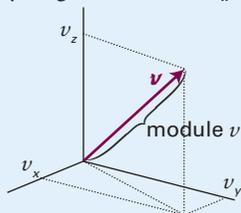
Le modèle cinétique des gaz repose sur trois postulats :

1. Le gaz est composé de molécules¹ de masse m , animées d'un mouvement aléatoire incessant.
2. La taille des molécules est négligeable, dans le sens où leur diamètre est beaucoup plus petit que la distance moyenne parcourue entre deux collisions ; elles sont dites *ponctuelles*.
3. Les molécules n'interagissent que par des collisions brèves et parfaitement élastiques.

¹ N.d.t. : Il est d'usage fréquent dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, que les termes « molécule » et « moléculaire » soient pris dans un sens général, non limité aux molécules polyatomiques. Nous préférons plus loin utiliser le terme UIPCA d'entité moléculaire (cf. note 1, p. 4).

Boîte à outils 3 Force et quantité de mouvement

La **vitesse** (instantanée), v , d'un objet est définie comme étant la dérivée par rapport au temps d'une distance parcourue. Le **vecteur vitesse**, \mathbf{v} , définit à la fois la direction du mouvement et la vitesse de déplacement, et des particules se déplaçant à la même vitesse, mais avec des directions différentes, ont des vecteurs vitesse différents. Comme le montre le croquis 1, le vecteur vitesse peut être représenté par une flèche dans la direction du mouvement. Sa longueur (la norme ou module) exprime la vitesse instantanée, v , et ses composantes sur les trois axes perpendiculaires d'un repère cartésien sont désignées par v_x , v_y et v_z . Ces composantes ont un signe : $v_x = +5 \text{ m s}^{-1}$, par exemple, indique que l'objet se déplace dans la direction positive des x , alors que $v_x = -5 \text{ m s}^{-1}$ indique qu'il se déplace dans la direction opposée. Le module du vecteur est relié aux composantes par le théorème de Pythagore, soit $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.



Croquis 1

Les concepts de la mécanique classique sont communément exprimés en faisant appel à la **quantité de mouvement**¹, définie par l'équation

¹ N.d.t. : Souvent appelée *moment linéaire* par calque impropre de l'anglais (*linear momentum*, cf. livre vert, p. 14 ; voir aussi la préface des auteurs de la traduction française, p. iv du livre vert, où ce point est évoqué).

$$p = mv$$

quantité de mouvement
[définition]

Le vecteur quantité de mouvement reflète le vecteur vitesse dans la mesure où tous deux ont une même direction, et des objets de même masse mais se déplaçant à la même vitesse dans des directions différentes ont des quantités de mouvement différentes.

Le vecteur **accélération**, \mathbf{a} , est la dérivée du vecteur vitesse. Un objet accélère si sa vitesse augmente. Il peut aussi accélérer si le module de sa vitesse demeure inchangé mais si la direction du mouvement change. D'après la **seconde loi du mouvement de Newton**, l'accélération d'un objet de masse m est proportionnelle à la force, \mathbf{F} , agissant sur cet objet, soit :

$$F = ma$$

force

Puisque $m\mathbf{v}$ est la quantité de mouvement et que \mathbf{a} est la dérivée du vecteur vitesse, $m\mathbf{a}$ est la dérivée du vecteur quantité de mouvement par rapport au temps (sa vitesse de variation). De ce fait, une alternative pour énoncer la seconde loi du mouvement de Newton est de dire que la force est égale à la dérivée de la quantité de mouvement (c'est-à-dire sa vitesse de variation). La loi de Newton indique que l'accélération se fait dans la même direction qu'agit la force. Si, pour un système isolé, aucune force n'intervient, il n'y a pas d'accélération. Cette conclusion amène à la **loi de conservation de la quantité de mouvement** : la quantité de mouvement d'un objet est constante si aucune force n'agit sur l'objet.

Une **collision élastique** est une collision dans laquelle l'énergie translationnelle totale des molécules est conservée.

(a) Pression et vitesses moléculaires

À partir de ces très minces hypothèses, il est possible d'obtenir une expression reliant la pression et le volume d'un gaz.

Approche formelle 1B.1 Pression d'un gaz d'après le modèle cinétique

Considérer la *figure 1B.1* et suivre les étapes suivantes.

Étape 1 Mettre en place le calcul de la variation de quantité de mouvement.

Quand une particule de masse m , qui se déplace avec une composante v_x du vecteur vitesse parallèle à l'axe x , frappe le mur sur la droite et rebondit, sa quantité de mouvement mv_x devient égale à $-mv_x$ après le choc (car elle se déplace maintenant dans la direction opposée). La composante de la quantité de mouvement varie donc de $2mv_x$ lors de chaque choc (les composantes selon les axes y et z restant en revanche inchangées). Un grand nombre de molécules heurtent la paroi pendant un laps de temps Δt , et la variation totale de quantité de mouvement est égale au produit de la quantité de mouvement, $2mv_x$, pour chaque entité moléculaire par le nombre de celles qui atteignent la paroi dans ce laps de temps avec cette vitesse.

Étape 2 Calculer la variation de quantité de mouvement.

Étant donné qu'une molécule animée d'une vitesse de composante v_x parcourt une distance $v_x \Delta t$ le long de l'axe x pendant un temps Δt , toutes les molécules se trouvant à moins d'une distance $v_x \Delta t$ de la paroi vont la heurter si elles s'y dirigent (*figure 1B.2*). Par conséquent, si l'aire de la paroi est notée A , toutes les particules se trouvant dans un volume $A \times v_x \Delta t$ vont atteindre la paroi (si c'est leur direction). Le nombre volumique² (la concentration en nombre) de particules étant égale à nN_A/V , où n est le nombre total de molécules dans le volume V et N_A la constante d'Avogadro, le nombre de particules dans le volume $Av_x \Delta t$ est donné par $(nN_A/V) \times Av_x \Delta t$.

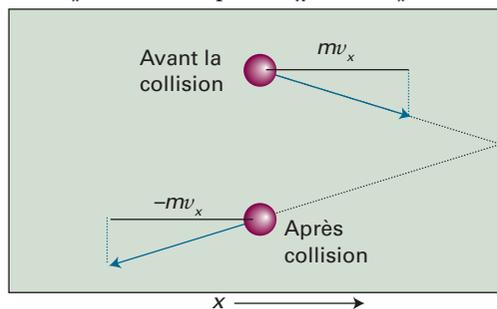


Figure 1B.1 La pression d'un gaz est due aux chocs de ses molécules sur les parois. Lors du choc élastique d'une molécule sur un mur perpendiculaire à l'axe des x , la composante x de la vitesse est inversée, mais les composantes y et z restent inchangées.

² N.d.t. : Nous appelons de préférence *nombre volumique* ce qui est le plus souvent appelé *densité numérique* ou *concentration en nombre* par calque de l'anglais. Cette option est fidèle au mode de formation du nom de telles grandeurs dans la *brochure sur le SI* et dans le *livre vert*.

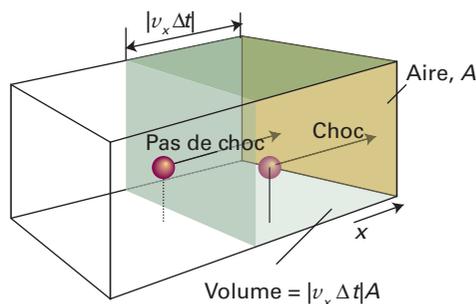


Figure 1B.2 Une molécule atteindra la paroi de droite dans un laps de temps Δt si elle se trouve à une distance inférieure à $v_x \Delta t$ de la paroi et si elle se dirige vers la droite.

En moyenne, à tout instant, la moitié des particules se dirigent vers la droite et l'autre moitié vers la gauche. Le nombre moyen de collisions avec la paroi pendant le temps Δt est par conséquent égal à $\frac{1}{2}nN_A Av_x \Delta t/V$. Pendant ce temps Δt , la variation de quantité de mouvement est égale au produit de ce nombre par $2mv_x$, soit :

$$\begin{aligned} \text{variation de la quantité de mouvement} &= \frac{nN_A Av_x \Delta t}{2V} \times 2mv_x \\ &= \frac{\overbrace{nmN_A}^M Av_x \Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2 \Delta t}{V} \end{aligned}$$

Étape 3 Calculer la force.

La vitesse de variation de la quantité de mouvement, c'est-à-dire le rapport de la variation de quantité de mouvement divisée par le laps de temps Δt pendant lequel il se produit, s'écrit :

$$\text{Vitesse de variation de la quantité de mouvement} = \frac{nMAv_x^2}{V}$$

Cette vitesse de variation de la quantité de mouvement est égale à la force (d'après la seconde loi du mouvement de Newton).

Étape 4 Calcul de la pression.

La pression est égale à cette force ($nMAv_x^2/V$) divisée par l'aire A sur laquelle elle agit. Les aires s'éliminent, ce qui donne :

$$\text{Pression} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

Toutes les molécules ne se déplaçant pas avec le même vecteur vitesse, la pression observée, p , est la moyenne (notée $\langle \dots \rangle$) de celles que l'on vient de calculer, soit :

$$p = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

Les valeurs moyennes de v_x^2 , v_y^2 , et v_z^2 sont toutes trois identiques et, puisque $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, on déduit que $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$.

À ce stade, il est utile de définir la vitesse quadratique moyenne, v_q , c'est-à-dire la racine carrée de la moyenne des carrés des vitesses, v , des molécules, soit :

$$v_q = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad \text{Vitesse quadratique moyenne [définition]} \quad (1B.1)$$

La moyenne des carrés des vitesses qui intervient dans l'expression de la pression peut alors être écrite $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} v_q^2$ ce qui donne

$$pV = \frac{1}{3} nMv_q^2 \quad (1B.2)$$

Relation entre la pression et le volume [TCG]

Cette équation est l'un des résultats clés de la théorie cinétique des gaz. On voit que la vitesse quadratique moyenne des molécules ne dépend que de la température, et, à température constante, on retrouve la loi de Boyle-Mariotte, soit :

$$pV = \text{constante}$$

Il nous faudra maintenant montrer que le membre de droite de l'équation 1B.2 est égal à nRT .

(b) Loi de distribution de Maxwell des vitesses

Dans un gaz, les molécules individuelles se situent dans une large gamme de vitesse et les collisions redistribuent continuellement les vitesses entre elles. Avant une collision, une molécule donnée peut se déplacer rapidement, et, après la collision, avoir été vivement accélérée et avoir atteint une vitesse très forte ou bien avoir été ralentie et prête à être accélérée par la collision suivante. Pour calculer la vitesse quadratique moyenne, il est nécessaire de connaître à chaque instant la proportion de molécules ayant une vitesse donnée. La proportion de molécules animées de vitesses comprises entre v et $v + dv$ est proportionnelle à la largeur du domaine ; elle s'écrit $f(v)dv$, expression dans laquelle la fonction $f(v)$ est appelée **fonction de distribution des vitesses**. On peut trouver une expression de cette distribution en considérant que l'énergie des molécules est totalement cinétique et en utilisant la loi de distribution de Boltzmann pour décrire la répartition de cette énergie entre les molécules.

Approche formelle 1B.2 Calculer la distribution des vitesses

Le point de départ est la loi de distribution de Boltzmann (voir les *propos préliminaires* du texte).

Étape 1 Écrire une expression de la distribution de l'énergie cinétique.

La loi de distribution de Boltzmann implique que la proportion des molécules ayant des composantes v_x , v_y et v_z du vecteur vitesse v est proportionnelle à une fonction exponentielle de leur énergie cinétique, $f(v) = K e^{-\epsilon/kT}$, où K est une constante de proportionnalité. L'énergie cinétique s'écrit :

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

Par conséquent, on peut utiliser la relation $a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$ pour écrire :

$$f(v) = K e^{-(m v_x^2 + m v_y^2 + m v_z^2)/2kT} = K e^{-m v_x^2/2kT} e^{-m v_y^2/2kT} e^{-m v_z^2/2kT}$$

La distribution peut être factorisée en trois termes sous la forme $f(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$ et $K = K_x K_y K_z$, avec

$$f(v_x) = K_x e^{-m v_x^2/2kT}$$

et de même pour les deux autres directions.

Étape 2 Déterminer les constantes K_x , K_y et K_z .

Pour obtenir la constante K , on note que toute molécule doit avoir une vitesse définie dans tout le domaine $-\infty < v_x < \infty$ de variation, de sorte que l'intégration sur tout le domaine des valeurs possible de v_x doit donner une probabilité totale de 1, soit :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

(Cf. *boîte à outils* 4 pour les principes de l'intégration.) Le remplacement de $f(v_x)$, par son expression donne l'équation

$$1 = K_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m v_x^2/2kT} dv_x = K_x \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

d'où l'on sort $K_x = (m/2\pi kT)^{1/2}$ et

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2/2kT} \quad (1B.3)$$

Les expressions de K_y et K_z sont analogues.

Étape 3 Écrire une équation préliminaire de

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

La probabilité qu'une molécule ait un vecteur vitesse dans les domaines de v_x à $v_x + dv_x$, de v_y à $v_y + dv_y$ et de v_z à $v_z + dv_z$ s'écrit :

$$\begin{aligned} f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \overbrace{e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT}}^{e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT}} \\ &\times dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

où $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Étape 4 Calculer la probabilité qu'une molécule ait une vitesse dans le domaine $v + dv$.

Pour calculer la probabilité $f(v)dv$ pour qu'une molécule ait une vitesse comprise entre v et $v + dv$, quelle que soit sa direction, on doit considérer que les trois composantes de la vitesse définissent les trois coordonnées d'un espace vectoriel des vitesses, celui-ci possédant les mêmes propriétés que l'espace orthonormé habituel bien que les coordonnées soient notées (v_x, v_y, v_z) au lieu de (x, y, z) . De même que le volume dans l'espace habituel est égal à $dx dy dz$, l'élément de volume dans l'espace des vitesses s'écrit $dv_x dv_y dv_z$. La somme de tous les éléments de volume dans l'espace cartésien habituel se situant à une distance r du centre est égale au volume d'une couche de rayon r et d'épaisseur dr .

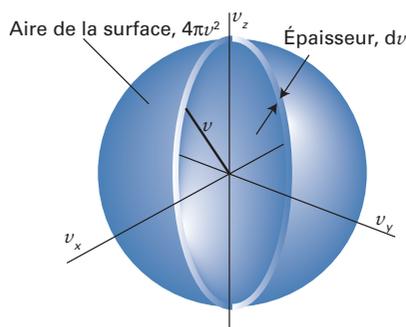


Figure 1B.3 Pour calculer la probabilité qu'une molécule ait une vitesse comprise entre v et $v + dv$, on calcule la probabilité totale pour que la molécule ait une vitesse située en un point quelconque d'une pellicule de rayon $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ et d'épaisseur dv .

Ce volume est le produit de son aire superficielle, $4\pi v^2$, et de son épaisseur dv . De même, le volume analogue dans l'espace des vitesses est égal au volume d'une couche de rayon v et d'épaisseur dv , c'est-à-dire $4\pi v^2 dv$ (fig. 1B.3). Maintenant, puisque $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$, le terme en bleu dans la dernière équation, ne dépend que de v^2 et possède partout une même valeur dans une couche de rayon v , la probabilité totale des molécules d'avoir une vitesse dans le domaine de v à $v + dv$ est le produit du terme en bleu et du volume de la couche de rayon v et d'épaisseur dv . Si cette probabilité est écrite $f(v)dv$, on obtient :

$$f(v)dv = 4\pi v^2 dv \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

et, après un réarrangement mineur, $f(v)$ lui-même s'écrit :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

et, puisque $R = N_A k$, $m/k = mN_A/R = M/R$, il s'ensuit que

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \quad (1B.4)$$

loi de distribution de Maxwell [TCG]

La fonction $f(v)$ est dénommée **fonction de distribution des vitesses de Maxwell** (ou *fonction de distribution maxwellienne*). Notons que, comme toutes les fonctions de distribution, $f(v)$ n'a un sens physique que si on la multiplie par le domaine de vitesse auquel on s'intéresse.

Tableau 1B.1 La constante (molaire) des gaz, exprimée en diverses unités*

R	
8,314 47	J K ⁻¹ mol ⁻¹
8,205 74 × 10 ⁻²	dm ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314 47 × 10 ⁻²	dm ³ bar K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314 47	Pa m ³ K ⁻¹ mol ⁻¹
62,364	dm ³ Torr K ⁻¹ mol ⁻¹
1,987 21	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

* La constante des gaz est maintenant définie par la relation $R = N_A k$, où N_A désigne la constante d'Avogadro et k la constante de Boltzmann.

Boîte à outils 4 Intégration

L'intégration se rapporte à l'aire sous une courbe. L'**intégrale** de la fonction $f(x)$, qui est désignée par $\int f(x)dx$ (le symbole \int est une sorte de S étiré désignant une somme) entre deux limites $x = a$ et $x = b$ est définie en imaginant l'axe x divisé en petits éléments de largeur δx et en calculant la somme suivante :

$$\int_a^b f(x)dx = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \sum_i f(x_i)\delta x$$

Intégration [définition]

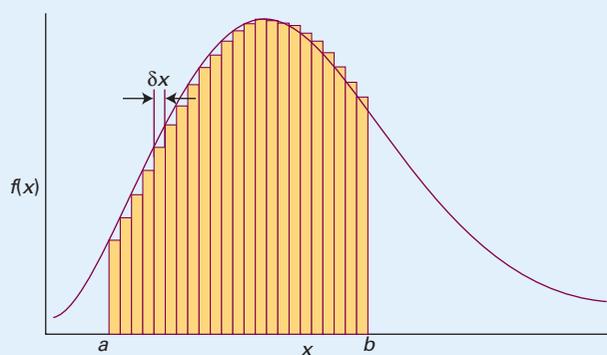
Comme on peut le voir sur le *croquis 1*, l'intégrale est égale à l'aire sous la courbe entre les limites a et b . La fonction à intégrer est appelée **intégrande**, et c'est un fait étonnant en mathématiques que l'intégrale d'une fonction soit l'inverse de la différentielle de cette fonction dans le sens que, si nous différencions f et qu'ensuite nous intégrons la fonction obtenue, nous obtenons la fonction f de départ (à une constante près).

La fonction dans l'équation précédente avec des limites spécifiées est appelée **intégrale définie**. Si, en revanche, cette fonction est écrite sans indiquer de limites, nous avons une **intégrale indéfinie**¹. Si le résultat d'un processus d'intégration est une intégrale indéfinie $g(x) + C$, où C est une constante, on utilise la procédure suivante pour calculer l'intégrale définie correspondante :

$$I = \int_a^b f(x)dx = \{g(x) + C\} \Big|_a^b = \{g(b) + C\} - \{g(a) + C\} = g(b) - g(a)$$

Intégrale définie

On notera que la constante d'intégration a ici disparu. Les intégrales définies et indéfinies rencontrées dans cet ouvrage sont répertoriées dans section *Intégrales communes* des annexes. Elles peuvent aussi être calculées en utilisant un logiciel de mathématiques.



Croquis 1

¹ N.d.t. : c'est-à-dire sa primitive si $f(x)$ est une fonction continue.

Les principales caractéristiques de la loi de distribution des vitesses de Maxwell, partiellement illustrées sur la *figure 1B.4*, sont les suivantes :

- L'équation 1B.4 comporte une fonction exponentielle décroissante (plus précisément une fonction gaussienne). Sa présence implique que la proportion des molécules de très grande vitesse est très faible puisque le terme e^{-x^2} devient très petit quand x est grand.
- Quand la masse molaire, M , est élevée, le facteur $M/2RT$ multiplicateur de v^2 est grand dans l'exposant, si bien que le facteur exponentiel tend rapidement vers zéro. Il est donc très improbable de trouver des molécules lourdes ayant des vitesses élevées.
- L'inverse est vrai quand la température, T , est haute. Le facteur $M/2RT$ de l'exposant devient petit, si bien que le facteur exponentiel tend relativement lentement vers zéro quand v augmente. Autrement dit, on peut s'attendre à avoir une plus grande proportion de molécules de vitesse élevée quand la température est haute que quand elle est basse.
- Un facteur v^2 (le terme devant e) multiplie l'exponentielle. Il tend vers zéro lorsque v tend vers zéro, si bien que la proportion de molécules ayant une vitesse très faible est aussi très faible quelle que soit leur masse.
- Les facteurs restants (le terme entre parenthèses de l'équation 1B.4 et la constante 4π) permettent simplement d'obtenir une somme égale à 1 lorsqu'on additionne toutes les fractions relatives de molécules ayant une vitesse comprise entre 0 et l'infini.

Interprétation physique

(c) Valeurs moyennes

Une fois que l'on dispose de la fonction de distribution de Maxwell, on peut calculer la valeur moyenne de n'importe quelle puissance de la vitesse, cela en calculant l'intégrale appropriée. Par exemple, pour calculer la proportion (fraction relative), F ,

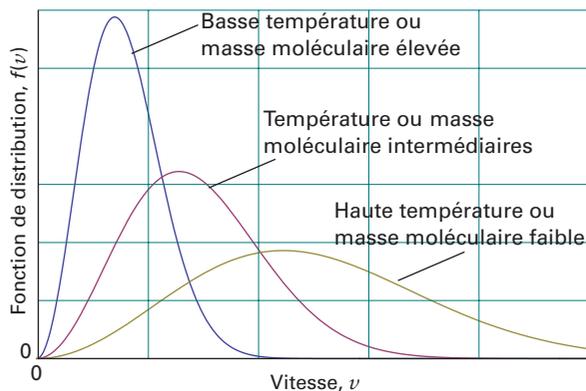


Figure 1B.4 Distribution des vitesses moléculaires en fonction de la température et de la masse molaire. Notons que la vitesse la plus probable (correspondant au pic) augmente quand la température augmente ou que la masse molaire diminue. Simultanément, la courbe s'étale.

d'entités moléculaires dans la gamme des vitesses allant de v_1 à v_2 , on calcule l'intégrale définie :

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (1B.5)$$

Cette intégrale correspond à l'aire sous la courbe de f en fonction de v et, sauf cas particulier, celle-ci peut être calculée numériquement à l'aide d'un logiciel de mathématiques (*fig. 1B.5*). Pour obtenir la valeur moyenne de v^n on utilise l'équation suivante :

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv \quad (1B.6)$$

En particulier, l'intégration pour $n = 2$ conduit à la moyenne des carrés des vitesses, $\langle v^2 \rangle$, des molécules à une température T , soit :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \quad \text{moyenne des carrés des vitesses [TCG]} \quad (1B.7)$$

Il s'ensuit que la vitesse quadratique moyenne des molécules du gaz s'écrit :

$$v_q = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad \text{vitesse quadratique moyenne [TCG]} \quad (1B.8)$$

On peut conclure que la vitesse quadratique moyenne des molécules d'un gaz est proportionnelle à la racine carrée de la température et inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire. Autrement dit, plus la température est élevée, plus grande est la vitesse quadratique moyenne des molécules, et, à une température donnée, des molécules lourdes se déplacent plus lentement que des molécules légères.

La conclusion importante que l'on peut tirer est que, si l'on remplace v_q dans l'équation 1B.2 par son expression de l'équation 1B.8, on obtient $pV = nRT$, l'équation d'état des gaz parfaits. Cette conclusion confirme que le modèle cinétique des gaz peut être considéré comme un bon modèle des gaz parfaits.

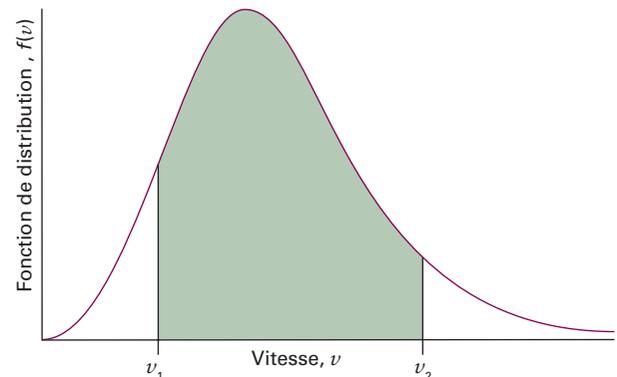


Figure 1B.5 Pour calculer la probabilité pour qu'une molécule ait une vitesse comprise entre v_1 et v_2 , on intègre la fonction de distribution entre ces deux limites ; l'intégrale est égale à l'aire de la courbe entre les limites, comme cela est représenté par la zone ombrée.

Exemple 1B.1 Calcul de la vitesse moyenne des molécules dans un gaz

Calculer la vitesse quadratique moyenne, v_q , et la vitesse moyenne, v_{moy} , des molécules N_2 dans l'air à 25 °C.

Raisonnement La vitesse quadratique moyenne v_q est calculée à l'aide de l'équation 1B.8 avec $M = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$ (c'est-à-dire $0,02802 \text{ kg mol}^{-1}$) à $T = 298 \text{ K}$ et la vitesse moyenne v_{moy} en calculant l'intégrale

$$v_{\text{moy}} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

avec $f(v)$ donnée par l'équation 1B.3. Utiliser un logiciel de mathématiques ou les intégrales répertoriées dans la section *Intégrales communes* des annexes et noter que $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$.

Solution La vitesse quadratique moyenne est obtenue comme suit :

$$v_q = \left\{ \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{0,02802 \text{ kg mol}^{-1}} \right\}^{1/2} = 515 \text{ m s}^{-1}$$

L'équation requise pour le calcul de v_{moy} s'écrit :

$$\begin{aligned} v_{\text{moy}} &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

En reportant les données, on obtient :

$$v_{\text{moy}} = \left(\frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{\pi \times (0,02802 \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = 475 \text{ m s}^{-1}$$

Autocontrôle 1B.1 Confirmer que l'équation 1B.7 découle de l'équation 1B.6.

Comme on l'a vu dans l'exemple 1B.1, on peut utiliser la loi de distribution de Maxwell pour calculer la **vitesse moyenne**, v_{moy} , des molécules dans un gaz, soit :

$$v_{\text{moy}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} v_q \quad \text{Vitesse moyenne [TCG]} \quad (1B.9)$$

On peut aussi obtenir la **vitesse la plus probable**, v_{pp} , en localisant le maximum de la fonction de distribution $f(v)$, cela en dérivant $f(v)$ par rapport à v et en cherchant la valeur de v pour laquelle la dérivée est nulle (autre que $v = 0$ et $v = \infty$) ; cf. *problème 1B.11*). Soit :

$$v_{\text{pp}} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} v_q \quad \text{Vitesse la plus probable [TCG]} \quad (1B.10)$$

La figure 1B.6 permet de résumer ces résultats.

La **vitesse relative moyenne**, v_{rel} , c'est-à-dire la vitesse moyenne à laquelle une molécule s'approche d'une autre de même nature, peut aussi être calculée à partir de la loi de distribution, soit :

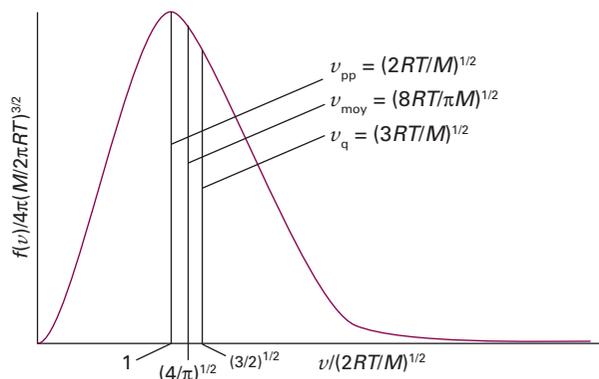


Figure 1B.6 Résumé des conclusions que l'on peut tirer quant à la fonction de distribution des vitesses de Maxwell pour les molécules de masse molaire M à la température T . v_{pp} désigne la vitesse la plus probable, v_{moy} la vitesse moyenne et v_q la vitesse quadratique moyenne.

$$v_{\text{rel}} = 2^{1/2} v_{\text{moy}} \quad \text{vitesse relative moyenne [TCG, molécules identiques]} \quad (1B.11a)$$

Ce résultat est beaucoup plus ardu à démontrer, mais le schéma de la figure 1B.7 devrait vous permettre de voir qu'il est plausible. On peut aussi généraliser le dernier résultat à la vitesse relative moyenne de deux entités moléculaires dissemblables de masses m_A et m_B . On obtient :

$$v_{\text{rel}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{vitesse relative moyenne [gaz parfait]} \quad (1B.11b)$$

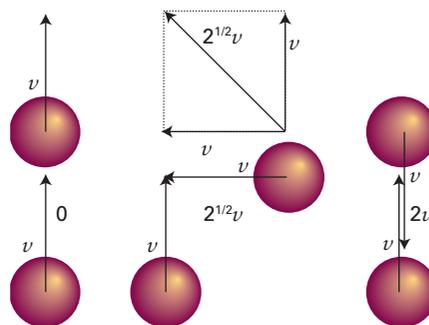


Figure 1B.7 Présentation simplifiée du raisonnement montrant que la moyenne des vitesses relatives des molécules dans un gaz est reliée à leur vitesse moyenne. Quand les molécules se déplacent dans la même direction, leur vitesse relative moyenne est nulle ; quand les molécules s'approchent pour donner un choc frontal, elle est égale à $2v$; quand elles s'approchent latéralement, la vitesse moyenne est égale à $2^{1/2}v$. Ce dernier mode de mouvements relatifs est le plus représentatif de l'ensemble, si bien que l'on peut s'attendre à ce que la vitesse moyenne d'approche soit voisine de $2^{1/2}v$. Cette expression est confirmée par un calcul plus poussé.

Brève illustration 1B.1

Nous avons déjà vu (dans l'exemple 1B.1) que la vitesse moyenne des molécules N_2 à 25 °C est de 475 m s^{-1} . Il découle de l'équation 1B.11a que la vitesse relative moyenne est égale à :

$$v_{\text{rel}} = 2^{1/2} \times (475 \text{ m s}^{-1}) = 671 \text{ m s}^{-1}$$

1B.2 Collisions

Le modèle cinétique permet une représentation plus quantitative d'un gaz parfait, jusqu'à obtenir une expression pouvant être confrontée à l'expérience, au-delà de l'image qualitative d'un gaz formé d'un ensemble d'entités moléculaires animées d'un mouvement incessant et entrant en collision les unes avec les autres. En particulier, il nous permet de calculer la fréquence à laquelle des collisions se produisent, ainsi que la distance moyenne que les molécules parcourent entre deux collisions.

(a) Fréquence de collision

Bien que, dans le modèle cinétique des gaz, on suppose que les molécules sont ponctuelles, on compte une « touche » chaque fois que les centres de deux molécules s'approchent à moins d'une distance d l'une de l'autre, ce paramètre d , le **diamètre de collision**, étant de l'ordre de grandeur du diamètre réel des molécules (pour les sphères dures impénétrables, d est exactement égal au diamètre). Ce modèle cinétique peut être utilisé pour connaître la **fréquence de collision**, z , le nombre de collisions que subit une molécule dans un laps de temps donné, divisé par la durée de cet intervalle.

Approche formelle 1B.3 Utiliser le modèle cinétique des gaz pour calculer la fréquence de collision

Supposons que les positions de toutes les molécules, sauf une, soient figées et considérons ce qui se passe quand une molécule mobile traverse le gaz avec une vitesse relative moyenne v_{rel} pendant un laps de temps Δt . Pendant ce laps de temps, elle balaye un *tube de collision* de section $\sigma = \pi d^2$ et de longueur $v_{\text{rel}} \Delta t$ et donc un volume $\sigma v_{\text{rel}} \Delta t$ (fig. 1B.8). Le nombre de molécules stationnaires ayant leur centre à l'intérieur du tube de collision est

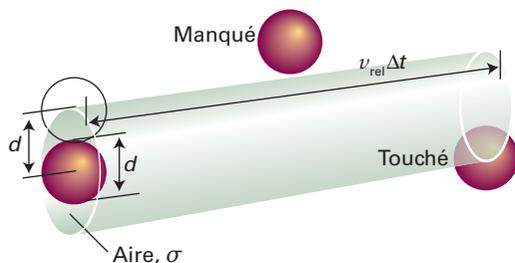


Figure 1B.8 Les bases du calcul de la fréquence de collision dans la théorie cinétique des gaz.

Tableau 1B.2 Sections efficaces de collision*

	σ/nm^2
C_6H_6	0,88
CO_2	0,52
He	0,21
N_2	0,45

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section Données des annexes.

donné par le volume du tube multiplié par le nombre volumique des molécules, $\mathcal{N} = N/V$; il est égal à $\mathcal{N}\sigma v_{\text{rel}} \Delta t$. La fréquence de collision est égale à ce nombre divisé par Δt . On a donc :

$$z = \sigma v_{\text{rel}} \mathcal{N} \quad (1B.12a)$$

Fréquence de collision [TCG]

Le paramètre σ est appelé *section efficace de collision* des entités moléculaires. Quelques valeurs typiques sont répertoriées dans le tableau 1B.2.

On obtient une expression de la fréquence de collision en fonction de la pression du gaz en utilisant l'équation des gaz parfaits et $R = N_A/k$ pour écrire le nombre volumique en fonction de la pression, soit :

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A}{nRT/p} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}$$

Donc :

$$z = \frac{\sigma v_{\text{rel}} p}{kT} \quad (1B.12b)$$

Fréquence de collision [TCG]

L'équation 1B.12a montre qu'à volume constant la fréquence de collision augmente avec la température, cela en raison de la vitesse plus élevée des molécules. De son côté, l'équation 1B.12b indique qu'à température constante la fréquence des collisions est proportionnelle à la pression. Une telle proportionnalité était attendue car, plus la pression est forte, plus est grand le nombre volumique des molécules dans l'échantillon et plus est élevée la fréquence à laquelle elles se rencontrent les unes les autres, même si leur vitesse moyenne reste inchangée.

Brève illustration 1B.2

Pour une molécule N_2 dans un échantillon à 1,00 atm (101 kPa) et 25 °C, on sait d'après la brève illustration 1B.1, que $v_{\text{rel}} = 671 \text{ m s}^{-1}$. D'après l'équation 1B.12b, et en prenant $\sigma = 0,45 \text{ nm}^2$ (correspondant à $0,45 \times 10^{-18} \text{ m}^2$), on trouve que, d'après le tableau 1B.2,

$$z = \frac{(0,45 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (671 \text{ m s}^{-1}) \times (1,01 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = 7,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

si bien qu'une molécule donnée entre en collision avec une autre 7×10^9 fois par seconde. L'échelle de temps des événements dans les gaz commence à apparaître nettement.

(b) Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen**, λ (lambda), est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. Si une molécule entre en collision avec une fréquence z , il se passe un temps $1/z$ entre deux collisions pendant lequel elle parcourt donc une distance $(1/z)v_{\text{rel}}$. Il s'ensuit que libre parcours moyen s'écrit :

$$\lambda = \frac{v_{\text{rel}}}{z} \quad \text{Libre parcours moyen [TCG]} \quad (1\text{B.13})$$

En reportant l'expression de z dans l'équation 1B.12b, on obtient :

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} \quad \text{Libre parcours moyen [gaz parfait]} \quad (1\text{B.14})$$

Le fait de doubler la pression réduit donc de moitié le libre parcours moyen.

Brève illustration 1B.3

Dans la *brève illustration* 1B.1, nous avons obtenu que $v_{\text{rel}} = 671 \text{ m s}^{-1}$ pour les molécules N_2 à 25°C et, dans la *brève illustration* 1B.2, que $z = 7,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ quand la pression est 1 atm. Dans ces

conditions, le libre parcours moyen de molécules N_2 se calcule comme suit :

$$\lambda = \frac{671 \text{ m s}^{-1}}{7,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 9,1 \times 10^{-8} \text{ m}$$

ou 91 nm, soit environ 10^3 diamètres moléculaires.

Bien que la température figure dans l'équation 1B.14, dans un échantillon à volume constant, la pression est proportionnelle à T , si bien que T/p reste constant quand la température augmente. Aussi, le libre parcours moyen est-il indépendant de la température dans un échantillon gazeux contenu dans un récipient de volume fixe. Dans un récipient de volume constant, la distance parcourue par une molécule entre deux collisions est déterminée par le nombre de molécules présentes dans le volume donné, non par la vitesse à laquelle elles se déplacent.

En résumé, un gaz (N_2 ou O_2 , par exemple) à 25°C et 1 atm peut être considéré comme un ensemble de molécules circulant à la vitesse moyenne d'environ 500 m s^{-1} . Chaque molécule entre en collision en moins de 1 ns et parcourt entre deux collisions une distance environ 10^3 fois égale à son diamètre.

Liste des concepts clés

- 1. La **théorie cinétique des gaz** est une approche dans laquelle on considère que seule l'énergie cinétique des molécules contribue à l'énergie.
- 2. La **théorie cinétique** des gaz conduit notamment à des expressions importantes donnant la pression et la vitesse quadratique moyenne des molécules.
- 3. La **fonction de distribution de Maxwell** donne la proportion des molécules dont la vitesse se situe dans un domaine donné.
- 4. La **fréquence de collision** est le nombre moyen de collisions que subit une molécule dans un laps de temps donné, divisé par la durée de cet intervalle.
- 5. Le **libre parcours moyen** est la distance moyenne parcourue par une molécule quelconque entre deux collisions.

Liste des équations clés

Propriété	Équation	Remarques	Numéro d'équation
Pression d'un gaz parfait d'après le modèle cinétique	$pV = \frac{1}{3}nMv_q^2$	Théorie cinétique des gaz pour un gaz parfait	1B.2
Loi de distribution des vitesses de Maxwell	$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2 e^{-Mv^2/2RT}$		1B.4
Vitesse quadratique moyenne	$v_q = (3RT/M)^{1/2}$		1B.8
Vitesse moyenne	$v_{\text{moy}} = (8RT/\pi M)^{1/2}$		1B.9
Vitesse la plus probable	$v_{\text{pp}} = (2RT/M)^{1/2}$		1B.10
Vitesse relative moyenne	$v_{\text{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$		1B.11b
Fréquence de collision	$z = \sigma v_{\text{rel}} p / kT, \sigma = \pi d^2$		1B.12b
Libre parcours moyen	$\lambda = v_{\text{rel}} / z$		1B.13

SUJET 1C Gaz réels

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

Les propriétés des gaz réels diffèrent des gaz parfaits et il est important d'examiner leurs propriétés. De plus, les écarts par rapport aux gaz parfaits donnent un aperçu sur la nature des interactions entre entités moléculaires.

► Quelles sont les notions clés ?

Les attractions et répulsions entre entités moléculaires permettent d'expliquer la forme des isothermes des gaz et leur comportement critique.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

On se base pour ce *sujet* sur ce qui a été développé dans le *sujet* 1A concernant les gaz parfaits. La technique mathématique principale utilisée est la différenciation pour identifier le point d'inflexion d'une courbe (*boîte à outils* 5).

Les gaz réels n'obéissent pas exactement à la loi des gaz parfaits, sauf dans les conditions limites où $p \rightarrow 0$. Les écarts sont particulièrement forts à haute pression et à basse température, notamment lorsqu'un gaz est sur le point de se condenser en un liquide.

1C.1 Écarts au comportement de gaz parfait

Les gaz réels présentent des écarts à la loi des gaz parfaits en raison des interactions moléculaires. Un point à garder en mémoire est que les forces de répulsion entre entités moléculaires facilitent l'expansion et les forces d'attraction facilitent la compression.

Les forces de répulsion ne sont importantes que quand les entités moléculaires sont presque en contact : ce sont des interactions à courte distance, même à l'échelle de leur diamètre (*fig.* 1C.1). On peut de ce fait penser qu'elles n'interviendront que pour des entités très proches, en moyenne, les unes des autres. C'est le cas à haute pression, lorsqu'un grand nombre d'entre elles occupent un faible volume. En revanche, les forces intermoléculaires attractives ont une portée relativement grande et interviennent sur des distances de plusieurs diamètres moléculaires ; elles sont importantes quand les entités sont assez proches, sans nécessairement venir se toucher (écartements intermédiaires dans la *figure* 1C.1), mais elles sont inopérantes quand les entités moléculaires sont loin les unes des autres (très à droite de la *figure* 1C.1). Les forces intermoléculaires sont également importantes quand la température est tellement basse que les entités moléculaires circulent à des vitesses moyennes si faibles qu'elles peuvent se capturer mutuellement.

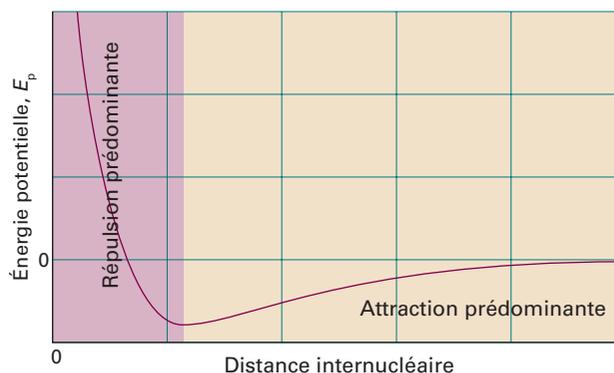


Figure 1C.1 Variations de l'énergie potentielle de deux molécules avec leur distance internucléaire. Une énergie potentielle positive (à de très faibles distances) indique que les interactions entre elles sont fortement répulsives. Une énergie potentielle négative (à des distances intermédiaires) indique que les interactions attractives sont prépondérantes. Pour de larges distances (très à droite), l'énergie potentielle est nulle et il n'y a pas d'interactions entre les molécules.

Les conséquences de ces interactions apparaissent dans la forme des isothermes observées expérimentalement (*fig.* 1C.2). À basse pression, quand l'échantillon occupe un grand volume, les entités moléculaires se trouvent le plus souvent tellement éloignées les unes des autres que les forces intermoléculaires ne jouent pas un rôle significatif, et le gaz se comporte pratiquement comme un gaz parfait. À pression moyenne, les entités ne sont, en moyenne, qu'à quelques diamètres moléculaires les unes des autres, et les forces attractives l'emportent sur les forces répulsives. On peut donc penser, dans ce cas, que le gaz devient plus compressible qu'un gaz parfait, car ces forces aident les entités moléculaires à se rassembler. À forte pression, elles sont proches en moyenne, et les forces répulsives sont prépondérantes, ce qui suggère que le gaz est moins compressible puisque les forces tendent à maintenir les entités séparées.

Voyons maintenant ce qui se passe quand un échantillon de gaz, initialement dans l'état noté A sur la *figure* 1C.2b, est comprimé (c'est-à-dire quand on réduit son volume) à température constante au moyen d'un piston. Près de A, la pression du gaz s'élève à peu près conformément à la loi de Boyle-Mariotte. De sérieux écarts commencent à apparaître quand on réduit le volume jusqu'au point B.

En C (qui correspond à environ 60 atm dans le cas du dioxyde de carbone), on perd toute similitude avec le comportement de gaz parfait car, tout d'un coup, le piston s'enfonce sans entraîner d'augmentation supplémentaire de pression : ce stade est représenté par le segment horizontal CDE. L'examen du contenu du récipient révèle qu'immédiatement à gauche de C un liquide apparaît et l'on observe deux phases séparées par une surface bien définie. À mesure que le volume diminue de C à D puis de D à E, la quantité de liquide augmente. Aucune résistance supplémentaire

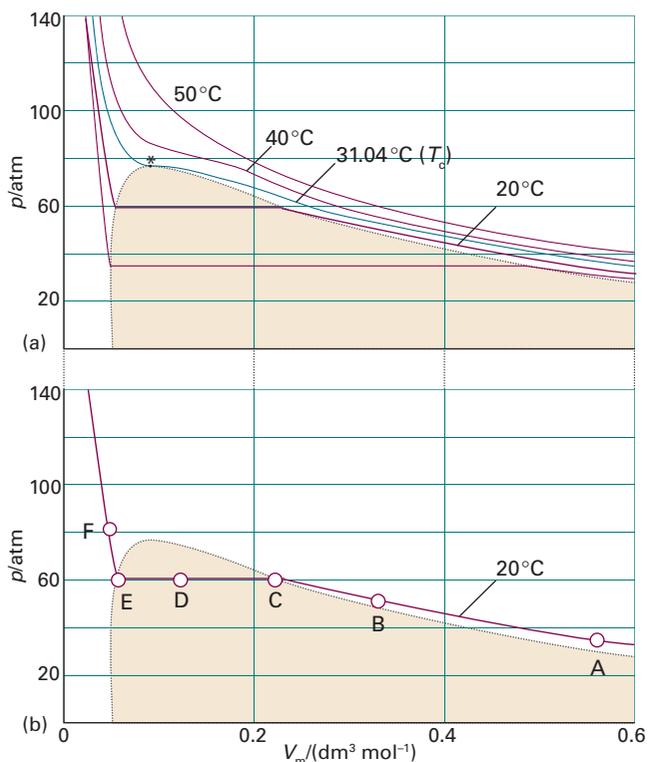


Figure 1C.2 (a) Isothermes expérimentales du dioxyde de carbone à différentes températures. L'isotherme critique, l'isotherme à la température critique, se situe à 31,04 °C (en bleu). Le point critique est marqué par une étoile. (b) Comme expliqué dans le texte, le gaz ne peut se condenser à la température critique ou au-dessous lorsqu'il est comprimé le long d'une horizontale (telle que CDE). La courbe en pointillés est constituée de points (tels que C et E) pour toutes les isothermes au-dessous du point critique.

ne s'oppose au déplacement du piston, car le gaz peut y répondre en se condensant. La pression correspondant à la droite CDE, où le liquide et la vapeur sont en équilibre, est appelée **pression de vapeur¹** du liquide à la température de l'expérience.

Au point E, l'échantillon est entièrement liquide et le piston repose à la surface. Pour obtenir une réduction supplémentaire de volume, il faut exercer une pression considérable, comme l'indique la forte montée de la courbe à gauche de E. Une réduction de volume de E à F, aussi légère soit-elle, demande une très forte augmentation de pression.

(a) Facteur de compression

Une première étape pour expliquer quantitativement ces observations consiste à introduire la notion de **facteur de compression**, Z , d'un gaz, le rapport de son volume molaire, V_m , à celui d'un gaz

¹ N.d.t. : Les termes *pression de vapeur saturante* et *tension de vapeur saturante* sont plus traditionnels. Le premier est souvent préféré, car il met en relief qu'il s'agit de la pression de la vapeur lorsque le système a atteint l'équilibre, l'état de saturation. La thermodynamique ne s'intéressant qu'aux systèmes à l'équilibre, on n'a normalement pas à introduire cette précision, et les auteurs utilisent généralement le terme *vapor pressure* au lieu de *saturation vapor pressure* défini par l'IUPAC (*IUPAC Gold Book*). Comme souvent, nous avons retenu le vocabulaire équivalent à celui des auteurs. Quant au terme *tension de vapeur saturante*, il est déconseillé, car « tension » désigne une force et non une pression.

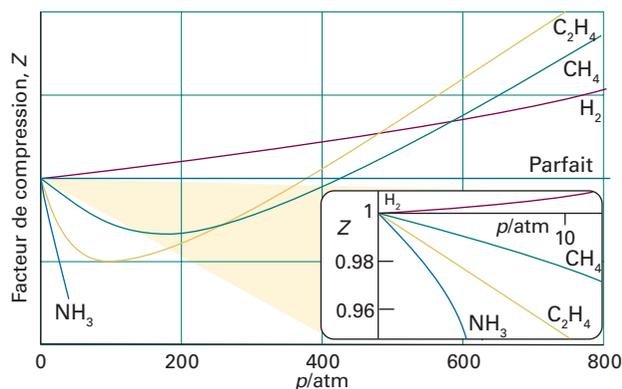


Figure 1C.3 Variations du facteur de compression Z en fonction de la pression pour quelques gaz à 0 °C. Pour un gaz parfait, $Z = 1$, quelle que soit la pression. On remarquera que, bien que les courbes tendent vers 1 quand $p \rightarrow 0$, elles le font avec des pentes différentes.

parfait, $V_m^0 = V/n$, à la même pression et à la même température, soit :

$$Z = \frac{V_m}{V_m^0} \quad \text{Facteur de compression [définition]} \quad (1C.1)$$

Étant donné que le volume molaire d'un gaz parfait est égal à RT/p , une expression équivalente de Z s'écrit $Z = pV_m/RT$, et l'on obtient :

$$pV_m = RTZ \quad (1C.2)$$

Sachant que $Z = 1$ pour un gaz parfait dans toutes conditions, l'écart de Z par rapport à l'unité exprime l'écart par rapport au comportement de gaz parfait.

Quelques valeurs expérimentales de Z sont portées sur la figure 1C3 en fonction de la pression. À très basse pression, $Z \approx 1$ pour tous les gaz considérés ; leur comportement est alors presque parfait. À haute pression, $Z > 1$ pour tous les gaz, ce qui signifie qu'ils ont tous un plus grand volume molaire qu'un gaz parfait. Les forces répulsives sont maintenant prédominantes. À pression intermédiaire, $Z < 1$ pour la plupart des gaz, ce qui indique que les forces attractives réduisent alors le volume molaire par rapport à celui d'un gaz parfait.

Brève illustration 1C.1

Le volume molaire V_m^0 d'un gaz parfait à 500 K sous 100 bar est de $0,416 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, tandis que celui du dioxyde de carbone n'est que de $0,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dans les mêmes conditions. On déduit qu'à 500 K on a :

$$Z = \frac{0,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0,416 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0,880$$

Le fait que l'on ait $Z < 1$ indique que les forces attractives prédominent dans ces conditions.

(b) Coefficients du viriel

Pour de grands volumes molaires et des températures élevées, les isothermes des gaz réels ne diffèrent pas beaucoup de celles d'un gaz

Tableau 1C.1 Deuxièmes coefficients du viriel, $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^*$

	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21,7	11,9
CO ₂	-149,7	-12,4
N ₂	-10,5	21,7
Xe	-153,7	-19,6

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* des annexes.

parfait. Ces faibles différences suggèrent que la loi des gaz parfaits est en fait le premier terme d'une expression de la forme suivante :

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad \text{Équation d'état du viriel (1^{re} forme)} \quad (1C.3a)$$

Cette expression illustre la méthode courante en chimie physique qui consiste à considérer une loi simple (dans le cas présent, $pV_m = RT$) comme le premier terme du développement en série ordonnée suivant les puissances entières d'une variable (ici, p). Le développement suivant, plus commode, est couramment utilisé dans beaucoup d'applications :

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad \text{Équation d'état du viriel (2^e forme)} \quad (1C.3b)$$

Ces deux expressions sont deux versions de l'équation d'état du viriel². En les comparant avec celle de l'équation 1C.2, on voit que les termes entre parenthèses peuvent être identifiés au facteur de compression, Z .

Les coefficients B , C , ..., qui sont fonction de la température, sont les deuxième, troisième, ... **coefficients du viriel** (tableau 1C.1) ; le premier coefficient du viriel est 1. Le troisième coefficient du viriel, C , est habituellement moins important que le deuxième, B , dans le sens où, pour les volumes molaires habituels, on a $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Les valeurs des coefficients du viriel d'un gaz sont déterminées à partir des valeurs de son facteur de compression.

Brève illustration 1C.2

Pour utiliser l'équation 1C.3b (jusqu'au terme B) afin de calculer la pression exercée à 100 K par 0,104 mol de O₂(g) dans une enceinte d'un volume de 0,225 dm³, on commence par calculer le volume molaire :

$$V_m = \frac{V}{n_{\text{O}_2}} = \frac{0,225 \text{ dm}^3}{0,104 \text{ mol}} = 2,16 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

puis la pression en prenant en compte la valeur de B figurant dans le tableau 1C.1 de la section *Données* des annexes, soit :

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} \right)$$

² Du mot latin *viris* signifiant « force ». Les coefficients sont aussi parfois notés B_2, B_3, \dots

$$= \frac{(8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (100 \text{ K})}{2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \left(1 - \frac{1,975 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right)$$

$$= 3,50 \times 10^5 \text{ Pa, ou } 350 \text{ kPa}$$

Ici, nous avons pris $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$. L'utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits conduirait à une pression de 385 kPa, soit 10 % plus forte que celle calculée à l'aide de l'équation d'état du viriel. L'écart est assez important du fait que, dans ces conditions, $B/V_m \approx 0,1$, ce qui n'est pas négligeable devant 1.

On peut souligner ici un point important, à savoir que, bien que l'équation d'état d'un gaz réel puisse coïncider avec la loi des gaz parfaits quand $p \rightarrow 0$, toutes les propriétés ne coïncident pas nécessairement avec celles d'un gaz parfait dans ces conditions limites. Étudions, par exemple, la valeur de dZ/dp , c'est-à-dire la pente de la courbe représentant le facteur de compression en fonction de la pression. Pour un gaz parfait, $dZ/dp = 0$ (car $Z = 1$ pour toutes les pressions), mais, pour un gaz réel, on déduit de l'équation 1C.3a qu'on a :

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B' \text{ quand } p \rightarrow 0 \quad (1C.4a)$$

Le coefficient B' n'étant pas nécessairement nul, la pente de la courbe de Z en fonction de p ne tend pas forcément vers 0 (valeur pour le gaz parfait), comme on peut le voir sur la figure 1C.4. Par un raisonnement analogue (cf. boîte à outils 5 quant à la façon de calculer des dérivées de cette sorte), on trouve que

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \text{ quand } V_m \rightarrow \infty \quad (1C.4b)$$

Pendant, les coefficients du viriel étant fonction de la température, il arrive qu'on trouve une température pour laquelle $Z \rightarrow 1$ avec une pente nulle à basse pression ou pour un volume molaire élevé (comme sur la figure 1C.4). À cette température, dite **température de Boyle**, T_B , les propriétés du gaz réel coïncident toutes avec celles d'un gaz parfait lorsque $p \rightarrow 0$. D'après l'équation 1C.4a,

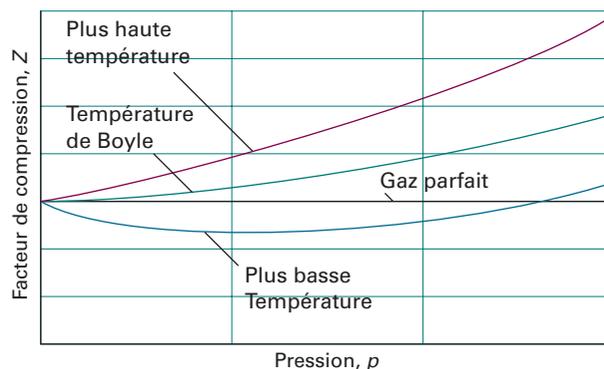


Figure 1C.4 Le facteur de compression, Z , tend vers 1 aux basses pressions, mais il le fait avec des pentes différentes. Pour un gaz parfait, la pente est nulle, mais, pour les gaz réels, elle peut être positive ou négative et varier avec la température. À la température de Boyle, la pente est nulle à $p = 0$, et le gaz se comporte comme un gaz parfait dans une plus large gamme de conditions que pour d'autres températures.

Boîte à outils 5 Différentiation

La différentiation est l'opération qui consiste à calculer la pente d'une fonction, telle que celle décrivant les variations d'une grandeur d'état avec le temps. La définition formelle de la **dérivée** df/dx est alors fondée sur l'équation :

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x} \quad \text{Dérivée première [définition]}$$

Comme représenté sur le *croquis 1*, la dérivée peut être interprétée comme étant la tangente à la courbe représentant $f(x)$ graphiquement. Une dérivée première positive indique que les pentes sont dirigées vers le haut (quand x croît) et une dérivée négative indique la situation opposée (quand x croît). Il est parfois opportun de désigner la dérivée première par le symbole $f'(x)$. La **dérivée seconde**, d^2f/dx^2 , d'une fonction est la dérivée de la dérivée première (ici notée f'), soit :

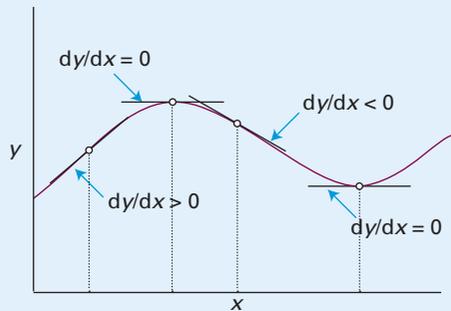
$$\frac{d^2f}{dx^2} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f'(x+\delta x) - f'(x)}{\delta x} \quad \text{Dérivée seconde [définition]}$$

Il est parfois opportun de désigner la dérivée seconde par le symbole $f''(x)$. Comme représenté sur le *croquis 2*, la dérivée seconde d'une fonction peut être interprétée comme une indication du caractère plus ou moins accentué de sa courbure. Une dérivée seconde positive indique que la fonction est en forme de \cup , et une dérivée seconde négative que la fonction est en forme de \cap . La dérivée seconde est égale à zéro au **point d'inflexion**, là où la dérivée première change de signe.

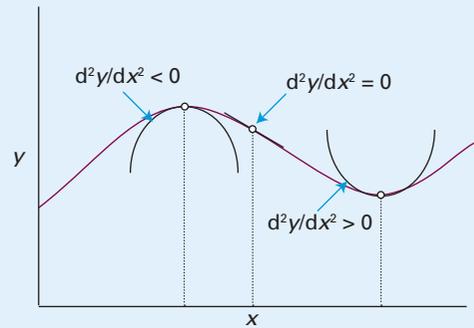
Les fonctions dérivées de quelques fonctions courantes sont données ci-dessous :

$$\frac{d}{dx} x^n = nx^{n-1}$$

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$$



Croquis 1



Croquis 2

$$\frac{d}{dx} \sin ax = a \cos ax \quad \frac{d}{dx} \cos ax = -a \sin ax$$

$$\frac{d}{dx} \ln ax = \frac{1}{x}$$

Il vient de la définition que de nombreuses combinaisons de fonctions peuvent être dérivées en utilisant les règles suivantes :

$$\frac{d}{dx} (u+v) = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} uv = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{u}{v} = \frac{1}{v} \frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2} \frac{dv}{dx}$$

Il est quelquefois approprié de différencier par rapport à une fonction de x plutôt que par rapport à x lui-même. Par exemple, supposons que l'on ait

$$f(x) = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2}$$

où a , b et c sont des constantes, et que l'on ait à calculer $df/d(1/x)$ au lieu de df/dx . Pour commencer, posons $y = 1/x$. On a donc $f(y) = a + by + cy^2$ et

$$\frac{df}{dy} = b + 2cy$$

Puisque $y = 1/x$, il s'ensuit que

$$\frac{df}{d(1/x)} = b + \frac{2c}{x}$$

Z a une pente nulle lorsque $p \rightarrow 0$ si $B' = 0$, de sorte que l'on peut conclure que $B' = 0$ à la température de Boyle. On déduit ensuite de l'équation 1C.3a que $pV_m \approx RT_B$ sur un domaine de pression plus étendu qu'aux autres températures, car le terme après 1 (c'est-à-dire $B'p$) dans l'équation du viriel 1C.4a est nul et $C'p^2$ ainsi que les termes suivants sont faibles et négligeables. Pour l'hélium, $T_B = 22,64$ K ; pour l'air, $T_B = 346,8$ K. On trouvera d'autres valeurs dans le *tableau* 1C.2.

(c) Constantes critiques

Il existe une température, appelée **température critique**, T_c , qui sépare deux régions de comportements différents et qui joue un rôle particulier dans la théorie des états de la matière. À une température légèrement inférieure à T_c , l'isotherme se comporte à peu près comme nous l'avons décrit plus haut, c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine pression, le gaz se condense et donne un liquide

Tableau 1C.2 Constantes critiques des gaz*

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_b/K
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
CO ₂	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
O ₂	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* des annexes.

dont on peut distinguer la surface. Si, en revanche, la compression a lieu exactement à T_c , il n'apparaît pas de surface séparant deux phases et les extrémités du segment horizontal de l'isotherme se confondent en un seul point, le **point critique** du gaz. En ce point, la pression et le volume molaire sont dénommés **pression critique**, p_c , et **volume molaire critique**, V_c , du corps considéré. Ensemble, p_c , V_c et T_c sont ses **constantes critiques** (tableau 1C.2).

À la température T_c , et au-dessus, l'échantillon se présente sous la forme d'une seule phase qui occupe la totalité du volume du récipient. Cette phase est un gaz d'après sa définition. La phase liquide d'un corps ne se forme donc pas au-dessus de la température critique. La seule phase qui remplit tout le volume lorsque $T > T_c$ peut être beaucoup plus dense que ce que l'on considère généralement comme typique des gaz, et il convient dans ce cas de parler de **fluide supercritique**.

Brève illustration 1C.3

La température critique à 155 K de O₂(g) signifie que, si la température est supérieure à 155 K, il est impossible d'obtenir O₂(l) par seule compression. Pour liquéfier le dioxygène, c'est-à-dire pour obtenir une phase fluide qui n'occupe pas la totalité du volume, la température doit être d'abord abaissée au-dessous de 155 K, puis le gaz doit ensuite être comprimé isothermiquement.

1C.2 Équation de van der Waals

On ne peut tirer de conclusions des équations d'état du viriel qu'en affectant des valeurs spécifiques aux coefficients. Il est souvent utile, cependant, d'avoir une vue plus large, bien que moins précise, de tous les gaz, telle que celle apportée par une équation d'état approximative.

(a) Formulation de l'équation

L'équation suggérée par J.D. van der Waals en 1873 est un excellent exemple d'expression que l'on peut obtenir en envisageant d'une manière scientifique un problème complexe du point de vue mathématique mais simple sur le plan physique, c'est-à-dire qu'elle est un bon exemple de *construction d'un modèle*.

Approche formelle 1C.1 Obtenir l'équation d'état de van der Waals

On tient compte des interactions de répulsion en supposant que c'est à cause d'elles que les entités moléculaires se comportent comme des sphères de petite taille et impénétrables, et qu'au lieu de se déplacer dans un volume V , elles sont contraintes de se déplacer dans un volume plus petit $V - nb$, la quantité nb étant approximativement égal au volume total occupé par les molécules elles-mêmes. Ce raisonnement suggère qu'il faut remplacer la loi des gaz parfaits $p = nRT/V$ par

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

quand les répulsions ne sont pas négligeables. Pour calculer ce volume exclu, notons que, pour deux molécules considérées comme des sphères dures de rayon r et de volume $V_{\text{molécule}} = \frac{4}{3}\pi r^3$, la distance minimale d'approche est de $2r$, si bien que le volume exclu est égal à $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$, soit $8V_{\text{molécule}}$. En se ramenant à une seule molécule, le volume exclu est égal à la moitié de ce volume, soit $4V_{\text{molécule}}$, et $b = 4V_{\text{molécule}}N_A$.

La pression dépend à la fois de la fréquence des collisions sur les parois et de la force de leur impact, toutes deux réduites par les forces d'attraction dont l'importance est proportionnelle à la concentration molaire, n/V , d'entités moléculaires dans l'échantillon. La fréquence de collision et la force d'impact étant toutes les deux réduites par les forces d'attraction, la pression est diminuée proportionnellement au carré de cette concentration. Si la réduction de pression est écrite sous la forme $-a(n/V)^2$, a étant une constante positive caractéristique de chaque gaz, l'effet combiné des forces attractives et répulsives donne l'équation de van der Waals, soit :

$$\left| p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \right| \quad (1C.5a)$$

Équation d'état de van der Waals

Les constantes a et b sont appelées **coefficients de van der Waals**, le coefficient a représentant l'intensité des interactions d'attraction et b celle des interactions de répulsion entre entités moléculaires. Elles sont caractéristiques de chaque gaz mais indépendantes de la température ; on en trouvera quelques valeurs dans le tableau 1C.3. Bien que a et b ne soient pas des propriétés moléculaires précisément définies, elles peuvent être reliées à des grandeurs physiques telles que la température critique, la pression de vapeur et l'enthalpie de vaporisation qui toutes reflètent l'intensité des interactions moléculaires.

Tableau 1C.3 Coefficients de van der Waals*

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1})$
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* des annexes.

Brève illustration 1C.4

Pour le benzène, on a $a = 18,57 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-2}$ ($1,882 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$) et $b = 0,1193 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($1,193 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Le point normal d'ébullition est de 353 K. Quand on considère la vapeur de benzène comme un gaz parfait à $T = 400 \text{ K}$ et $p = 1,0 \text{ atm}$, son volume molaire, $V_m = RT/p$, est de $33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, si bien que le critère $V_m \gg b$ pour un comportement en gaz parfait est satisfait. Il s'ensuit que $a/V_m^2 = 0,017 \text{ atm}$, ce qui correspond à 1,7 % de 1 atm. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que le comportement de la vapeur de benzène à cette température et cette pression ne s'écarte que très peu de celui d'un gaz parfait.

L'équation 1C.5a est souvent écrite en fonction du volume molaire, $V_m = V/n$, sous la forme :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1C.5b)$$

Exemple 1C.1 Utilisation de l'équation de van der Waals pour estimer un volume molaire

Calculer le volume molaire de CO_2 à 500 K et 100 atm en le considérant comme un gaz de van der Waals.

Raisonnement On recherche une expression du volume molaire en résolvant l'équation de van der Waals, l'équation 1C.5b. Pour cela, on multiplie d'abord les deux côtés par $(V_m - b)V_m^2$, soit

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

Ensuite, après division par p , et en regroupant les termes par puissances de V_m , on obtient :

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Bien que l'on puisse extraire les expressions littérales des solutions de cette équation du troisième degré, celles-ci sont très compliquées, et à moins qu'il soit essentiel de donner des solutions analytiques, il est habituellement plus indiqué de résoudre ce type d'équation à l'aide d'un logiciel de mathématiques. On peut aussi utiliser des calculs graphiques sur calculatrice pour obtenir la racine acceptable.

Solution Dans le tableau 1C.3, on trouve $a = 3,592 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 4,267 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dans les conditions indiquées, $RT/p = 0,410 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Les coefficients de l'équation de V_m sont donc les suivants :

$$b + RT/p = 0,453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$a/p = 3,61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$$

$$ab/p = 1,55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^3$$

En posant $x = V_m / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$, l'équation à résoudre est la suivante :

$$x^3 - 0,453x^2 + (3,61 \times 10^{-2})x - (1,55 \times 10^{-3}) = 0$$

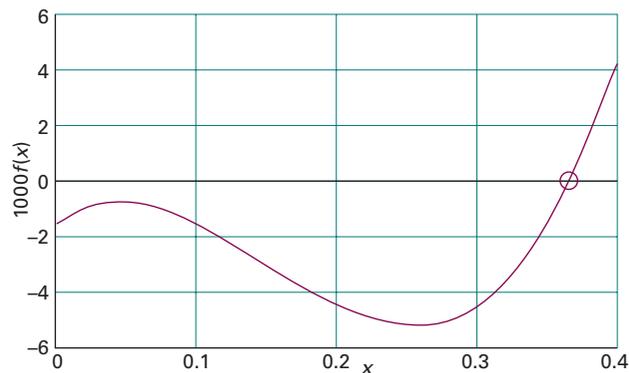


Figure 1C.5 Solution graphique de l'équation de V_m du troisième degré dans l'exemple 1C.1.

La solution acceptable est $x = 0,366$ (fig. 1C.5), ce qui donne $V_m = 0,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Pour un gaz parfait dans les mêmes conditions, le volume molaire serait de $0,410 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Autocontrôle 1C.1 Calculer le volume molaire de l'argon à 100 °C et 100 atm en supposant qu'il se comporte en gaz de van der Waals.

Réponse : $0,298 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

(b) Propriétés de l'équation de van der Waals

Nous allons maintenant voir dans quelle mesure l'équation de van der Waals permet de prévoir le comportement des gaz réels. Il serait irréaliste de croire qu'une expression unique et simple puisse être la véritable équation d'état de toutes les substances ; pour effectuer un travail précis sur les gaz il faut avoir recours à l'équation du viriel, utiliser les valeurs des coefficients dans les tables pour diverses températures et analyser les systèmes numériquement. L'équation de van der Waals présente néanmoins l'avantage de se présenter sous la forme d'une fonction algébrique et de permettre de tirer quelques conclusions générales sur les gaz réels. En cas d'échec, on utilisera une autre équation d'état parmi celles qui ont été proposées (quelques exemples sont donnés dans le tableau 1C.4), on en inventera une nouvelle ou on reviendra à l'équation du viriel.

Cela dit, on peut avoir une première idée de la fiabilité de l'équation de van der Waals en comparant les isothermes calculées avec les isothermes expérimentales de la figure 1C.2. Certaines isothermes calculées sont représentées sur les figures 1C.6 et 1C.7. À part les oscillations observées en-dessous de la température critique, elles ressemblent bien aux isothermes expérimentales. Les oscillations, appelées **boucles de van der Waals**, n'ont pas de sens physique, car elles suggèrent que, dans certaines conditions, une augmentation de pression entraînerait une augmentation de volume. On les remplace donc par des segments horizontaux tracés de façon à définir des surfaces égales au-dessus et au-dessous de l'horizontale suivant la méthode de **construction de Maxwell (1)**. On trouve les coefficients de van der Waals, comme ceux du tableau 1C.3, en ajustant statistiquement les courbes calculées aux courbes expérimentales.

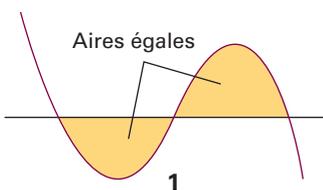


Tableau 1C.4 Sélection d'équations d'état

	Équation	Forme réduite*	Constantes critiques		
			p_c	V_c	T_c
Gaz parfait	$p = \frac{nRT}{V}$				
van der Waals	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{nRTe^{-na/RTV}}{V-nb}$	$p_r = \frac{T_r e^{2(1-1/T_r V_r)}}{2V_r-1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Viriel	$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right\}$				

* Les variables réduites sont définies par l'expression $X_r = X/X_c$ avec $X = p, V_m$ ou T . Les équations d'états sont parfois exprimées en fonction du volume molaire $V_m = V/n$.

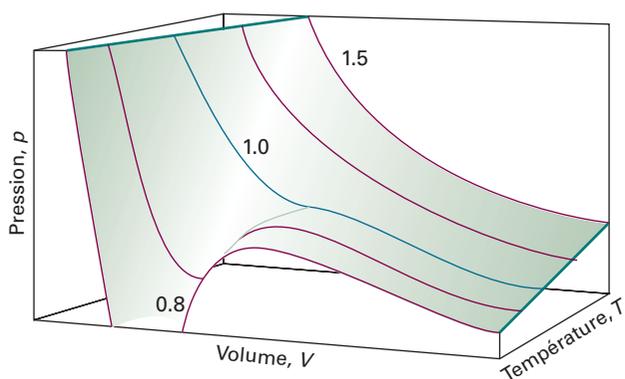


Figure 1C.6 Surface représentant les états physiques d'un système permis par l'équation de van der Waals. On comparera cette surface à celle de la figure 1C7.

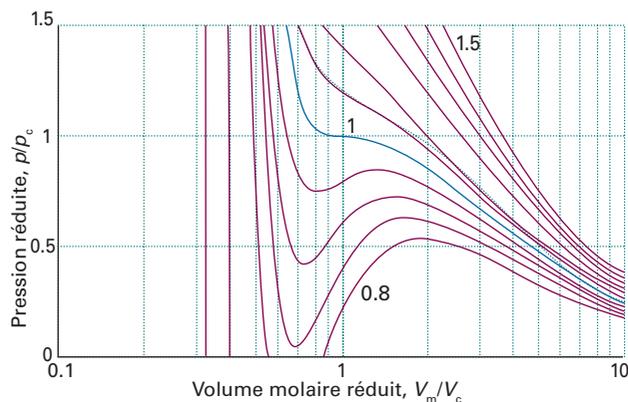


Figure 1C.7 Isothermes de van der Waals pour plusieurs valeurs de T/T_c . Les boucles de van der Waals sont remplacées par des segments de droite horizontaux. L'isotherme critique correspond à $T/T_c = 1$.

On peut résumer comme suit les principales propriétés de l'équation de van der Waals :

1. Des isothermes de gaz parfait sont obtenues à haute température et pour de grands volumes molaires.

Quand la température est élevée, RT peut être tellement grand que le premier terme de l'équation 1C.5b l'emporte largement sur le second. De plus, si le volume molaire est grand, dans le sens où $V_m \gg b$, on peut négliger b devant V_m . Dans ces conditions, l'équation se réduit à $p = RT/V_m$, l'équation des gaz parfaits.

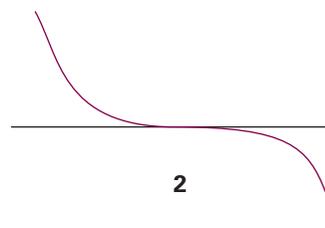
2. Des liquides et des gaz coexistent quand les forces de cohésion et de dispersion s'équilibrent.

Les boucles de van der Waals se produisent quand les deux termes de l'équation 1C.5b sont du même ordre de grandeur. Le premier terme vient de l'énergie cinétique des molécules et de leurs interactions de répulsion ; le second représente l'influence des interactions d'attraction.

3. Les constantes critiques sont reliées aux coefficients de van der Waals.

Quand $T < T_c$, les isothermes calculées oscillent, et chacune passe par un minimum puis par un maximum. Ces extremums convergent lorsque $T \rightarrow T_c$ et coïncident lorsque $T = T_c$; au point critique, la courbe présente une inflexion comme dans 2. On rencontre ce type d'inflexion lorsque les dérivées première et seconde sont nulles. On peut donc calculer les constantes critiques en écrivant ces dérivées

et en les posant égales à zéro au point critique, soit :



$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m-b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m-b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Les solutions de ces deux équations (obtenues en utilisant l'équation 1C.5b pour calculer p_c à partir de V_c et de T_c ; cf. problème 1C.12) sont les suivantes :

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (1C.6)$$

Ces relations permettent de déterminer a et b , par une autre voie, à partir des constantes critiques. On peut tester leur validité sachant qu'on en déduit que le **facteur de compression critique**, Z_c , est égal à :

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (1C.7)$$

pour tous les gaz qui sont décrits par l'équation de van de Waals près du point critique. Dans le *tableau 1C.2*, on voit que Z_c est à peu près constant (0,3 environ), bien que légèrement inférieur à la valeur prévue, $Z_c = \frac{3}{8} = 0,375$. La différence peut cependant être considérée comme acceptable.

(c) Principe des états correspondants

Il existe en science une méthode générale importante pour comparer les grandeurs caractéristiques d'objets distincts dans des conditions différentes ; elle consiste à choisir des valeurs de référence de même nature et à établir sur cette base des échelles relatives. Nous avons vu que les constantes critiques sont des grandeurs caractéristiques des gaz, de sorte qu'il peut être possible de construire une échelle en les prenant comme références. On introduit donc les **variables réduites** d'un gaz en divisant la variable réelle par la constante critique correspondante, soit :

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Variables réduites [définition]} \quad (1C.8)$$

Si l'on connaît la pression réduite d'un gaz, on peut facilement calculer sa pression réelle en appliquant la relation $p = p_r p_c$; de même pour le volume et pour la température. Van der Waals, qui a été le premier à appliquer cette méthode, espérait que les gaz occupant le même volume réduit, V_r , à la même température réduite, T_r , exerceraient la même pression réduite, p_r . L'espoir fut largement satisfait, comme le montre la *figure 1C.8*, où sont représentées les variations du facteur de compression en fonction de la pression réduite pour différents gaz et ce pour différentes températures réduites. Le succès de la méthode est évident si l'on compare ce graphique à celui de la *figure 1C.3*, où des données comparables sont reportées sans faire appel à des variables réduites.

De l'observation expérimentale indiquant que des gaz réels occupant le même volume réduit à la même température réduite exercent la même pression réduite découle le **principe des états correspondants**. Il ne s'agit que d'une approximation. Il s'applique bien aux gaz composés de molécules sphériques ; il n'est pas respecté, parfois très nettement, quand les molécules sont non sphériques ou polaires.

Brève illustration 1C.5

Les constantes critiques de l'argon et du dioxyde de carbone sont données dans le *tableau 1C.2*. Supposons que de l'argon soit à 23 atm et 200 K. Sa pression réduite et sa température réduite sont respectivement égales à

$$p_r = \frac{23 \text{ atm}}{48,0 \text{ atm}} = 0,48 \quad T_r = \frac{200 \text{ K}}{150,7 \text{ K}} = 1,33$$

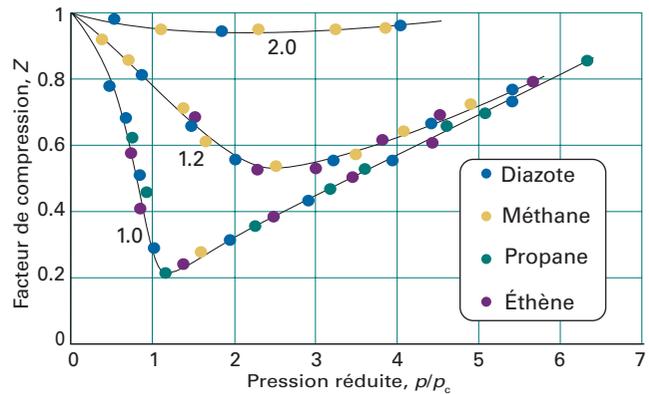


Figure 1C.8 Facteurs de compression de quatre gaz, dont deux de la *figure 1C.3*, représentés en fonction des pressions réduites pour trois températures différentes. Avec l'utilisation des variables réduites, les données se placent sur une seule courbe pour chaque température réduite $T_r = T/T_c$ (indiquée par le nombre porté sur chaque courbe).

Pour que l'argon et le dioxyde de carbone soient dans des états correspondants, il faut que la pression et la température du dioxyde de carbone soient égales à

$$p = 0,48 \times (72,9 \text{ atm}) = 35 \text{ atm} \quad T = 1,33 \times 304,2 \text{ K} = 405 \text{ K}$$

L'équation de van der Waals permet de mieux comprendre les fondements de ce principe. On exprime d'abord l'équation 1C.5b en faisant intervenir les variables réduites, ce qui donne :

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Puis, à l'aide de l'équation 1C.6, on écrit les constantes critiques en fonction de a et de b , soit :

$$\frac{a p_r}{27 b^2} = \frac{8 a T_r / 27 b}{3 b V_r - b} - \frac{a}{9 b^2 V_r^2}$$

expression qui, après multiplication des deux membres par $27 b^2 / a$, peut se réarranger sous la forme suivante :

$$p_r = \frac{8 T_r}{3 V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1C.9)$$

Cette équation a la même forme que celle de départ, mais les coefficients a et b , variables d'un gaz à l'autre, ont disparu. Il s'ensuit que l'on obtient les mêmes courbes, quel que soit le gaz, quand les isothermes sont tracées en fonction des variables réduites (comme on l'a fait sur la *figure 1C.7*, mais sans le mentionner). On retrouve exactement le contenu du principe des états correspondants, si bien que l'équation de van der Waals lui est compatible.

Il ne faut pas donner une trop grande importance à ce succès, car d'autres équations d'état s'accordent aussi avec le même principe (telles que celles du *tableau 1C.4*). En fait, on a seulement besoin de deux paramètres jouant le rôle de a et b car, dans ce cas, l'équation peut toujours être utilisée sous sa forme réduite. Le fait d'observer que des gaz réels obéissent au principe des états

correspondants revient à peu près à dire qu'il est possible d'évaluer approximativement les effets des interactions d'attraction et de répulsion chacun à l'aide d'un seul paramètre. Le principe des états correspondants est important, non pas tant pour son inter-

prétation théorique, que pour la façon dont il permet aux propriétés de gaz très différents d'être combinées sur un seul diagramme (par exemple, la *figure* 1C.8 au lieu de la *figure* 1C.3).

Liste des concepts clés

- 1. L'importance des écarts entre le comportement d'un gaz réel et celui d'un gaz parfait est exprimée en faisant intervenir le **facteur de compression**.
- 2. L'**équation du viriel** est une extension empirique de l'équation des gaz parfaits pour rendre compte du comportement d'un gaz réel.
- 3. L'observation des isothermes des gaz réels conduit à introduire la notion de **comportement critique**.
- 4. Un gaz ne peut être liquéfié que si sa température est à la **température critique** ou au-dessous.
- 5. L'**équation de van der Waals** est un modèle d'équation d'état des gaz réels faisant intervenir deux paramètres, l'un, *a*, correspondant aux attractions moléculaires, l'autre, *b*, aux répulsions.
- 6. L'équation de van der Waals rend bien compte du comportement des gaz réels, y compris de leur comportement critique.
- 7. Les propriétés des gaz réels sont reliées entre elles en exprimant leurs équations d'état en termes de **variables réduites**.

Liste des équations clés

Propriété	Équation	Remarques	Numéro d'équation
Facteur de compression	$Z = V_m/V_m^\circ$	Définition	1C.1
Équation d'état du viriel	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$	<i>B</i> et <i>C</i> dépendent de la température	1C.3b
Équation d'état de van der Waals	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	<i>a</i> caractérise les attractions, <i>b</i> les répulsions	1C.5a
Variables réduites	$X_r = X/X_c$	$X = p, V_m,$ ou T	1C.8

RUBRIQUE 1 Propriétés des gaz

SUJET 1A Gaz parfaits

Questions de réflexion

R1A.1 Expliquer comment l'équation des gaz parfaits découle de la combinaison des lois de Boyle-Mariotte, de Charles et du principe d'Avogadro.

R1A.2 Donner le sens du terme *pression partielle* et expliquer pourquoi la loi de Dalton est une loi limite.

Exercices

E1A.1(a) Exprimer i) 108 kPa en torr et ii) 0,975 bar en atmosphères normales.

E1A.1(b) Exprimer i) 22,5 kPa en atmosphères normales et ii) 770 Torr en pascals.

E1A.2(a) Un échantillon de 131 g de gaz xénon dans une enceinte de 1 dm³ peut-il exercer une pression de 20 atm à 25 °C s'il se comporte comme un gaz parfait ? Dans le cas contraire, quelle pression exerce-t-il ?

E1A.2(b) Un échantillon de 25 g d'argon gazeux dans une enceinte de 1,5 dm³ peut-il exercer une pression de 2,0 bar à 30 °C s'il se comporte comme un gaz parfait ? Dans le cas contraire, quelle pression exerce-t-il ?

E1A.3(a) Un gaz parfait subit une compression isotherme qui réduit son volume de 2,20 dm³. La pression et le volume finaux du gaz sont respectivement de 5,04 bar et 4,65 dm³. Calculer la pression initiale du gaz en i) bar, ii) atm.

E1A.3(b) Un gaz parfait subit une compression isotherme qui réduit son volume de 1,80 dm³. La pression et le volume finaux du gaz sont respectivement de 1,97 bar et de 2,14 dm³. Calculer la pression initiale du gaz en i) bar, ii) torr.

E1A.4(a) Un pneu de voiture a été gonflé à une pression de 1,63 atm en hiver par une température de -5 °C. En supposant qu'il n'y ait pas de fuites et que le volume soit constant, quelle pression trouvera-t-on un jour d'été à 35 °C ? Dans la réalité, quels autres facteurs faudrait-t-il prendre en compte ?

E1A.4(b) Un échantillon de dihydrogène gazeux est à la pression de 125 kPa à 23 °C. À quelle pression peut-on s'attendre à 11 °C ?

E1A.5(a) Un échantillon de 255 mg de néon occupe 3,00 dm³ à 122 K. À l'aide de la loi des gaz parfaits, calculer la pression du gaz.

E1A.5(b) Un propriétaire consomme par an $4,00 \times 10^3$ m³ de gaz naturel pour chauffer sa maison. En supposant que le gaz naturel soit uniquement constitué de méthane, CH₄, et que celui-ci soit un gaz parfait dans les conditions du problème, à savoir 1,00 atm et 20 °C, calculer la masse de gaz utilisée ?

E1A.6(a) À 500 °C et 93,2 kPa, la masse volumique de la vapeur de soufre est de 3,710 kg m⁻³. Quelle est la formule moléculaire du soufre dans ces conditions ?

E1A.6(b) À 100 °C et 16,0 kPa, la masse volumique de la vapeur de phosphore est de 0,6388 kg m⁻³. Quelle est la formule moléculaire du phosphore dans ces conditions ?

E1A.7(a) Calculer la masse de la vapeur d'eau présente dans une pièce de 400 m³ contenant de l'air à 27 °C un jour où l'humidité relative est de 60 %. *Indice :*

L'*humidité relative* est la proportion en pourcentage de la pression partielle de vapeur de l'eau, mesurée dans l'air ambiant et rapportée à la pression de vapeur de l'eau à la même température (dans ce cas, 35,6 mbar).

E1A.7(b) Calculer la masse de la vapeur d'eau présente dans une pièce de 250 m³ contenant de l'air à 23 °C un jour où l'humidité relative est de 53 % (dans ce cas, la pression de vapeur de l'eau est de 28,1 mbar).

E1A.8(a) Sachant que la masse volumique de l'air sous 0,987 bar et à 27 °C est de 1,146 kg m⁻³, calculer la fraction molaire et la pression partielle du diazote et du dioxygène en supposant que i) l'air contient seulement ces deux gaz, ii) l'air contient aussi 1 % en pourcentage molaire d'argon.

E1A.8(b) Un mélange gazeux est constitué de 320 mg de méthane, 175 mg d'argon et 225 mg de néon. La pression partielle du néon à 300 K est de 8,87 kPa. Calculer i) le volume et ii) la pression totale du mélange.

E1A.9(a) La masse volumique d'un certain composé à l'état gazeux est de 1,23 kg m⁻³ à 330 K et 20 kPa. Calculer la masse molaire du composé.

E1A.9(b) Pour mesurer la masse molaire d'un certain gaz, on en a enfermé 250 cm³ dans une ampoule. La pression mesurée à 298 K était de 152 Torr et, après correction de la poussée d'Archimède, on a trouvé que la masse du gaz était de 33,5 mg. Calculer la masse molaire du gaz.

E1A.10(a) Les masses volumiques de l'air à -85 °C, 0 °C et 100 °C sont respectivement de 1,877 g dm⁻³, 1,294 g dm⁻³ et 0,946 g dm⁻³. À partir de ces données et en supposant que l'air obéit à la loi de Charles, déterminer en degrés Celsius la valeur du zéro absolu.

E1A.10(b) Un échantillon d'un certain gaz occupe un volume de 20,00 dm³ à 0 °C sous 1,000 atm. En portant sur un graphique les données expérimentales du volume en fonction de la température Celsius, θ , à pression constante, on obtient une droite de pente 0,0741 dm³ °C⁻¹. À partir de ce seul résultat (sans utiliser la loi des gaz parfaits), déterminer en degrés Celsius la valeur du zéro absolu.

E1A.11(a) Une enceinte d'un volume de 22,4 dm³ contient 2,0 mol de H₂(g) et 1,0 mol de N₂(g) à 273,15 K. Calculer i) la fraction molaire des deux constituants, ii) leur pression partielle et iii) leur pression totale.

E1A.11(b) Une enceinte d'un volume de 22,4 dm³ contient 1,5 mol de H₂(g) et 2,5 mol de N₂(g) à 273,15 K. Calculer i) la fraction molaire des deux constituants, ii) leur pression partielle et iii) leur pression totale.

Problèmes

P1A.1 Un manomètre est constitué d'un tube en U contenant un certain liquide. Une des branches est reliée à l'appareil concerné ; l'autre est ouverte à l'air libre. La pression à l'intérieur de l'appareil est donnée par l'équation $p = p_{\text{ext}} + \rho gh$, où p_{ext} est la pression extérieure, ρ la masse volumique du liquide dans les deux branches du tube, $g = 9,806$ m s⁻² l'accélération de la pesanteur et h la différence de hauteur du liquide dans les deux branches du tube. (La quantité ρgh représente la *pression hydrostatique* exercée par une colonne de liquide.) i) Supposons que le liquide dans un manomètre soit du mercure, que la pression

extérieure soit de 760 Torr et que le niveau dans la branche ouverte soit 10,0 cm plus haut que celui dans la branche reliée à l'appareil. Quelle est la pression dans l'appareil ? La masse volumique du mercure à 25 °C est de 13,55 g cm⁻³. ii) Dans le but de déterminer une valeur précise de la constante des gaz, R , on a chauffé à 500 °C un récipient de volume de 20 000 dm³ rempli par 0,251 32 g d'hélium gazeux et la pression a été mesurée égale à 206,402 atm à l'aide d'un manomètre rempli d'eau à 25 °C. Calculer la constante R à partir de ces données. La masse volumique de l'eau à 25 °C est de 0,997 07 g cm⁻³.

P1A.2 Des communications récentes avec les habitants de Neptune ont révélé qu'ils possèdent une échelle de température comparable à l'échelle Celsius mais fondée sur le point de fusion (0°N) et le point d'ébullition (100°N) du corps pur qui leur est le plus courant, le dihydrogène. Des contacts approfondis ont révélé que les Neptuniens connaissent le comportement des gaz parfaits et ont trouvé que la valeur limite de pV à pression nulle est de 28 dm³atm à 0°N et de 40 dm³atm à 100°N. Quelle est la valeur du zéro absolu sur leur échelle de température ?

P1A.3 Les résultats suivantes ont été obtenus pour le dioxygène à 373,15 K. À partir de ces résultats, calculer la valeur la plus probable de la constante des gaz, R .

p/atm	0,750 000	0,500 000	0,250 000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1})$	29,8649	44,8090	89,6384

P1A.4 On exprime quelquefois la loi de Charles sous la forme $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, où θ désigne la température Celsius, α une constante et V_0 le volume de l'échantillon à 0°C. Les valeurs suivantes de α ont été obtenues pour le diazote à 0°C :

p/Torr	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3 \alpha/^\circ\text{C}^{-1}$	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

À partir de ces données, calculer la valeur du zéro absolu sur l'échelle Celsius.

P1A.5 Établir la relation entre la pression et la masse volumique, ρ , d'un gaz parfait de masse molaire M . Vérifier graphiquement, à l'aide des données suivantes concernant l'oxyde de diméthyle (éther diméthyle) à 25°C, qu'on atteint un comportement parfait aux basses pressions et calculer la masse molaire du gaz.

p/kPa	12.223	25.20	36.97	60.37	85.23	101.3
$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	0.225	0.456	0.664	1.062	1.468	1.734

P1A.6 La masse molaire d'un nouveau fluorocarbure de synthèse a été mesurée à l'aide d'une microbalance à gaz. Le dispositif expérimental consiste en une ampoule de verre à l'extrémité du fléau d'une balance, le tout étant placé dans une enceinte fermée. Le fléau pivote, et on cherche le point d'équilibre en augmentant la pression du gaz dans l'enceinte et donc la poussée d'Archimède sur l'ampoule. Dans l'une des expériences, le point d'équilibre a été atteint pour une pression du fluorocarbure inconnu de 327,10 Torr ; avec le même dispositif et avec la même position du couteau, on a atteint l'équilibre en introduisant CHF₃ ($M = 70,014 \text{ g mol}^{-1}$) à la pression de 423,22 Torr. La même série d'expériences effectuées avec le même dispositif, mais avec une position différente du couteau de la balance, a nécessité une pression de 293,22 Torr du fluorocarbure et de 427,22 Torr de CHF₃. Quelle est la masse molaire du fluorocarbure ? Suggérer une formule moléculaire.

P1A.7 Un thermomètre à gaz parfait de volume constant indique une pression de 6,69 kPa à la température du point triple de l'eau (273,16 K). a) Quel changement de pression reflète une différence de 1,00 K à cette température ? b) Quelle pression reflète une température de 100,00°C ? c) Quel changement de pression reflète une variation de 1,00 K par rapport à cette dernière température ?

P1A.8 Une enceinte de 22,4 dm³ contient initialement 2 mol de H₂ et 1 mol de N₂ à 273,15 K. La totalité de H₂ réagit avec la quantité juste nécessaire de N₂ pour former NH₃. Calculer les pressions partielles des deux gaz dans le mélange final ainsi que la pression totale.

P1A.9 La pollution atmosphérique est un problème qui bénéficie d'une attention soutenue. Toute la pollution, cependant, ne provient pas de sources industrielles. Les éruptions volcaniques peuvent, par exemple, être à l'origine d'une pollution non négligeable de l'air. Le volcan Kilauea à Hawaii émet de 200 à 300 tonnes de SO₂ par jour (1 t = 10³ kg). Si l'on admet que ce gaz est émis à 800°C et 1 atm, quel est le volume de gaz émis ?

P1A.10 L'ozone est un gaz atmosphérique présent à l'état de traces et qui joue un rôle protecteur pour la Terre en filtrant les rayons ultraviolets dangereux. Les teneurs en ozone sont données en unités Dobson, Du. L'unité Dobson est définie en imaginant une colonne fictive montant dans l'atmosphère. La quantité totale de O₃ dans la colonne divisée par l'aire de section de la colonne est donnée en unités Dobson avec 1 Du = 0,4462 mmol m⁻². Quelle quantité de O₃ (en moles) trouve-t-on dans une colonne de 1 dm² de section d'air atmosphérique dans lequel l'abondance d'ozone est de 250 Du (valeur caractéristique des latitudes moyennes) ? Dans le trou saisonnier de la couche d'ozone de l'Antarctique, l'abondance d'ozone tombe à 100 Du. Quelle quantité en moles d'ozone trouve-t-on dans une telle colonne d'air au-dessus d'une surface de 1 dm² ? Les plus fortes abondances d'ozone atmosphérique sont trouvées entre 10 et 50 km au-dessus de la surface de la Terre. En supposant que l'ozone soit réparti uniformément dans cette partie de l'atmosphère, calculer la concentration molaire moyenne correspondant a) à 250 Du, b) à 100 Du.

P1A.11 Dans un modèle de l'atmosphère communément utilisé, on suppose que la pression atmosphérique varie avec l'altitude h conformément à la formule barométrique,

$$p = p_0 e^{-h/H}$$

où p_0 désigne la pression au niveau de la mer et H une constante approximativement égale à 8 km. Plus précisément, $H = RT/Mg$, où M est la masse molaire moyenne de l'air et T la température à l'altitude h . Cette formule découle de la compétition entre l'énergie potentielle des molécules dans le champ de la gravitation de la Terre et des effets de mélange dus à l'agitation thermique. Retrouver cette relation en montrant que la variation infinitésimale de pression dp due à une variation infinitésimale d'altitude dh est donnée par $dp = -\rho g dh$, où ρ est la masse volumique. Se rappeler que ρ dépend de la pression. Calculer a) la différence de pression entre le haut et le bas d'un flacon de laboratoire de 15 cm de haut, et b) la pression extérieure à une altitude de 11 km, altitude de croisière habituelle d'un avion, quand la pression au niveau du sol est de 1 atm.

P1A.12 On utilise encore en chimie de l'atmosphère des ballons-sondes transportant des capteurs pour suivre les phénomènes météorologiques. On peut étudier certaines caractéristiques techniques des ballons à l'aide de la loi des gaz parfaits. Considérons un ballon sphérique de 3,0 m de rayon. a) Quelle quantité de H₂ (en moles) faut-il pour le gonfler à 1,0 atm à la température ambiante de 25°C au niveau de la mer ? b) Quelle masse un ballon peut-il soulever au niveau de la mer, là où la masse volumique de l'air est de 1,22 kg m⁻³ ? c) Quelle serait la charge utile si l'on utilisait He à la place de H₂ ?

P1A.13 Les chlorofluorocarbures tels que CCl₃F et CCl₂F₂ ont été mentionnés comme jouant un rôle dans la destruction de la couche d'ozone de l'Antarctique. En 1994, ces gaz ont été trouvés respectivement à des teneurs de 261 et 509 parties par billion (10¹²) en volume (World Resources Institute, *World Resources* 1996-97). Calculer les concentrations molaires de ces gaz dans les conditions typiques a) de la troposphère à la latitude moyenne (10°C et 1 atm) et b) de la stratosphère de l'Antarctique (200 K et 0,050 atm). *Indice* : La composition d'un mélange de gaz peut être décrite en imaginant que les gaz sont séparés les uns des autres de telle façon que chacun exerce la même pression. Si un gaz est présent à de très faibles niveaux, il est courant d'exprimer son abondance sous la forme, par exemple, de x parties par billion en volume. Ainsi, le volume du gaz séparé à une certaine pression est de $x \times 10^{-12}$ fois le volume initial à la même pression. Pour un mélange de gaz parfaits, le volume de chaque gaz séparé est proportionnel à sa pression partielle dans le mélange et donc proportionnel à la quantité en moles des molécules de gaz présentes dans le mélange.

P1A.14 L'atmosphère est approximativement composée en masse de 80 % de diazote et de 20 % de dioxygène. À quelle altitude au-dessus de la surface de la Terre l'atmosphère devient-elle composée en masse de 90 % de N₂(g) et de 10 % de O₂(g) ? Supposer que la température de l'atmosphère est constante et égale à 25°C. Quelle est la pression de l'atmosphère à cette altitude ? *Indice* : Utiliser une formule barométrique, cf. problème P1A.11, pour chaque pression partielle.

* Ces problèmes ont été proposés par Charles Trapp et Carmen Giunta.

SUJET 1B Modèle cinétique des gaz

Questions de réflexion

- R1B.1** Préciser et examiner de façon critique les hypothèses de base de la théorie cinétique des gaz.
- R1B.2** Apporter des interprétations moléculaires quant à l'influence à l'état gazeux de la température, de la pression et de la taille des molécules sur leur

Exercices

- E1B.1(a)** Calculer le rapport i) des vitesses moyennes, ii) des énergies cinétiques moyennes de translation entre les molécules H₂ et les atomes Hg à 20 °C.
- E1B.1(b)** Calculer le rapport i) des vitesses moyennes, ii) des énergies cinétiques moyennes de translation entre les atomes He et Hg à 25 °C.
- E1B.2(a)** Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules H₂ et O₂ à 20 °C.
- E1B.2(b)** Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules CO₂ et des atomes He à 20 °C.
- E1B.3(a)** Utiliser la loi de distribution des vitesses de Maxwell pour calculer la proportion des molécules N₂ à 400 K dont les vitesses sont comprises entre 200 m s⁻¹ et 210 m s⁻¹. *Indice* : La proportion de molécules ayant des vitesses entre v et $v + dv$ est donnée par l'équation 1B.4.
- E1B.3(b)** Utiliser la loi de distribution des vitesses de Maxwell pour calculer la proportion des molécules CO₂ à 400 K dont les vitesses sont comprises entre 400 m s⁻¹ et 405 m s⁻¹. (Même indice que pour l'exercice E1B.3a).
- E1B.4(a)** Quelle est la vitesse relative moyenne des molécules N₂ et H₂ dans un gaz à 25 °C ?
- E1B.4(b)** Quelle est la vitesse relative moyenne des molécules O₂ et N₂ dans un gaz à 25 °C ?
- E1B.5(a)** Calculer la vitesse la plus probable, la vitesse moyenne et la vitesse relative moyenne de molécules CO₂ à 20 °C.

Problèmes

P1B.1 Pour mesurer les vitesses moléculaires, on peut utiliser un appareil à disques tournants constitué de cinq disques coaxiaux de 5,0 cm de diamètre, espacés de 1,0 cm et présentant des fentes décalées de 2,0° les unes par rapport aux autres. Les intensités relatives, I , du faisceau détecté d'atomes Kr à deux températures différentes et pour une série de vitesses de rotation sont les suivantes :

ν/Hz	20	40	80	100	120
$I(40\text{ K})$	0,846	0,513	0,069	0,015	0,002
$I(100\text{ K})$	0,592	0,485	0,217	0,119	0,057

Trouver la fonction de distribution $f(v_x)$ à ces températures. Vérifier qu'elle est conforme à la prévision théorique pour un système unidimensionnel à basses pressions et en l'absence de collision.

- P1B.2** Considérons des molécules contraintes à se déplacer dans un plan (un gaz bidimensionnel). Établir la fonction de distribution des vitesses et exprimer la vitesse moyenne des molécules à la température T .
- P1B.3** Un sélecteur de vitesse a été spécialement construit pour laisser passer un faisceau de molécules issues d'un four à une température T mais en bloquant le passage de molécules plus rapides que la moyenne. Quelle est la vitesse moyenne des molécules dans le faisceau émergent, par rapport à celle du faisceau incident ? Traiter le problème en une seule dimension.
- P1B.4** Quelle est la proportion, d'après la loi de distribution de Maxwell, des molécules d'un gaz ayant une vitesse i) supérieure, ii) inférieure à la vitesse quadratique moyenne ? Quelle est la proportion de celles qui ont une vitesse supérieure et celles qui ont une vitesse inférieure à la vitesse moyenne ? (*Indice* : Utiliser un logiciel de mathématiques pour calculer l'intégrale).

libre parcours moyen.

R1B.3 Utiliser le modèle cinétique des gaz pour expliquer pourquoi les gaz légers, tel que He, sont rares dans l'atmosphère terrestre, mais que les gaz plus lourds, tels que O₂, CO₂ et N₂ restent abondants une fois formés.

- E1B.5(b)** Calculer la vitesse la plus probable, la vitesse moyenne et la vitesse relative moyenne de molécules H₂ à 20 °C.
- E1B.6(a)** Calculer la fréquence de collision des molécules H₂ sous 1 atm à 25 °C.
- E1B.6(b)** Calculer la fréquence de collision des molécules O₂ sous 1 atm à 25 °C.
- E1B.7(a)** Supposons que l'air soit constitué de molécules N₂ ayant un diamètre de collision de 395 pm. Calculer i) la vitesse moyenne des molécules, ii) leur libre parcours moyen, iii) la fréquence de collision dans l'air à 1 atm et 25 °C.
- E1B.7(b)** La meilleure pompe de laboratoire peut fournir un vide d'environ 1 nTorr. À 25 °C, et en supposant que l'air est constitué de molécules N₂ de diamètre de collision de 395 pm, calculer à cette pression i) la vitesse moyenne des molécules, ii) leur libre parcours moyen, iii) la fréquence de collision dans le gaz.
- E1B.8(a)** À quelle pression le libre parcours moyen des molécules d'argon à 20 °C devient-il comparable au diamètre du flacon cylindrique de 100 cm³ qui les contient ? Prendre $\sigma = 0,36\text{ nm}^2$.
- E1B.8(b)** À quelle pression le libre parcours moyen des atomes d'argon à 20 °C devient-il comparable à 10 fois leur diamètre ? Prendre $\sigma = 0,36\text{ nm}^2$.
- E1B.9(a)** À une altitude de 20 km, la température est de 217 K et la pression de 0,050 atm. Quel est le libre parcours moyen de molécules N₂ ? ($\sigma = 0,43\text{ nm}^2$).
- E1B.9(b)** À une altitude de 15 km, la température est de 217 K et la pression de 12,1 kPa. Quel est le libre parcours moyen de molécules N₂ ? ($\sigma = 0,43\text{ nm}^2$).

P1B.5 Calculer le rapport entre le nombre des molécules de gaz se trouvant dans un intervalle infinitésimal Δv ayant une vitesse v_{pp} et le nombre des molécules de vitesse v_{pp} se trouvant dans le même intervalle. Ce calcul peut être utilisé pour estimer la proportion de molécules très énergétiques (ce qui est important pour les réactions). Chiffrer le rapport pour $n = 3$ et pour $n = 4$.

P1B.6 Établir une équation de $\langle v^n \rangle^{1/n}$ à partir de la fonction de distribution des vitesses de Maxwell. *Indice* : Vous aurez besoin de certaines des intégrales classiques répertoriées dans la section *Intégrales communes* des annexes ou d'utiliser un logiciel de mathématiques.

P1B.7 Exprimer la vitesse d'échappement, la vitesse initiale minimale d'un objet en direction de l'infini pour qu'il puisse quitter la surface d'une planète de rayon R . Calculer cette vitesse pour i) la Terre, $R = 6,37 \times 10^6\text{ m}$, $g = 9,81\text{ m s}^{-2}$, ii) Mars, $R = 3,38 \times 10^6\text{ m}$, $m_{\text{Mars}}/m_{\text{Terre}} = 0,108$. À quelle température les molécules H₂, He et O₂ ont-elles des vitesses moyennes égales à cette vitesse d'échappement ? Quelle est la proportion des molécules ayant une vitesse suffisante pour s'échapper lorsque la température est de i) 240 K, ii) 1500 K ? De tels calculs sont très importants pour étudier la composition de l'atmosphère des planètes.

P1B.8 Tracer différentes fonctions de distribution de la loi de distribution de Maxwell en gardant la masse molaire constante et égale à 100 g mol⁻¹, mais en faisant varier la température de l'échantillon entre 200 K et 2000 K.

P1B.9 Calculer numériquement la proportion de molécules ayant une vitesse comprise entre 100 m s⁻¹ et 200 m s⁻¹ à 300 K puis à 1000 K.

P1B.10 Le maximum de la fonction de distribution de Maxwell est atteint quand $df(v)/dv = 0$. Trouver par différentiation une expression de la vitesse la plus probable pour des molécules de masse molaire M à une température T .

P1B.11 Une molécule de méthane, CH_4 , peut être considérée comme sphérique avec un rayon de 0,38 nm. Combien de collisions subit une molécule donnée

particulière de méthane quand 0,1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ est maintenue à 25 °C dans une ampoule de 1 dm^3 ?

SUJET 1C Gaz réels

Questions de réflexion

R1C.1 Expliquer comment le facteur de compression varie avec la pression et la température et décrire la manière dont il donne des informations quant aux interactions moléculaires dans les gaz réels.

R1C.2 Expliquer ce qu'on entend par constantes critiques.

R1C.3 Décrire la façon dont l'équation de van der Waals est formulée et suggérer un raisonnement permettant d'obtenir une autre des équations du tableau 1C.4.

R1C.4 Expliquer comment l'équation de van der Waals rend compte du comportement critique.

Exercices

E1C.1(a) Calculer la pression exercée par 1,0 mol de C_2H_6 se comportant en gaz de van der Waals lorsqu'il est enfermé dans une enceinte dans les conditions suivantes : i) à 273,15 K dans 22,414 dm^3 , ii) à 1000 K dans 100 cm^3 . On utilisera les données du tableau 1C.3 de la section *Données* des annexes.

E1C.1(b) Calculer la pression exercée par 1 mol de H_2S se comportant en gaz de van der Waals lorsqu'il est enfermé dans une enceinte dans les conditions suivantes : i) à 273,15 K dans 22,414 dm^3 , ii) à 500 K dans 150 cm^3 . On utilisera les données du tableau 1C.3 de la section *Données* des annexes.

E1C.2(a) Exprimer les paramètres de van der Waals $a = 0,751 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 0,0226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en unités de base du SI (kg, m, s et mol).

E1C.2(b) Exprimer les paramètres de van der Waals $a = 1,32 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 0,0436 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en unités de base du SI (kg, m, s et mol).

E1C.3(a) Le volume molaire d'un gaz donné à 250 K et 15 atm est de 12 % inférieur à celui calculé par la loi des gaz parfaits. Calculer i) le facteur de compression dans ces conditions et ii) le volume molaire du gaz. Entre les forces d'attraction et de répulsion, quelles sont celles qui prédominent dans l'échantillon ?

E1C.3(b) Le volume molaire d'un gaz donné à 350 K et sous 12 atm est de 12 % supérieur à celui calculé par la loi des gaz parfaits. Calculer i) le facteur de compression dans ces conditions et ii) le volume molaire du gaz. Entre les forces d'attraction et de répulsion, quelles sont celles qui prédominent dans l'échantillon ?

E1C.4(a) Dans un certain procédé industriel, on chauffe $\text{N}_2(\text{g})$ à 500 K dans une enceinte à volume constant de 1,000 m^3 . La masse du gaz est de 92,4 kg. À l'aide de l'équation de van der Waals, déterminer la pression approximative du gaz à la température de fonctionnement de 500 K. On donne pour $\text{N}_2(\text{g})$ $a = 1,352 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ et $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

E1C.4(b) Les bouteilles de gaz comprimé sont généralement remplies jusqu'à une pression de 200 bar. Dans le cas de $\text{O}_2(\text{g})$, quel est le volume molaire sous cette pression et à 25 °C si l'on applique i) l'équation des gaz parfaits, ii) l'équation de van der Waals ? On donne, pour $\text{O}_2(\text{g})$, $a = 1,364 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ et $b = 3,19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

E1C.5(a) On suppose que 10 mol de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ sont confinées dans un récipient de 4,860 dm^3 à 27 °C. Calculer la pression exercée par l'éthane en appliquant i) l'équation des gaz parfaits, ii) l'équation de van der Waals, puis, à partir de ces calculs, le facteur de compression. On donne, pour l'éthane, $a = 5,507 \text{ dm}^6 \text{ atm}$

mol^{-2} et $b = 0,0651 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

E1C.5(b) À 300 K et sous 20 atm, le facteur de compression d'un gaz donné est de 0,86. Calculer i) le volume occupé par 8,2 mmol de ce gaz dans ces conditions et ii) une valeur approximative du deuxième coefficient du viriel B à 300 K.

E1C.6(a) Les constantes critiques du méthane sont : $p_c = 45,6 \text{ atm}$, $V_c = 98,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $T_c = 190,6 \text{ K}$. Calculer les paramètres de van der Waals du gaz et estimer le rayon des molécules.

E1C.6(b) Les constantes critiques de l'éthane sont : $p_c = 48,20 \text{ atm}$, $V_c = 148 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $T_c = 305,4 \text{ K}$. Calculer les paramètres de van der Waals du gaz et estimer le rayon des molécules.

E1C.7(a) En utilisant les paramètres de van der Waals de $\text{Cl}_2(\text{g})$ du tableau 1C3 de la section *Données* des annexes, calculer la valeur approximative i) de la température de Boyle du dichlore à l'aide de la formule $T_B = a/Rb$ et ii) du rayon d'une molécule Cl_2 considérée comme une sphère.

E1C.7(b) En utilisant les paramètres de van der Waals du sulfure d'hydrogène du tableau 1C3 de la section *Données* des annexes, calculer la valeur approximative i) de la température de Boyle du gaz à l'aide de la formule $T_B = a/Rb$ et ii) du rayon d'une molécule H_2S considérée comme une sphère.

E1C.8(a) Trouver la pression et la température pour lesquelles 1,0 mol de i) NH_3 , ii) Xe, iii) He sont dans des états qui correspondent à 1 mol de H_2 sous 1,0 atm et à 25 °C.

E1C.8(b) Trouver la pression et la température pour lesquelles 1,0 mol de i) H_2O , ii) CO_2 , iii) Ar sont dans des états qui correspondent à 1 mol de N_2 sous 1,0 atm et à 25 °C.

E1C.9(a) Un gaz donné obéit à l'équation de van der Waals avec $a = 0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. On trouve un volume molaire de $5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 273 K et 3,0 MPa. À partir de ce résultat, calculer la constante b de l'équation de van der Waals. Quel est le facteur de compression de ce gaz dans les conditions de température et de pression de l'expérience ?

E1C.9(b) Un gaz donné obéit à l'équation de van der Waals avec $a = 0,76 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. On trouve un volume molaire de $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 288 K et 4,0 MPa. À partir de ce résultat, calculer la constante b de l'équation de van der Waals. Quel est le facteur de compression de ce gaz dans les conditions de température et de pression de l'expérience ?

Problèmes

P1C.1 Quelle pression exerce un échantillon de 4,56 g de $\text{N}_2(\text{g})$ à 273 K dans un volume de 2,25 dm^3 s'il obéit à l'équation d'état du viriel jusqu'au deuxième terme ?

P1C.2 Calculer le volume molaire de $\text{Cl}_2(\text{g})$ à 350 K et 2,30 atm en utilisant a) la loi des gaz parfaits et b) l'équation de van der Waals. À partir du résultat de la question a), calculer une première valeur approximative du terme correctif pour l'attraction des molécules, puis, à l'aide d'approximations successives, donner une réponse à la question b).

P1C.3 À 273 K, des mesures pour l'argon ont donné $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$, B et C étant le deuxième et le troisième coefficients du viriel du développement de Z en puissances entières de $1/V_m$. En supposant que la loi des

gaz parfaits est suffisante pour une estimation du volume molaire, calculer le facteur de compression de l'argon à 273 K sous 100 atm. Partant de ce résultat, calculer une valeur plus exacte du volume molaire de l'argon dans ces conditions.

P1C.4 Calculer le volume occupé par 1,00 mol de N_2 à l'aide de l'équation de van der Waals réécrite sous la forme d'un développement du viriel a) à sa température critique, b) à sa température de Boyle. On supposera que la pression est de 10 atm dans les deux cas. À quelle température le gaz est-il le plus proche d'un gaz parfait ? On utilisera les données suivantes : $T_c = 126,3 \text{ K}$, $T_B = 327,2 \text{ K}$, $a = 1,390 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 0,0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

P1C.5* On peut obtenir une valeur approchée du deuxième coefficient du viriel par l'équation empirique $B(T) = a + be^{-c/T}$, où $a = -0,1993 \text{ bar}^{-1}$, $b = 0,2002 \text{ bar}^{-1}$ et $c = 1131 \text{ K}^2$ pour $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$. Quelle est la température de Boyle du méthane ?

P1C.6 Dans quelle mesure le gaz argon à 400 K et 3 atm peut être assimilé à un gaz parfait ? Évaluer l'approximation en calculant la différence entre les volumes molaires sous forme d'un pourcentage du volume molaire obtenu en supposant que le gaz est parfait.

P1C.7 La masse volumique de la vapeur d'eau à $776,4 \text{ K}$ et $327,6 \text{ atm}$ est de $133,2 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3}$. Sachant que, pour l'eau, $a = 5,464 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0,03049 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, calculer a) le volume molaire. Ensuite, calculer le facteur de compression à l'aide b) des données et c) du développement du viriel de l'équation de van der Waals.

P1C.8 Le volume critique et la pression critique d'un gaz donné sont respectivement égaux à $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et 40 atm . En admettant que le gaz obéit à l'équation d'état de Berthelot, estimer la température critique, puis le rayon des molécules de gaz en supposant qu'elles sont sphériques.

P1C.9 Évaluer les coefficients a et b de l'équation d'état de Dieterici à partir des constantes critiques du xénon. Calculer la pression exercée par $1,0 \text{ mol}$ de Xe confinée dans un volume de $1,0 \text{ dm}^3$ à 25°C .

P1C.10 Pour un gaz de van der Waals avec des valeurs arbitraires de a et b , identifier les conditions pour lesquelles $Z < 1$ et $Z > 1$.

P1C.11 Écrire l'équation de van der Waals sous la forme d'un développement du viriel suivant les puissances entières de $1/V_m$ et donner les expressions de B et de C en fonction des paramètres a et b . On utilisera le développement $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$. Pour l'argon, les mesures donnent $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ pour les coefficients du viriel à 273 K . Quelles sont les valeurs de a et b dans l'équation d'état de van der Waals correspondante ?

P1C.12 Les constantes critiques d'un gaz de van der Waals peuvent être obtenues en posant égales à zéro les dérivées suivantes au point critique :

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Résoudre ce système d'équations et utiliser l'équation 1C.5b pour montrer que p_c , V_c et T_c sont donnés par l'équation 1C.6.

P1C.13 Un chercheur a proposé l'équation d'état suivante :

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Montrer que l'équation s'accorde avec un comportement admettant l'existence d'un point critique. Exprimer les constantes critiques du gaz en fonction de B et C et trouver une expression du facteur de compression critique.

P1C.14 Les équations 1C.3a et 1C.3b sont respectivement des développements en série ordonnée suivant les puissances entières de p et de $1/V_m$. Trouver les

relations entre B et B' et entre C et C' .

P1C.15 Le deuxième coefficient du viriel B' peut être obtenu à partir de mesures de la masse volumique ρ d'un gaz pour une série de pressions. Montrer qu'on doit obtenir une droite de pente proportionnelle à B' quand on porte graphiquement p/ρ en fonction de p . En utilisant les données relatives à l'oxyde de diméthyle du problème P1A.5, trouver les valeurs de B' et B à 25°C .

P1C.16 L'équation d'état d'un gaz donné s'écrit $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, a et b étant des constantes. Calculer $(\partial V_m/\partial T)_p$.

P1C.17 Dans quelles conditions le diazote liquide peut-il se former par la seule application d'une pression ?

P1C.18 On utilise occasionnellement les équations d'état suivantes pour des calculs approchés sur des gaz : $pV_m = RT(1 + b/V_m)$ (gaz A), $p(V_m - b) = RT$ (gaz B). Supposons qu'il existe des gaz qui obéissent à ces équations d'état. Lequel de ces deux gaz sera-t-il possible de liquéfier ? Présenteraient-ils une température critique ? Justifier votre réponse.

P1C.19 Établir une expression du facteur de compression d'un gaz obéissant à l'équation d'état $p(V - nb) = nRT$, où b et R sont des constantes. Quelle est la valeur du facteur de compression quand la pression et la température sont telles que $V_m = 10b$?

P1C.20 Quel serait l'état correspondant de l'ammoniac dans les conditions décrites pour l'argon dans la brève illustration 1C.5 ?

P1C.21* Stewart et Jacobsen ont publié une revue des propriétés thermodynamiques de l'argon (R.B. Stewart et R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 639 (1989)) dans laquelle on trouve l'isotherme suivante à 300 K :

p/MPa	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

a) Calculer le deuxième coefficient du viriel, B , à cette température. b) À l'aide d'un logiciel de régression non linéaire, calculer aussi le troisième coefficient du viriel, C , à la même température.

P1C.22 Utiliser l'équation de van der Waals et un logiciel de mathématiques pour examiner la façon dont la pression de $1,5 \text{ mol}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$ varie avec son volume lorsqu'il est comprimé de 30 dm^3 à 15 dm^3 à a) 273 K , b) 373 K . c) Tracer graphiquement p en fonction de $1/V$.

P1C.23 Calculer le volume molaire de $\text{Cl}_2(\text{g})$ à partir de l'équation d'état de van der Waals à 250 K et 150 kPa , puis calculer en pourcentage l'écart entre cette valeur et celle prévue par l'équation des gaz parfaits.

P1C.24 Y a-t-il un ensemble de conditions pour lesquelles le facteur de compression d'un gaz de van der Waals passe par une valeur minimale ? Si oui, comment la position et la valeur minimum de Z dépendent-elles des coefficients a et b ?

RUBRIQUE 1 Propriétés des gaz

Activités intégrées

I1.1 En partant de la loi de distribution de Maxwell, établir une expression de la vitesse la plus probable des molécules d'un gaz à une température T . Poursuivre en démontrant la validité du théorème d'équipartition qui dit que l'énergie moyenne translationnelle est de $\frac{3}{2}kT$ pour des molécules libres de se déplacer en trois dimensions.

I1.2 Les principaux constituants de l'atmosphère terrestre sont sous forme de molécules diatomiques qui peuvent à la fois tourner sur elles-mêmes et se

déplacer par translation. Sachant que l'énergie volumique de translation de l'atmosphère est de $0,15 \text{ J cm}^{-3}$, quelle est l'énergie cinétique totale incluant la rotation ?

I1.3 Les molécules de méthane, CH_4 , peuvent être considérées comme sphériques, avec une section efficace de collision $\sigma = 0,46 \text{ nm}^2$. Estimer la valeur du paramètre b de van der Waals en calculant le volume molaire exclu par des molécules de méthane.

* Ces problèmes ont été proposés par Charles Trapp et Carmen Giunta.

RUBRIQUE 2

Le premier principe

Une libération d'énergie peut servir au chauffage, dans le cas d'une combustion dans un fourneau, ou bien à produire un travail mécanique, par exemple lors d'une combustion dans un moteur, ou un travail électrique lorsqu'une réaction chimique force des électrons à parcourir un circuit. En chimie, on exploite notamment des réactions pour fournir à la fois de la chaleur et du travail. Certaines dégagent de l'énergie dans l'environnement mais permettent d'obtenir parallèlement des produits qui nous sont nécessaires ; d'autres entraînent les processus qui sont au centre même des mécanismes de la vie. La **thermodynamique**, l'étude des transformations de l'énergie, permet d'étudier quantitativement tous ces aspects et d'effectuer d'utiles prévisions.

2A Énergie interne

Nous étudierons d'abord les deux façons permettant à un système d'échanger de l'énergie avec son environnement, soit par le travail que l'on peut exercer en sa faveur ou qu'il peut fournir, soit par la chaleur qu'il peut produire ou absorber. Ces considérations conduiront au concept d'*énergie interne*, l'énergie totale d'un système, ainsi qu'à la formulation du *premier principe de la thermodynamique*, qui stipule que l'énergie interne d'un système isolé reste constante.

2A.1 Travail, chaleur et énergie ; 2A.2 Définition de l'énergie interne ; 2A.3 Travail d'expansion ; 2A.4 Échanges de chaleur

2B Enthalpie

Le second concept important de cette rubrique est celui d'*enthalpie*, qui permet, vu du système, une comptabilisation de l'énergie produite ou gagnée du fait de processus physiques ou chimiques se produisant à pression constante. Des changements d'énergie interne ou d'enthalpie peuvent être mesurés par des techniques connues collectivement sous le vocable de *calorimétrie*.

2B.1 Définition de l'enthalpie ; 2B.2 Variations de l'enthalpie avec la température

2C Thermochimie

La *thermochimie* est l'étude des échanges de chaleur au cours des réactions chimiques. Nous décrirons dans le cadre de ce sujet les méthodes permettant de déterminer les changements d'enthalpie

associés à des changements physiques ou chimiques de l'état d'un système.

2C.1 Changements d'enthalpie standards ; 2C.2 Enthalpies standards de formation ; 2C.3 Variations des enthalpies de réaction avec la température ; 2C.4 Techniques expérimentales

2D Fonctions d'état et différentielles exactes

Nous commencerons à donner un aperçu de la grande richesse de la thermodynamique en montrant comment on peut établir certaines relations entre les propriétés d'un système. Nous verrons qu'un aspect très utile de la thermodynamique vient du fait qu'une propriété puisse être évaluée indirectement en mesurant d'autres et en les combinant. Les relations mathématiques obtenues nous permettront aussi d'étudier la liquéfaction des gaz et d'établir la relation qui existe entre les capacités calorifiques d'une substance dans différentes conditions.

2D.1 Différentielles exactes ; 2D.2 Changements d'énergie interne ; 2D.3 Changements d'enthalpie ; 2D.4 L'effet Joule-Thomson

2E Transformations adiabatiques

On dit qu'un processus est *adiabatique* s'il intervient sans transfert d'énergie sous forme de chaleur. Nous nous concentrerons sur les processus adiabatiques impliquant des gaz parfaits, car ceux-ci occupent une place prépondérante dans notre présentation de la thermodynamique.

2E.1 Changements de température ; 2E.2 Changements de pression

Ressources en ligne Quelles sont les applications des notions apportées par cette rubrique ?

Les concepts de la thermodynamique trouvent leur application dans l'étude des réactions chimiques associées à la conversion énergétique des éléments nutritifs des organismes vivants et se trouvent donc au centre des études de bioénergétique. Dans l'*Impacts 3* sur le site internet de l'ouvrage, sont abordés certains aspects thermodynamiques se rapportant aux combustibles et aux aliments.

SUJET 2A Énergie interne

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

Le premier principe de la thermodynamique est à la base de l'étude du rôle de l'énergie en chimie. Chaque fois qu'on s'intéresse à une libération d'énergie ou à sa transformation lors d'une transformation thermodynamique impliquant un processus physique ou une réaction chimique on trouve en toile de fond les concepts découlant du *premier principe*.

► Quelles sont les notions clés ?

L'énergie totale d'un système isolé est constante.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

On se servira ici des notions introduites dans l'étude des propriétés des gaz (*sujet 1A*), notamment de la loi des gaz parfaits. On se servira de la définition du travail donnée dans la *boîte à outils 6*.

Au sens de la thermodynamique, l'univers est divisé en deux : d'un côté, le système thermodynamique et, de l'autre, le milieu extérieur, son environnement. Le **système thermodynamique** est la partie du monde à laquelle on s'intéresse. Ce peut être le contenu du récipient où se produit une réaction, le gaz d'un moteur, une cellule électrochimique, une cellule biologique, etc. Le **milieu extérieur** (ou *environnement*) est la région en dehors du système, là où s'effectuent les mesures. Le type de système dépend des caractéristiques de la frontière qui le sépare du milieu extérieur (*fig. 2A.1*). S'il peut y avoir transfert de matière à travers cette frontière entre le système et le milieu extérieur le système est dit **ouvert**. S'il ne peut pas y avoir de transfert de matière, il est dit **fermé**. Systèmes ouverts et systèmes fermés peuvent échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Un système fermé peut, par exemple, augmenter de volume, et ainsi à

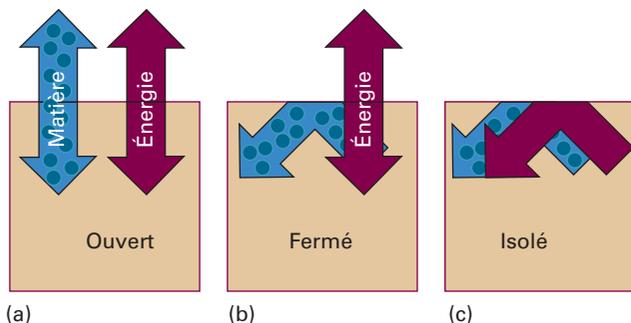


Figure 2A.1 (a) Un système ouvert peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. (b) Un système fermé peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, mais il ne peut pas échanger de la matière. (c) Un système isolé ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

l'extérieur soulever un poids ; il peut aussi transférer de l'énergie au milieu extérieur si ce dernier se trouve à plus basse température. Un **système isolé** est un système fermé n'ayant aucun contact mécanique ou thermique avec son environnement.

2A.1 Travail, chaleur et énergie

Bien que la thermodynamique ne traite que des observations relatives à des systèmes macroscopiques dans leur ensemble, elle est immensément enrichie par la compréhension de leur origine moléculaire. Dans chaque cas, nous présenterons les phénomènes globaux sur lesquels est fondée la thermodynamique, puis nous indiquerons leur interprétation moléculaire.

(a) Définitions

La grandeur physique fondamentale en thermodynamique c'est le **travail**. Du travail est fourni pour effectuer un mouvement face à une force opposée, et un exemple simple est celui du processus consistant à soulever un poids face à la force de la pesanteur (*cf. boîte à outils 6*). Un processus produit du travail si, en principe, il peut être exploité pour soulever un poids quelque part à l'extérieur du système ; la détente d'un gaz qui repousse un piston est un exemple de production de travail, car le mouvement du piston peut, en principe, être utilisé à soulever un poids ; une réaction chimique qui fait passer un courant électrique à travers une résistance produit aussi du travail, car ce courant est susceptible d'alimenter un moteur ou d'être utilisé pour soulever un poids.

L'**énergie d'un système** est sa capacité à produire du travail (*cf. boîte à outils 6* pour plus de détails). Quand on produit du travail en faveur d'un système par ailleurs isolé (par exemple, en comprimant un gaz ou en remontant un ressort), la capacité du système à produire du travail augmente ; autrement dit, son énergie se trouve augmentée. Quand le système produit du travail (quand le piston est repoussé ou quand le ressort se détend), son énergie se trouve diminuée, car il ne peut produire autant de travail qu'auparavant.

Il est expérimentalement montré que l'énergie d'un système (sa capacité à produire un travail) peut être modifiée par d'autres moyens que par le travail lui-même. Quand l'énergie d'un système change du fait d'une différence de température entre le système et son environnement, on dit qu'il y a eu transfert d'énergie sous forme de **chaleur**. Quand on plonge un dispositif de chauffage dans l'eau d'un béccher (le système), l'aptitude du système à produire du travail augmente, car l'eau chaude peut être utilisée pour produire plus de travail que l'eau froide. Les frontières du système ne permettent pas toutes un transfert d'énergie, même s'il existe une différence de température entre le système et le milieu extérieur ; celles qui permettent sans restriction le transfert d'énergie sous forme de chaleur sont dites **diathermes**, mais celles qui ne le permettent pas sont dites **adiabatiques**¹.

¹ N.d.t. : Les termes *diatherme* et *adiabatique* sont définis dans *France Terme*.

Boîte à outils 6 Travail et énergie

Un **travail** est produit quand on déplace un corps face à une force opposée. Pour un déplacement infinitésimal ds (un vecteur) le travail fourni au corps s'écrit¹

$$dW_{\text{corps}} = -F \cdot ds \quad \text{Travail fourni à un corps [définition]}$$

où $F \cdot ds$ est le *produit scalaire* des vecteurs F et ds , soit :

$$F \cdot ds = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad \text{Produit scalaire [définition]}$$

L'énergie perdue par le système sous forme de travail, dW , est l'opposé du travail fourni au corps, soit :

$$dW = F \cdot ds \quad \text{Travail fourni au système [définition]}$$

Pour un mouvement en une dimension, $dW = F_x dx$, avec $F_x < 0$ (si bien que $F_x = -|F_x|$) si elle est opposée au mouvement. Le travail total est l'intégrale de cette expression, ce qui admet la possibilité que F change de sens et d'intensité en chaque point du trajet. Avec une force en newtons (N) et une distance en mètres, la force est exprimée en joules (J), avec

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

L'**énergie** est l'aptitude à effectuer un travail. L'unité SI d'énergie est la même que celle du travail, c'est-à-dire le joule. La dérivée première de l'énergie en fonction du temps (la vitesse avec laquelle cette énergie est fournie ou dégagée) est appelée **puissance** (P) et exprimée en watts (W).

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Un corps peut posséder deux sortes d'énergie, une énergie cinétique et une énergie potentielle. L'**énergie cinétique**, E_c , est l'énergie que possède le corps du seul fait de son mouvement. Pour un objet de masse m se déplaçant à la vitesse v , on a

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \quad \text{Énergie cinétique [définition]}$$

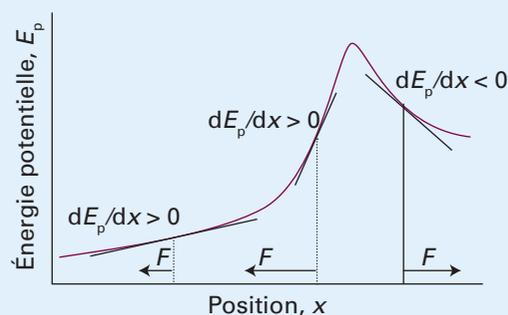
Puisque $p = mv$ (boîte à outils 3 du sujet 1B), où p est la norme de la quantité de mouvement, il s'ensuit que

$$E_c = \frac{p^2}{2m} \quad \text{Énergie cinétique [définition]}$$

L'**énergie potentielle**, E_p (ou parfois, V , mais ne pas confondre avec le volume) d'un objet est l'énergie qu'il possède du seul fait de sa position. En l'absence de pertes, l'énergie potentielle d'une particule est égale à l'énergie qu'il a fallu lui fournir sous forme de travail pour qu'elle occupe sa position. Puisque $dW_{\text{corps}} = -F_x dx$, il s'ensuit que $dE_p = -F_x dx$ et donc

$$F_x = -\frac{dE_p}{dx} \quad \text{Énergie potentielle [relation avec la force]}$$

Si E_p augmente avec x , F_x est négative (dirigée vers les x négatifs, croquis 1). Ainsi, plus le gradient d'énergie potentielle est fort (plus l'énergie potentielle dépend de la position) plus la force est grande.



Croquis 1

Il n'existe pas d'expression universelle de l'énergie potentielle, car elle dépend du type de force. Pour une particule de masse m à une altitude h proche de la surface de la Terre, l'énergie potentielle due à la pesanteur s'écrit :

$$E_p(h) = E_p(0) + mgh \quad \text{Énergie potentielle gravitationnelle}$$

où désigne g l'accélération due à la pesanteur (g dépend du lieu où l'on se trouve ; sa valeur standard est proche de $9,81 \text{ m s}^{-2}$). Le zéro d'énergie potentielle est arbitraire. Pour une particule près de la surface de la Terre, il est courant de poser $E_p(0) = 0$.

L'**énergie potentielle électrostatique** (ou *énergie de Coulomb*) de deux charges électriques Q_1 et Q_2 , séparées par une distance r s'écrit :

$$E_p = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r} \quad \text{Énergie potentielle électrostatique [énergie de Coulomb]}$$

La grandeur ϵ (epsilon) est la **permittivité**. Sa valeur dépend de la nature du milieu situé entre les charges. Si les charges sont séparées par le vide, la constante est connue sous le nom de **permittivité du vide** ou **constante électrique**², dont la valeur est de $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$. La permittivité est plus grande pour d'autres milieux, comme l'air, l'eau et l'huile. Elle est classiquement exprimée sous la forme d'un multiple de la permittivité du vide, soit :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad \text{Permittivité [définition]}$$

où, ϵ_r , est la **permittivité relative** (autrefois appelée *constante diélectrique*).

L'**énergie totale** d'un corps est la somme de ses énergies cinétique et potentielle, soit :

$$E = E_c + E_p \quad \text{Énergie totale [définition]}$$

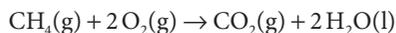
Si aucune force externe n'agit sur le corps, son énergie totale est constante. Cette loi centrale en physique est connue sous le nom de **loi de conservation de l'énergie**. L'énergie potentielle et l'énergie cinétique peuvent s'échanger mais leur somme reste constante en l'absence d'influence extérieure.

¹ N.d.t. : Pour se conformer à l'usage actuel en français, surtout en thermodynamique chimique, nous distinguerons physiquement (et conformément au *livre vert*, p. 106) les différentielles non exactes des différentielles exactes (contrairement aux auteurs qui ne le font pas systématiquement (voir cependant le *sujet 2D.1*)). Nous verrons à l'occasion du *sujet 2D* que les fonctions w et q ne sont pas des fonctions d'état, mais des fonctions de chemin, dont

l'on distingue habituellement les différentielles ordinaires en utilisant soit le symbole d , mentionné plus loin par les auteurs et recommandé par l'UICPA (*livre vert*, p. 106), soit, plus fréquemment en français, le symbole δ . Nous avons préféré d à δ , notamment puisque ce dernier est utilisé ailleurs dans le texte pour désigner une petite variation *finie* d'une grandeur.

² N.d.t. Le terme constante électrique est préféré dans le *livre vert* (p. 16 et 111).

Un **processus exothermique** est un processus qui dégage de l'énergie sous forme de chaleur dans le milieu extérieur. Par exemple, les combustions sont des réactions dans lesquelles certaines substances réagissent avec le dioxygène, normalement avec flamme. La combustion du méthane, $\text{CH}_4(\text{g})$, s'écrit :



Toutes les combustions sont exothermiques. Bien que la température s'accroisse généralement au cours de la combustion, si l'on attend suffisamment longtemps, elle redescend pour revenir à sa valeur dans le milieu extérieur, de sorte que l'on parle, par exemple, de combustion à 25°C . En revanche, si la combustion a lieu dans une enceinte adiabatique, l'énergie dégagée reste présente dans l'enceinte et le résultat est une augmentation permanente de la température.

Un **processus endothermique** est un processus dans lequel le système acquiert de l'énergie sous forme de chaleur en provenance de son environnement. La vaporisation de l'eau en est un exemple. Pour éviter de nombreuses et lourdes circonvolutions, nous dirons que, dans un processus exothermique, de l'énergie est transférée sous forme de chaleur du système au milieu extérieur mais que, dans un processus endothermique, elle est transférée sous forme de chaleur du milieu extérieur au système. Toutefois, on ne doit jamais oublier que la chaleur est une façon de transférer de l'énergie (par suite d'une différence de température) ; ce n'est pas une entité. Un processus endothermique dans un récipient diatherme aboutit à un afflux d'énergie dans le système sous forme de chaleur. Au contraire, un processus exothermique dans un même récipient diatherme entraîne un dégagement d'énergie dans le milieu extérieur sous forme de chaleur. Quand un processus endothermique intervient dans un récipient adiabatique, il provoque un abaissement de la température du système, tandis qu'un processus exothermique entraîne une augmentation. La figure 2A.2 résume ces caractéristiques des processus.

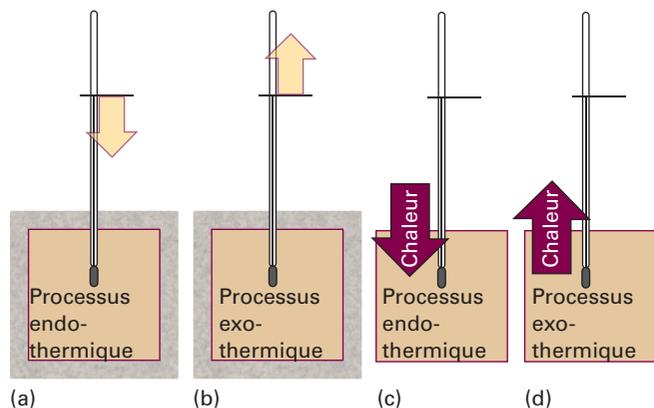


Figure 2A.2 (a) Lorsqu'un processus endothermique se déroule dans une enceinte adiabatique, la température chute ; (b) si le processus est exothermique, la température augmente ; (c) lorsqu'un processus endothermique se déroule dans un récipient diatherme, une certaine quantité d'énergie venant du milieu extérieur (qui reste à la même température) entre sous forme de chaleur, et le système reste à la même température ; (d) si le processus est exothermique, de l'énergie s'échappe sous forme de chaleur, et le processus est isotherme.

(b) Interprétation moléculaire de la chaleur et du travail

À l'échelle moléculaire, chauffer un système c'est lui transférer de l'énergie en exploitant les mouvements désordonnés et apparemment aléatoires des molécules du milieu extérieur. Le mouvement désordonné est appelé **agitation thermique**. L'agitation thermique des molécules dans le milieu extérieur chaud stimule les molécules du système le plus froid à se déplacer plus vigoureusement et provoque ainsi une augmentation de l'énergie du système. En revanche, quand un système chauffe son environnement, ce sont les molécules du système qui stimulent l'agitation thermique des molécules du milieu extérieur (fig. 2A.3).

Contrairement à la chaleur, le travail est la forme de transfert d'énergie qui tire parti d'un mouvement organisé d'entités chimiques dans le milieu extérieur (fig. 2A.4). Quand un poids est soulevé ou abaissé, ses atomes se déplacent de façon organisée (soit vers le haut soit vers le bas) ; de même, les atomes d'un ressort se déplacent de façon ordonnée quand on le remonte et les électrons d'un

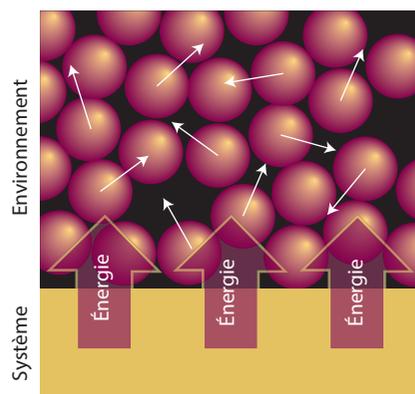


Figure 2A.3 Quand il y a transfert d'énergie du système au milieu extérieur (environnement) sous forme de chaleur, ce transfert provoque dans ce dernier une agitation désordonnée des atomes de ce dernier. Un transfert d'énergie du milieu extérieur au système exploite l'agitation désordonnée (agitation thermique) du milieu extérieur.

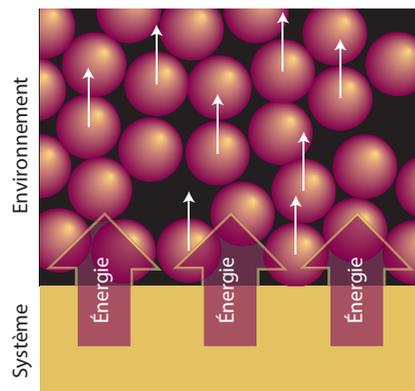


Figure 2A.4 Quand un système produit de l'énergie sous forme de travail, il provoque un déplacement ordonné des atomes du milieu extérieur (environnement). Les atomes représentés ici, par exemple, peuvent appartenir à un poids qui se trouve être soulevé. Le déplacement ordonné des atomes d'un poids qui chute fournit au système de l'énergie sous forme de travail.

courant électrique se déplacent de façon ordonnée dans une même direction. Un système qui produit un travail force les atomes ou les électrons du milieu extérieur à se mouvoir de façon organisée. De même, quand de l'énergie est fournie à un système sous forme de travail, les molécules du milieu extérieur servent à lui transférer de l'énergie de manière organisée, par exemple les atomes d'un poids sont abaissés ou un courant d'électrons le traverse.

La distinction entre travail et chaleur se fait au niveau du milieu extérieur. Le fait que, par sa chute, un poids puisse stimuler l'agitation thermique dans le système est sans rapport avec cette distinction : le travail est reconnu comme un transfert d'énergie utilisant le mouvement organisé des atomes du milieu extérieur, mais la chaleur comme un transfert d'énergie utilisant son agitation thermique. Dans la compression d'un gaz dans une enceinte adiabatique, par exemple, il y a un travail exercé en faveur du système lorsque les atomes du piston qui assure la compression descendent de façon ordonnée, mais enfoncer le piston a pour effet d'accélérer les molécules du gaz à des vitesses moyennes plus grandes. Les collisions entre molécules désorganisant rapidement les molécules quant à leur direction de déplacement, le mouvement ordonné des atomes du piston aboutit au bout du compte à stimuler l'agitation thermique dans le gaz. On observe la chute du poids entraînant la descente ordonnée de ses atomes et l'on peut dire que de l'énergie sous forme de travail a été fournie, même s'il stimule l'agitation thermique.

2A.2 Définition de l'énergie interne

En thermodynamique, l'énergie totale d'un système est appelée **énergie interne**, U , la somme des énergies cinétique et potentielle des entités constitutives (atomes, ions ou molécules) du système. Elle n'inclut pas l'énergie cinétique provenant des mouvements du système dans sa totalité, telle que l'énergie cinétique lorsqu'ils accompagnent la rotation de la Terre sur son orbite autour du Soleil. L'énergie interne désigne l'énergie qui est *interne* au système. On désigne par ΔU le changement d'énergie interne lorsqu'un système passe d'un état initial i , d'énergie interne U_i , à un état final f , d'énergie interne U_f . On a donc :

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (2A.1)$$

Notons que, comme partout en thermodynamique, on a utilisé la convention qui consiste à écrire $\Delta X = X_f - X_i$ où X désigne une grandeur (une fonction de l'état) du système.

L'énergie interne est une **fonction d'état** (ou *grandeur d'état*), une propriété dont la valeur ne dépend que de l'état du système et qui est indépendante de la façon dont cet état a été obtenu. Autrement dit, c'est une fonction des variables qui régissent l'état présent du système. La modification de l'une de ces variables d'état (la pression, par exemple) entraîne un changement (ou variation) d'énergie interne². Que l'énergie interne soit une fonction d'état a des conséquences primordiales (*sujet 2D*).

L'énergie interne est une *propriété extensive* d'un système (une propriété qui dépend de la quantité de matière d'un système, exprimée en joules ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$)). L'énergie interne molaire, U_m , est l'énergie interne divisée par la quantité de matière, $U_m = U/n$; c'est une *grandeur intensive* (une propriété indépendante de la quantité de matière), communément exprimée en kilojoules par mole (kJ mol^{-1}).

(a) Interprétation moléculaire de l'énergie interne d'un gaz

Une molécule possède un certain nombre de degrés de liberté de mouvement, tels que sa capacité à se déplacer dans l'espace (mouvement appelé *translation*), d'entrer en rotation et de vibrer. De nombreuses propriétés physiques et chimiques sont fonction des énergies associées à chacun de ces modes de mouvement. Par exemple, une liaison chimique peut se couper si une grande quantité d'énergie s'y concentre, notamment sous forme d'une vibration de forte énergie. L'énergie d'un échantillon augmente lorsque la température s'accroît et des états de plus haute énergie deviennent bien plus peuplés.

Le *théorème d'équipartition* de la mécanique classique, introduit dans la *boîte à outils 7*, peut être utilisé pour prévoir la contribution de chaque mode de mouvement d'une molécule à l'énergie interne d'un ensemble de molécules qui n'interagissent pas (c'est-à-dire d'un gaz parfait et à condition que les effets quantiques puissent être ignorés).

² N.d.t. : Pour une fonction d'état quelconque X qui passe d'une valeur à un état initial à valeur à un état final, il est plus classique de parler de *variation de la grandeur* X que de *changement de la grandeur* X . Néanmoins, nous utiliserons plus fréquemment cette deuxième expression, car elle traduit mieux le mot *change* utilisé par les auteurs en opposition au mot *variation*, et parce qu'il met mieux en relief le fait qu'il s'agit d'une différence entre deux états, indépendante du chemin suivi. Le terme *variation* est, en revanche, mieux adapté à une description de l'évolution continue d'une grandeur (ses variations) ainsi qu'aux différentielles dX et aux petits changements finis. Les termes *variation* et *changement* sont considérés comme équivalents dans le *livre vert*.

Boîte à outils 7 Le théorème d'équipartition

La loi de distribution de Boltzmann (cf. les *propos préliminaires* du texte) peut être utilisée pour calculer l'énergie moyenne associée à chaque mode de mouvement d'un atome ou d'une molécule d'un échantillon à une température donnée. Toutefois, quand la température est suffisamment haute pour que de nombreux niveaux soient occupés, il existe un raccourci beaucoup plus simple pour obtenir l'énergie moyenne qui consiste à utiliser le **théorème d'équipartition**. Ce théorème dit que

Dans un échantillon en équilibre thermique, la valeur moyenne de chaque contribution quadratique à l'énergie totale est égale à $\frac{1}{2}kT$.

L'expression *contribution quadratique* signifie simplement qu'il s'agit d'une contribution à l'énergie proportionnelle au

carré de la quantité de mouvement (comme dans l'expression de l'énergie cinétique, $E_c = p^2/2m$; cf. *boîte à outils 6*), ou au carré du déplacement par rapport à une position d'équilibre (comme pour l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique, $E_p = \frac{1}{2}k_s x^2$). Le théorème d'équipartition est une conclusion de la mécanique classique et, pour les systèmes quantifiés, n'est applicable que lorsque les niveaux d'énergie sont si peu écartés par rapport à kT que de nombreux états se trouvent être peuplés. À température suffisamment élevée, le théorème d'équipartition fournit de bonnes estimations des énergies moyennes associées à la translation et à la rotation. En revanche, les différences d'énergie entre les états vibrationnels ou électroniques sont généralement plus grandes, et le théorème d'équipartition a peu de chances de s'appliquer pour ces deux types de mouvement.

Brève illustration 2A.1

Un atome ou une molécule dans un gaz peut se déplacer en trois dimensions et son énergie cinétique translationnelle est la somme de trois contributions quadratiques, soit :

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Le théorème d'équipartition permet de prévoir que l'énergie moyenne pour chacune de ces contributions quadratiques est égale à $\frac{1}{2}kT$. Aussi, l'énergie cinétique moyenne s'écrit-elle $E_{\text{trans}} = 3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$. L'énergie de translation molaire est ainsi égale à $E_{\text{trans,m}} = \frac{3}{2}kT \times N_A = \frac{3}{2}RT$. À 25 °C, $RT = 2,48 \text{ kJ mol}^{-1}$, de sorte que la contribution de la translation à l'énergie interne molaire d'un gaz parfait est de 3,72 kJ mol⁻¹.

La contribution à l'énergie interne de l'ensemble des molécules d'un gaz parfait est indépendante du volume qu'elles occupent ; il n'y a pas d'interactions moléculaires et la distance entre cette molécule et les autres molécules du gaz n'a aucun effet sur l'énergie. Ainsi,

L'énergie interne d'un gaz parfait est indépendante du volume qu'il occupe.

En revanche, l'énergie interne de molécules qui interagissent dans un gaz réel ou dans une des phases condensées comporte en plus une contribution correspondant à l'énergie potentielle de leurs interactions, mais aucune expression simple ne peut en général être donnée. Toutefois, il reste vrai que, lorsque la température d'un système s'accroît, l'énergie interne augmente à mesure que les différents modes de mouvement interviennent progressivement et deviennent de plus en plus fortement excités.

(b) Formulation du premier principe

On trouve expérimentalement que l'énergie interne d'un système peut être modifiée soit en effectuant un travail en sa faveur soit en le chauffant. Alors que nous pouvons savoir comment le transfert d'énergie a eu lieu (car on peut observer si un poids a été levé ou abaissé dans le milieu extérieur, ce qui indique un transfert d'énergie sous forme de travail, ou si de la glace a fondu dans le milieu extérieur, ce qui indique un transfert d'énergie sous forme de chaleur), le système est aveugle quant au mode employé, travail ou chaleur.

La chaleur et le travail sont des modes équivalents pour modifier l'énergie interne d'un système.

Un système est comme une banque : il accepte des dépôts quel soit leur mode de versement (travail ou chaleur), mais stocke ses réserves sous forme d'énergie interne. On trouve aussi expérimentalement que, si un système est isolé du milieu extérieur, aucun changement d'énergie interne n'intervient. Ces observations sont maintenant connues et résumées comme suit par le **premier principe de la thermodynamique** :

L'énergie interne d'un système isolé est constante.

Premier principe de la thermodynamique

On ne peut utiliser un système pour produire du travail, le laisser isolé, puis revenir en s'attendant à le trouver dans son état d'ori-

gine, prêt à accomplir de nouveau le même travail. La preuve expérimentale de cette propriété vient de ce que l'on n'a jamais pu construire une machine à mouvement perpétuel (une machine qui fournirait du travail sans consommer de carburant ou une autre forme d'énergie).

En résumé, si l'on note w l'énergie fournie au système sous forme de travail, q l'énergie qui lui est transférée sous forme de chaleur et ΔU la différence consécutive d'énergie interne, il découle du premier principe que

$$\Delta U = q + w \quad \text{Expression mathématique du premier principe} \quad (2A.2)$$

L'équation 2A.2 exprime l'équivalence entre chaleur et travail et le fait que l'énergie interne reste constante dans un système isolé (pour lequel $q = 0$ et $w = 0$) ; elle stipule que l'augmentation ou la diminution d'énergie interne d'un système fermé est égale à l'énergie qui franchit la frontière sous forme de chaleur ou de travail. Cette équation prend en compte la convention dite *convention d'acquisition*, selon laquelle $w > 0$ ou $q > 0$ si de l'énergie est gagnée par le système sous forme de travail ou de chaleur et $w < 0$ ou $q < 0$ si de l'énergie est perdue³. Autrement dit, on considère l'afflux ou la perte d'énergie, sous forme de travail ou de chaleur, en se plaçant mentalement à l'intérieur du système.

Brève illustration 2A.2

Un moteur électrique produit chaque seconde 15 kJ d'énergie sous forme de travail mécanique et perd 2 kJ sous forme de chaleur libérée dans le milieu extérieur. Par seconde, le changement d'énergie interne du moteur, ΔU , est donc égal à $-2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$. Supposons maintenant que, quand un ressort est remonté, on lui ait fourni une énergie de 100 J sous forme de travail, mais que 15 J soient libérés sous forme de chaleur. Le changement d'énergie interne du ressort ΔU est égal à $100 \text{ J} - 15 \text{ J} = +85 \text{ J}$.

Note de bonne pratique Toujours donner le signe de ΔU (et de ΔX , en général), même s'il est positif.

2A.3 Travail d'expansion

On est en mesure maintenant d'utiliser la puissance du calcul infinitésimal en considérant des variations infinitésimales d'état (telles qu'une variation infinitésimale de température) et les différentielles consécutives de l'énergie interne dU . Si δw et δq sont respectivement le travail exercé en faveur du système et δq la chaleur qui lui est fournie, au lieu de l'équation 2A.2, on a :

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2A.3)$$

Pour utiliser cette équation, on doit être capable de relier δq et δw à ce qui se passe dans le milieu extérieur.

³ De nombreux ouvrages de techniques de l'ingénieur adoptent une convention opposée pour le travail : $w > 0$ ou $q > 0$ si de l'énergie est utilisée pour produire un travail ou de la chaleur dans le milieu extérieur.

Nous étudierons d'abord le **travail d'expansion**, c'est-à-dire le travail provenant d'un changement de volume. Ce type de travail inclut le travail effectué par un gaz lorsqu'il augmente de volume et qu'il repousse l'atmosphère. Cette situation se rencontre notamment dans le cas de nombreuses réactions chimiques qui produisent un gaz (par exemple la décomposition thermique du carbonate de calcium ou la combustion d'hydrocarbures) et dont les caractéristiques thermodynamiques dépendent du travail qu'elle peut effectuer pour laisser de la place aux gaz qu'elle produit. L'expression « travail d'expansion » recouvre également le travail associé aux variations négatives de volume, c'est-à-dire à la compression⁴.

(a) Expression générale du travail

Le calcul du travail d'expansion part de la définition figurant dans la *boîte à outils* 6 avec le signe de la force opposée écrit explicitement, soit :

$$\dot{d}w = -|F|dz \quad \text{travail effectué [définition]} \quad (2A.4)$$

Le signe négatif indique que, quand le système déplace un objet face à une force opposée d'intensité $|F|$, et qu'il n'y a pas d'autres changements, l'énergie interne du système qui produit le travail décroît. C'est-à-dire que, si dz est positif (mouvement en direction des z positifs), $\dot{d}w$ est négatif, et l'énergie interne diminue (dU est négatif dans l'équation 2A.3 à condition que $\dot{d}q = 0$).

Considérons maintenant le dispositif de la *figure* 2A.5, dans lequel une paroi du système est constituée d'un piston sans masse, sans frottement, rigide et parfaitement ajusté, dont l'aire de la surface est désignée par A . Si la pression extérieure est notée p_{ext} , l'intensité de la force agissant sur la face externe du piston s'écrit $|F| = p_{\text{ext}}A$. Quand le système se détend sur une distance dz face à une pression extérieure p_{ext} , il en résulte que le travail produit est égal à $\dot{d}w = -p_{\text{ext}}Adz$. La quantité Adz représente la variation infinitésimale de volume, dV , au cours de l'expansion, ce qui fait que le travail produit quand le volume du système varie de dV face à une pression p_{ext} s'écrit :

$$\dot{d}w = -p_{\text{ext}}dV \quad \text{Travail d'expansion} \quad (2A.5a)$$

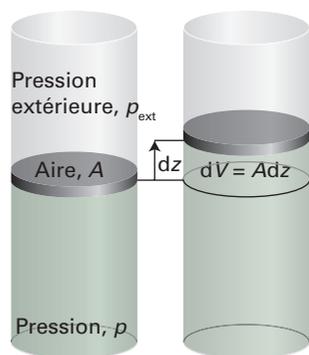


Figure 2A.5 Quand un piston dont l'aire de la surface est désignée par A est repoussé sur une distance dz , il balaie un volume $dV = Adz$. La pression extérieure p_{ext} est équivalente à un poids s'exerçant sur le piston, et la force qui s'oppose à l'expansion est égale à $p_{\text{ext}}A$.

⁴ N.d.t. : Bien retenir ce point. Ici, le mot *expansion* n'implique pas nécessairement une augmentation de volume, mais peut aussi s'appliquer (par convention) à une compression (ce qui est contraire à son sens normal et étymologique). Certains auteurs préfèrent parler de *détente* dans le sens d'expansion, mais ce terme se rapporte à un système qui est « tendu », c'est-à-dire sous pression par rapport au milieu extérieur. Nous l'utiliserons aussi quelquefois dans ce sens. On réserve généralement le terme de *dilatation* aux effets d'augmentation de volume par chauffage.

Tableau 2A.1 Différentes formes de travail*

Formes de travail	$\dot{d}w$	Remarques	Unité [†]
Changement de volume (expansion)	$-p_{\text{ext}}dV$	p_{ext} : pression extérieure dV : variation de volume	Pa m^3
Changement d'aire superficielle	$\gamma d\sigma$	γ : tension superficielle $d\sigma$: variation d'aire superficielle	N m^{-1} m^2
Changement de longueur	$f dl$	f : tension mécanique dl : variation de longueur	N m
Électrique	$V dQ$	V : potentiel électrique dQ : variation de charge	V C
	$Q dV$	dV : variation de potentiel	V
		Q : charge transférée	C

* On peut toujours exprimer le travail effectué en faveur d'un système sous la forme $\dot{d}w = -F dz$, où F représente une *force généralisée* et dz un *déplacement généralisé*.

[†] Pour que le travail soit exprimé en joules (J), 1 N m = 1 J et 1 V C = 1 J.

Pour calculer le travail total produit en passant du volume V_i au volume V_f , il suffit d'intégrer cette expression du volume initial au volume final, soit :

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV \quad (2A.5b)$$

La force qui s'exerce sur le piston, $p_{\text{ext}}A$, est équivalente à celle d'un poids qui serait soulevé à mesure que le volume du système s'accroît. Si, au contraire, le système est comprimé, le même poids est abaissé et l'équation 2A.5b s'applique, mais maintenant avec $V_f < V_i$. Il faut noter que c'est encore de la pression extérieure que dépend la valeur du travail. Cette conclusion, qui a de quoi surprendre, ne semble pas en accord avec le fait que le gaz présent à l'intérieur du récipient s'oppose à la compression. Toutefois, lorsqu'un gaz est comprimé, l'aptitude du *milieu extérieur* à effectuer un travail diminue d'une quantité qui dépend du poids qui est abaissé, et c'est cette énergie qui est transmise au système.

Pour les autres formes de travail (par exemple, le travail électrique), que nous appellerons soit **travail autre** que l'expansion soit **travail additionnel**, les expressions sont analogues, chacune étant le produit d'un facteur intensif (la pression, par exemple) et d'un facteur extensif (le changement de volume). Le *tableau* 2A.1 en cite quelques-unes. Nous allons pour l'instant continuer avec le travail associé à un changement de volume, le travail d'expansion, et nous verrons comment on peut l'obtenir à l'aide de l'équation 2A.5b.

(b) Expansion face à une pression constante

Supposons maintenant que la pression extérieure reste constante pendant toute l'expansion. Par exemple, le piston peut être repoussé par l'atmosphère, celle-ci exerçant la même pression pendant toute l'opération. Un exemple en chimie de cette situation est l'expansion d'un gaz formé au cours d'une réaction chimique dans une enceinte pouvant changer de volume. On peut maintenant calculer le terme de droite de l'équation 2A.5b en sortant la constante p_{ext} de l'intégrale, soit :

$$w = -p_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

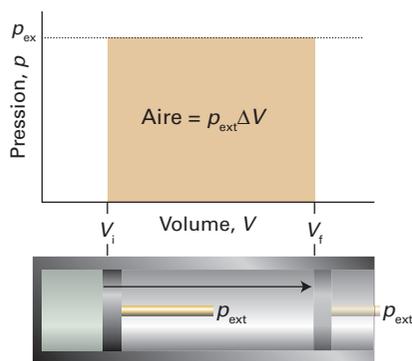


Figure 2A.6 Dans cet exemple de diagramme de Watt, le travail effectué par un gaz qui se détend face à une pression extérieure constante, p_{ext} , est égal à la surface ombrée.

Donc, si l'on écrit le changement de volume sous la forme $\Delta V = V_f - V_i$, on obtient :

$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V \quad \begin{array}{l} \text{Travail d'expansion} \\ \text{[Pression extérieure constante]} \end{array} \quad (2A.6)$$

Ce résultat est illustré graphiquement sur la figure 2A.6, où l'on utilise le fait qu'une intégrale peut être considérée comme une l'aire d'une surface. La valeur absolue de w , notée $|w|$, est égale à l'aire située sous la droite horizontale pour $p = p_{\text{ext}}$ entre le volume initial et le volume final. Le diagramme représentant p en fonction de V , et qui sert à calculer le travail d'expansion, est appelé **diagramme de Watt**. James Watt l'a utilisé pour la première fois pour indiquer certaines caractéristiques de fonctionnement de sa machine à vapeur.

Par **expansion libre**, on entend une expansion face à une force opposée nulle. Elle a lieu quand $p_{\text{ext}} = 0$. Selon l'équation 2A.6, on a dans ce cas :

$$w = 0 \quad \begin{array}{l} \text{Travail d'expansion libre} \end{array} \quad (2A.7)$$

C'est-à-dire qu'aucun travail n'est produit quand le système se détend librement. Une expansion de ce type intervient quand un système se détend face au vide.

Exemple 2A.1 Calcul du travail produit lors de la production d'un gaz

Calculer le travail produit quand 50 g de fer réagissent avec de l'acide chlorhydrique dans a) un récipient fermé d'un volume donné, b) un bécher ouvert à l'air libre à 25 °C en produisant $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2(\text{g})$.

Raisonnement Nous devons calculer la valeur absolue du changement de volume puis examiner la façon dont le processus a lieu. Si le volume ne change pas, le travail d'expansion est nul quelle que soit la façon dont se fait le processus. S'il n'y a pas de changement de volume, il n'y a pas de travail d'expansion cependant que la réaction se produit. Si le système augmente de volume face à une pression extérieure constante, on peut calculer le travail à l'aide de l'équation 2A.6. Les processus

dans lesquels une phase condensée se transforme en gaz présentent pour caractéristique générale le fait que le volume de la phase de départ peut habituellement être négligé devant celui du gaz qu'elle forme.

Solution En a) le volume ne peut pas varier, si bien qu'aucun travail ne peut être produit ; donc $w = 0$. En b) le gaz repousse l'atmosphère, et $w = -p_{\text{ext}} \Delta V$. Le volume initial peut être négligé car le volume final (après production de gaz) est de beaucoup supérieur, d'où $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{\text{ext}}$, n étant la quantité de matière de H_2 produit. Par conséquent,

$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V \approx -p_{\text{ext}} \times \frac{nRT}{p_{\text{ext}}} = -nRT$$

En examinant la réaction, $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, on voit que 1 mol de H_2 est produite quand 1 mol de Fe est consommée et donc que n peut être pris égal à la quantité d'atomes Fe qui ont réagi. La masse molaire de Fe étant de $55,85 \text{ g mol}^{-1}$, on en déduit que

$$\begin{aligned} w &= -\frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \\ &\approx -2,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Le système (le mélange réactionnel) produit donc 2,2 kJ de travail en repoussant l'atmosphère.

Remarque. Notons que la pression extérieure n'affecte en rien le résultat final : plus la pression est basse, plus le volume occupé par le gaz est grand, si bien que les effets se compensent.

Autocontrôle 2A.1 Calculer le travail d'expansion produit lors de l'électrolyse à pression constante de 50 g d'eau à 25 °C.

Réponse : -10 kJ

(c) Expansion réversible

En thermodynamique, on nomme **processus réversible** un changement d'état du système susceptible d'être inversé par une variation infinitésimale d'une variable d'état. L'adjectif *infinitésimal* est le maître-mot qui précise la signification habituelle du mot *réversible* pour désigner quelque chose susceptible de changer de direction. Un exemple de réversibilité est l'**équilibre thermique** de deux systèmes à la même température. Le transfert d'énergie sous forme de chaleur entre ces deux systèmes est réversible puisque, si la température de l'un des deux systèmes en équilibre thermique est abaissée d'une valeur infinitésimale, de l'énergie passe dans le système le plus froid ; si au contraire, elle est augmentée d'une valeur infinitésimale, de l'énergie quitte le système le plus chaud. Il existe une relation évidente entre les notions de réversibilité et d'équilibre : des systèmes en équilibre sont prédisposés à être le siège de changements réversibles.

Supposons qu'un gaz soit enfermé dans un cylindre muni d'un piston et que l'on ajuste la pression extérieure, p_{ext} , à la pression intérieure, p . Un tel système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur, car des variations infinitésimales de la pression dans un sens ou dans l'autre provoquent des variations infinitésimales du volume dans des directions opposées. Si la pression ex-

térieure est réduite d'une valeur infinitésimale, le gaz augmente légèrement de volume ; si, au contraire, elle est accrue d'une valeur infinitésimale, le gaz se contracte légèrement. Dans les deux cas, les changements sont réversibles au sens thermodynamique du terme. En revanche, si la pression extérieure est sensiblement supérieure à la pression intérieure, aucun abaissement infinitésimal de p_{ext} ne l'abaissera au-dessous de la pression du gaz et, de ce fait, n'inversera pas la direction du processus. Un tel système n'est pas en équilibre mécanique avec le milieu extérieur, et l'expansion est thermodynamiquement irréversible.

Pour réaliser une expansion réversible, on ajuste p_{ext} à p à chaque étape du processus. En pratique, cet ajustement pourrait être réalisé en retirant progressivement des poids du piston, de façon que la force descendante due aux poids corresponde toujours à la force ascendante variable due à la pression du gaz. Quand $p_{\text{ext}} = p$, l'équation 2A.5a devient :

$$dw = -p_{\text{ext}} dV = -pdV \quad \text{Travail d'expansion réversible} \quad (2A.8a)$$

La pression à l'intérieur du système apparaît dans cette expression du travail, mais c'est uniquement du fait d'avoir posé p_{ext} égal à p pour assurer la réversibilité. Le travail total de l'expansion réversible s'écrit donc :

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2A.8b)$$

On peut calculer l'intégrale si l'on sait exprimer la pression du gaz en fonction de son volume. L'équation 2A.8b permet de faire le lien avec la rubrique 1, car si l'on connaît l'équation d'état du gaz, on peut exprimer p en fonction de V et, dès lors, calculer l'intégrale.

(d) Expansion isotherme réversible d'un gaz parfait

Considérons maintenant l'expansion isotherme réversible d'un gaz parfait. On rend l'expansion isotherme en maintenant le système en contact thermique avec son environnement (par exemple un bain-marie à température constante). L'équation d'état s'écrivant $pV = nRT$, nous savons que l'on a toujours $p = nRT/V$, V étant le volume à chaque étape de l'expansion. Puisque la température T reste constante lors d'une expansion isotherme, on peut la sortir de l'intégrale (de même que n et R). Il en résulte que le travail d'expansion isotherme réversible d'un gaz parfait de V_i à V_f à température T s'écrit :

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{Travail d'une expansion isotherme réversible [gaz parfait]} \quad (2A.9)$$

Brève Illustration 2A.3

Quand un échantillon de 1 mol d'argon, considéré ici comme un gaz parfait, subit une expansion isotherme réversible à 20 °C en passant de 10 dm³ à 30 dm³, le travail produit est égal à

$$w = -(1,00 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (293,2 \text{ K}) \ln \frac{30,0 \text{ dm}^3}{10,0 \text{ dm}^3} \\ = -2,68 \text{ kJ}$$

Quand le volume final est supérieur au volume initial, par exemple lors d'une détente, le logarithme de l'équation 2A.9 est positif, donc $w < 0$. Dans ce cas, le système a fourni de l'énergie sous forme de travail au milieu extérieur, et il y a une contribution négative à son énergie interne. (Notons les précautions de langage ; nous verrons plus loin qu'il y a un afflux d'énergie compensatrice sous forme de chaleur, si bien que l'énergie interne globale reste constante lors d'une expansion isotherme d'un gaz parfait). Les équations montrent aussi qu'une plus grande quantité de travail est produite pour un changement de volume donné quand la température est plus haute. La plus forte pression du gaz confiné nécessite une pression opposée supérieure pour assurer la réversibilité, avec, pour conséquence, un travail plus important.

Le résultat du calcul peut être illustré par un diagramme de Watt : la valeur absolue du travail produit est donnée par la surface sous l'isotherme $p = nRT/V$ (fig. 2A.7). Sur cette figure, on a surimposé au diagramme la surface rectangulaire obtenue pour une expansion irréversible face à une pression extérieure constante, fixée à la même valeur finale que celle atteinte lors de l'expansion réversible. Le travail fourni est plus grand pour une expansion réversible (l'aire est plus grande), car le fait de faire concorder, à chaque pas du processus, la pression extérieure et la pression intérieure permet à l'énergie de poussée du système de ne pas être en partie gaspillée. On ne peut pas obtenir plus de travail que par le processus réversible, car, à chaque étape, une augmentation, même infinitésimale, de la pression extérieure entraîne une compression. Une partie de l'énergie de poussée étant gaspillée quand $p > p_{\text{ext}}$, on peut déduire de ce qui précède que le travail disponible est maximal pour un système fonctionnant réversiblement entre des états initial et final spécifiés.

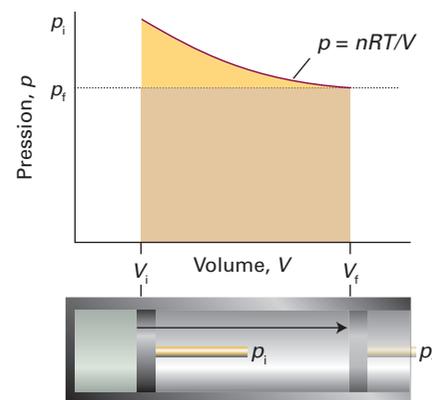


Figure 2A.7 Le travail effectué par un gaz parfait qui se détend réversiblement et isothermiquement est égal à la surface sous l'isotherme $p = nRT/V$. Le travail effectué au cours d'une expansion irréversible face à la même pression finale est égal à la surface rectangulaire représentée en un peu plus foncé. Notons que le travail réversible produit est supérieur au travail irréversible.

2A.4 Échanges de chaleur

Pour un système quelconque, la différentielle de l'énergie interne d'un système peut être exprimée par l'équation

$$dU = \delta q + \delta w_{\text{exp}} + \delta w_{\text{add}} \quad (2A.10)$$

où δw_{add} est le travail (avec l'indice « add » pour « travail additionnel ») s'ajoutant au travail d'expansion δw_{exp} . Par exemple, δw_{add} peut être le travail électrique produit en faisant passer un courant électrique dans un circuit. Un système maintenu à volume constant ne peut pas produire de travail d'expansion, si bien que, dans ce cas, $\delta w_{\text{exp}} = 0$. Si, de plus, le système ne peut fournir un travail d'aucune autre sorte (s'il n'y a pas, par exemple, une cellule électrochimique connectée à un moteur électrique), on a aussi $\delta w_{\text{add}} = 0$. Dans ces conditions :

$$dU = \delta q \quad \text{Chaleur transférée à volume constant} \quad (2A.11a)$$

On exprime cette relation en écrivant $dU = \delta q_V$, où l'indice V indique que le volume est constant. Pour un changement fini entre des états i et f le long d'un chemin à volume constant, on a :

$$\int_i^f dU = \int_i^f \delta q_V$$

ce qui peut être résumé comme suit :

$$\Delta U = q_V \quad (2A.11b)$$

Notons que nous n'avons pas écrit l'intégrale sur q sous la forme Δq car q , contrairement à U , n'est pas une fonction d'état. Il résulte de l'équation ci-dessus qu'en mesurant l'énergie fournie sous forme de chaleur à un système à volume constant, on mesure en fait son changement d'énergie interne.

(a) Calorimétrie

La **calorimétrie** est l'étude des transferts de chaleur qui accompagnent les processus physiques ou chimiques, et un **calorimètre** est un dispositif qui permet de les mesurer. La **bombe calorimétrique adiabatique** ou *calorimètre à bombe adiabatique* (fig. 2A.8) est le type d'appareil le plus courant pour mesurer q_V (et donc ΔU). On déclenche le processus qu'on souhaite étudier (une réaction chimique, par exemple) dans un récipient de volume constant, la « bombe ». Celle-ci est immergée dans un bain dont l'eau est agitée, et l'ensemble du dispositif constitue le calorimètre. Le calorimètre est lui-même immergé dans un bain-marie extérieur. On suit et on réajuste constamment la température de l'eau à l'intérieur du calorimètre et dans le bain-marie extérieur, ce qui permet d'éviter toute perte de chaleur du calorimètre vers le milieu extérieur (le bain-marie). Le calorimètre est donc bien adiabatique.

Le changement de température ΔT dans le calorimètre est proportionnel à l'énergie libérée ou consommée par la réaction sous forme de chaleur. En mesurant ΔT , on peut donc déterminer q_V et ainsi, obtenir ΔU . La meilleure façon de convertir ΔT en q_V consiste à étalonner le calorimètre à l'aide d'un processus produi-

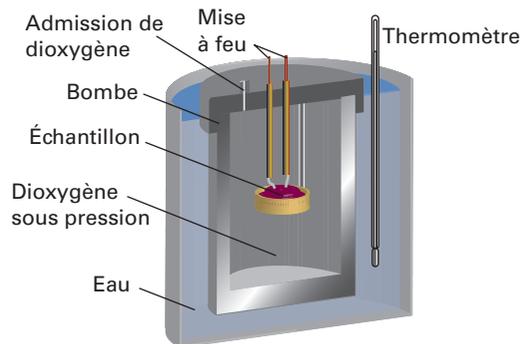


Figure 2A.8 Bombe calorimétrique à volume constant. La « bombe » est le récipient central, suffisamment résistant pour supporter des pressions élevées. Le calorimètre est l'ensemble du dispositif présenté. Pour assurer une parfaite adiabaticité, on immerge le calorimètre dans un bain-marie dont la température est continuellement réajustée à celle du calorimètre à chaque stade de la combustion.

sant une énergie connue, puis à déterminer la **capacité calorifique du calorimètre**⁵, C , intervenant dans la relation

$$q = C\Delta T \quad (2A.12)$$

La capacité calorifique du calorimètre peut aussi être mesurée électriquement en faisant passer dans une résistance, pendant un temps t donné, un courant d'intensité I produit par un générateur de courant continu avec aux bornes une tension $\Delta\phi$, car on a alors (cf. *boîte à outils* 8)⁶ :

$$q = It\Delta\phi \quad (2A.13)$$

Brève illustration 2A.4

Si l'on fait passer dans une résistance un courant de 10 A sous une tension d'alimentation de 12 V, pendant 300 s, l'équation 2A.13 permet de calculer l'énergie fournie sous forme de chaleur. On obtient :

$$q = (10.0 \text{ A}) \times (300 \text{ s}) \times (12 \text{ V}) = 3,6 \times 10^4 \text{ A V s} = 36 \text{ kJ}$$

Le résultat en joules est obtenu en utilisant les relations $1 \text{ A V s} = 1(\text{C s}^{-1}) \text{ V s} = 1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$. Si l'augmentation de température observée est de 5,5 K, on calcule que la capacité calorifique du calorimètre C est égale à $(36 \text{ kJ})/(5.5 \text{ K}) = 6,5 \text{ kJ K}^{-1}$.

On peut aussi déterminer C par combustion d'une certaine masse d'une substance (on utilise souvent de l'acide benzoïque) dont la chaleur de combustion est connue. Une fois C mesurée, il est facile de déduire la chaleur libérée à partir de l'élévation de température observée.

⁵ N.d.t. : Parfois appelée *constante calorimétrique*.

⁶ À noter que la tension d'un générateur est ici notée $\Delta\phi$ au lieu de U ailleurs dans le texte, cela afin d'éviter la confusion avec U , l'énergie interne. Une différence de potentiel est désignée par U , $\Delta\phi$ ou ΔV dans le *livre vert* (p. 16).

Boîte à outils 8 Charge électrique, intensité et énergie

Une **charge électrique** est exprimée en *coulombs*, C . La charge électrique élémentaire, e (la charge transportée par un seul électron ou un seul proton), est approximativement de $1,6 \times 10^{-19} C$. Le déplacement de la charge donne naissance à un courant électrique dont l'**intensité**, I , est exprimé en coulombs par seconde, ou *ampères*, A , avec $1 A = 1 C s^{-1}$. Si la charge électrique est celle d'électrons (comme pour un courant électrique dans un métal), une intensité de courant de $1 A$ représente un débit de 6×10^{18} électrons ($10 \mu\text{mol } e^-$) par seconde.

Quand un courant d'intensité I franchit une différence de potentiel ou tension, désignée par $\Delta\phi$, U ou ΔV (mesurée en volts, V , avec $1 V = 1 J A^{-1}$), la puissance, P , s'écrit :

$$P = I\Delta\phi$$

Il s'ensuit que si un courant d'intensité I passe dans un conducteur pendant un temps t , l'énergie fournie est donnée par l'équation

$$E = Pt = It\Delta\phi$$

Puisque $1 A V s = 1 (C s^{-1}) V s = 1 C V = 1 J$, l'énergie est obtenue en joules quand l'intensité du courant est en ampères, la différence de potentiel en volts et le temps en secondes. Cette énergie peut être fournie soit sous forme de travail (en faisant fonctionner un moteur) soit sous forme de chaleur (par un appareil de chauffage). Dans ce dernier cas, on a

$$q = It\Delta\phi$$

(b) Capacité calorifique

L'énergie interne d'un système augmente avec sa température. Cette augmentation dépend des conditions dans lesquelles on le chauffe, et nous supposons, pour l'instant, que l'échantillon est enfermé dans un volume constant, par exemple un gaz dans une enceinte d'un certain volume. Si l'on représente l'énergie interne en fonction de la température, on peut obtenir une courbe comparable à celle de la *figure 2A.9*. La pente de la tangente à la courbe à une température quelconque (sa dérivée) est appelée **capacité calorifique** (ou *capacité thermique*)⁷ du système à cette température. La **capacité calorifique à volume constant** est désignée par C_V et sa définition est fondée sur l'équation

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{Capacité calorifique à volume constant [définition]} \quad (2A.14)$$

(Les dérivées partielles et les notations utilisées ici sont examinées dans la *boîte à outils 9*.) L'énergie interne est de manière générale

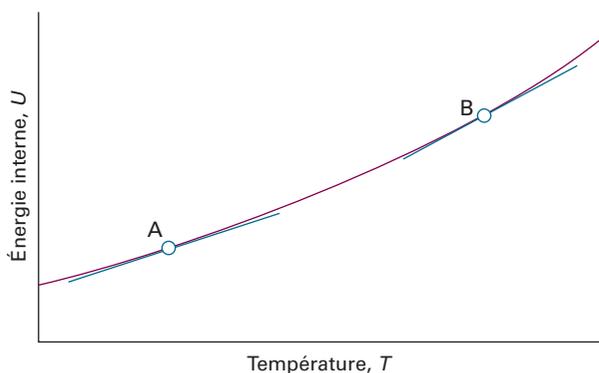


Figure 2A.9 L'énergie interne d'un système augmente avec sa température et ce diagramme représente cette augmentation quand on le chauffe à volume constant. La pente de la tangente à la courbe pour une température donnée est égale à la capacité calorifique à volume constant à cette température. Notons que, pour ce système, la capacité calorifique en B est supérieure à celle de A.

⁷ N.d.t. : Le terme *capacité calorifique* est généralement adopté en chimie, mais *capacité thermique* est l'usage le plus courant en physique.

une fonction à la fois de la température et du volume de l'échantillon, mais, le volume étant ici maintenu constant, comme spécifié par l'indice V , nous n'avons que ses variations avec la température (*fig. 2A.10*),

Brève illustration 2A.5

Dans la *brève illustration 2A.1*, il a été montré que la contribution translationnelle à l'énergie interne molaire d'un gaz parfait monoatomique est égale à $\frac{3}{2}RT$. Puisque que c'est l'unique contribution à l'énergie interne, on a $U_m(T) = \frac{3}{2}RT$, si bien que, de l'équation 2A.14, on déduit :

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{3}{2}RT \right\} = \frac{3}{2}R$$

La valeur numérique obtenue est de $12,47 J K^{-1} mol^{-1}$.

Les capacités calorifiques sont des propriétés extensives : $100 g$ d'eau, par exemple, ont 100 fois la capacité calorifique de $1 g$ (et requièrent de ce fait une énergie 100 fois supérieure pour produire la

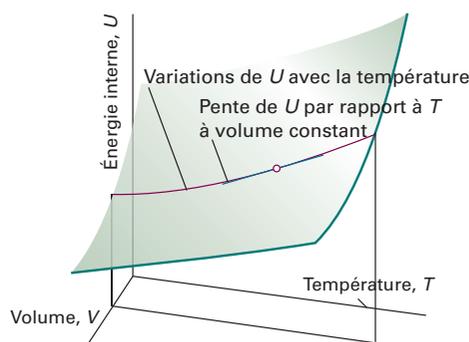


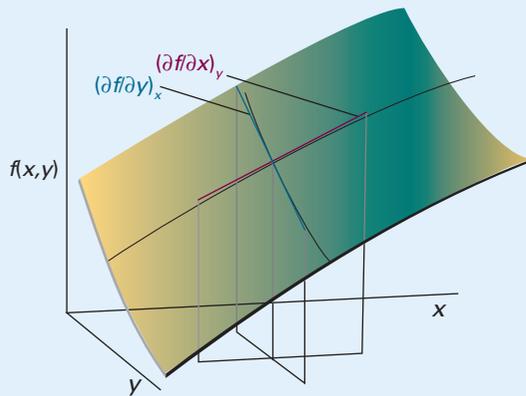
Figure 2A.10 L'énergie interne d'un système varie avec le volume et avec la température, par exemple conformément à la surface représentée. Les variations de l'énergie interne avec la température pour un volume donné constant sont illustrées par la courbe tracée parallèlement à l'axe de température. La pente de cette courbe en un point quelconque est donnée par la dérivée partielle $(\partial U / \partial T)_V$.

Boîte à outils 9 Dérivées partielles

La **dérivée partielle** d'une fonction à plus d'une variable, $f(x,y)$ par exemple, est la pente de cette fonction par rapport à l'une des variables, les autres étant maintenues constantes (croquis 1). Une dérivée partielle indique la façon dont varie une fonction quand on modifie une seule des variables, mais elle peut aussi être utilisée quand on modifie plus d'une variable par des quantités infinitésimales. C'est ainsi que, si f est une fonction de x et de y , pour des variations infinitésimales, dx et dy de x et de y , f varie de la quantité

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

où le symbole ∂ (d rond) est utilisé (au lieu de d) pour désigner une dérivée partielle et l'indice au niveau des parenthèses indique la variable qui est maintenue constante.



Croquis 1

La quantité df est appelée **différentielle** de f . Des dérivées partielles successives peuvent être prises dans n'importe quel ordre, soit :

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

même élévation de température). La **capacité calorifique molaire à volume constant**, $C_{V,m} = C_V/n$, est la capacité calorifique par mole de matière ; c'est une propriété intensive (toutes les grandeurs molaires sont intensives). Pour certaines applications, il est utile de connaître la **capacité calorifique massique** d'une substance⁸, qui est la capacité calorifique de l'échantillon divisée par sa masse, exprimée habituellement en grammes, $C_{V,s} = C_V/m$. La capacité calorifique massique de l'eau à la température ambiante est voisine de $4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Les capacités calorifiques dépendent de la température ; elles sont plus faibles à basse température. Toutefois, sur de petits intervalles de température autour et au-dessus de la température ambiante, les variations sont assez faibles, et, pour des calculs approchés, on peut considérer que les capacités calorifiques sont pratiquement constantes.

⁸ N.d.t. : Aussi appelée *capacité calorifique spécifique*, autrefois *chaleur massique* ou *chaleur spécifique*.

Par exemple, supposons que l'on ait la fonction $f(x,y) = ax^3y + by^2$ (la fonction portée sur le croquis 1). On a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3ax^2y \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = ax^3 + 2by$$

Donc, pour des variations infinitésimales de x et de y , la différentielle df s'écrit :

$$df = 3ax^2y dx + (ax^3 + 2by) dy$$

Pour vérifier que l'ordre dans lequel se font les dérivations successives est sans importance, on forme les équations

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^2y)}{\partial y}\right)_x = 3ax^2$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^3 + 2by)}{\partial x}\right)_y = 3ax^2$$

Maintenant, supposons que z soit une variable dont dépendent x et y (x , y et z peuvent, par exemple, représenter p , V et T). Les relations suivantes s'appliquent :

Relation 1. Quand x varie, z étant maintenu constant, on a les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

Relation 2 :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$$

Relation 3 :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

En combinant les relations 2 et 3, on obtient la **relation en chaîne eulérienne** :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

relation en chaîne eulérienne

La capacité calorifique peut être utilisée pour relier les changements d'énergie interne à celles de la température pour un système à volume constant. Il résulte de l'équation 2A.14 que

$$dU = C_V dT \quad \begin{array}{l} \text{Variations de l'énergie interne} \\ \text{en cours de chauffage} \\ \text{[volume constant]} \end{array} \quad (2A.15a)$$

c'est-à-dire qu'à volume constant une variation infinitésimale de température entraîne une variation infinitésimale d'énergie interne, la constante de proportionnalité étant égale à C_V . Si celle-ci est indépendante de la température sur l'intervalle considéré, on a :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V \overbrace{(T_2 - T_1)}^{\Delta T}$$

et un changement de température, ΔT , entraîne une diminution ou une augmentation finie d'énergie interne, ΔU , telle que

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{Changement fini d'énergie interne au cours d'un chauffage (volume constant)} \quad (2A.15b)$$

Un changement d'énergie interne pouvant être identifié à la chaleur fournie ou cédée à volume constant (éq. 2A.11b), la dernière équation peut s'écrire :

$$q_V = C_V \Delta T \quad (2A.16)$$

On a ainsi un moyen simple de mesurer la capacité calorifique d'un échantillon : on fournit à l'échantillon une quantité de chaleur connue (électriquement, par exemple) et l'on mesure l'élévation de température. Le rapport de la chaleur fournie divisée par la différence de température ($q_V/\Delta T$) donne la capacité calorifique de l'échantillon à volume constant. Une capacité calorifique

élevée implique que, pour une quantité d'énergie donnée, l'augmentation de la température est faible (l'échantillon a une forte aptitude à accepter de la chaleur).

Brève illustration 2A.6

Supposons qu'un thermoplongeur d'une puissance de 55 W soit immergé pendant 120 s dans un gaz contenu dans une enceinte adiabatique de volume constant et que l'on ait trouvé que la température du gaz a augmenté de 5 °C (une augmentation équivalente à 5 K). La quantité de chaleur fournie est égale à $(55 \text{ W}) \times (120 \text{ s}) = 6,6 \text{ kJ}$ (avec $1 \text{ J} = 1 \text{ W s}$). La capacité calorifique est calculée comme suit :

$$C_V = \frac{6,6 \text{ kJ}}{5,0 \text{ K}} = 1,3 \text{ kJ K}^{-1}$$

Liste des concepts clés

- 1. Le **travail** est le processus permettant de produire un mouvement face à une force opposée.
- 2. L'**énergie** d'un système est sa capacité à produire un travail.
- 3. Un **processus exothermique** est un processus au cours duquel de l'énergie sous forme de chaleur est dégagée.
- 4. Un **processus endothermique** est un processus dans lequel de l'énergie est acquise sous forme de chaleur.
- 5. La **chaleur** est le processus de transfert de l'énergie dû à une différence de température.
- 6. D'un point de vue moléculaire, le travail est un transfert d'énergie exploitant un mouvement ordonné d'atomes dans le milieu extérieur et la chaleur est un transfert d'énergie exploitant leur mouvement désordonné.
- 7. L'**énergie interne**, l'énergie totale d'un système, est une fonction d'état.
- 8. L'énergie interne augmente avec la température.
- 9. Le **théorème d'équipartition** peut être utilisé pour estimer en mécanique classique la contribution à l'énergie interne de chacun des modes de mouvement.
- 10. Le **premier principe** de la thermodynamique stipule que l'énergie interne d'un système isolé est constante.
- 11. Aucun travail n'est produit lors de l'expansion libre (expansion face à une pression nulle) d'un système.
- 12. Un **processus réversible** est un changement d'état du système susceptible d'être inversé à chaque étape par une variation infinitésimale d'une variable d'état.
- 13. Pour réaliser une **expansion réversible**, on ajuste à chaque instant la pression externe à la pression du système.
- 14. L'énergie transférée sous forme de chaleur à volume constant est égale au changement d'énergie interne.
- 15. La **calorimétrie** est l'étude quantitative des échanges de chaleur.

Liste des équations clés

Propriété	Équation	Remarques	Numéro d'équation
Premier principe de la thermodynamique	$\Delta U = q + w$	Convention	2A.2
Travail d'expansion infinitésimal	$\delta w = -p_{\text{ext}} dV$		2A.5a
Travail d'expansion d'un gaz face à pression extérieure constante	$w = -p_{\text{ext}} \Delta V$	$p_{\text{ext}} = 0$ pour une expansion libre	2A.6
Travail d'expansion réversible d'un gaz	$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$	Isotherme, gaz parfait	2A.9
Changement d'énergie interne	$\Delta U = q_V$	Volume constant, pas de travail additionnel	2A.11b
Chauffage électrique	$q = It\Delta\phi$		2A.13
Relation entre capacités calorifiques	$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	Définition	2A.14

SUJET 2B Enthalpie

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

Pour des processus se déroulant à pression constante, le concept d'enthalpie est central dans différentes études thermodynamiques, telles que pour celle de la quantité de chaleur entrant ou sortant d'un système où se produisent des réactions chimiques ou des transformations d'état physique des substances.

► Quelles sont les notions clés ?

Un changement d'enthalpie s'identifie à l'énergie transférée sous forme de chaleur à pression constante.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

On se servira ici de l'étude de l'énergie interne (sujet 2A) et de quelques aspects de celle des gaz parfaits (sujet 1A)

Le gain ou la perte d'énergie interne ne sont pas identiques à l'énergie transférée sous forme de chaleur quand le volume du système peut varier librement, notamment quand il est capable de se détendre ou de se contracter dans des conditions de pression constante. Dans ces conditions, une partie de l'énergie fournie au système sous forme de chaleur est restituée au milieu extérieur sous forme de travail d'expansion (fig. 2B.1), si bien que dU est inférieur à δq . Dans ce cas, la chaleur fournie à pression constante est égale au changement d'une autre grandeur thermodynamique du système, l'enthalpie.

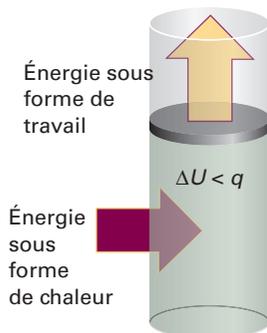


Figure 2B.1 Quand un système dont le volume peut varier librement supporte une pression constante, une partie de l'énergie fournie sous forme de chaleur peut retourner au milieu extérieur sous forme de travail. Dans ce cas, le changement d'énergie interne est plus faible que l'énergie fournie sous forme de chaleur.

2B.1 Définition de l'enthalpie

L'enthalpie, H , est définie par l'équation suivante :

$$H = U + pV \quad \text{Enthalpie [définition]} \quad (2B.1)$$

où p est la pression du système et V son volume. Les grandeurs U , p et V étant toutes trois des fonctions d'état, l'enthalpie est aussi une fonction d'état. Comme c'est le cas pour toute fonction d'état, la différence d'enthalpie ΔH entre tout couple d'états initial et final est indépendante du chemin parcouru.

(a) Changement d'enthalpie et transfert d'énergie

Une conséquence importante de la définition de l'enthalpie découlant de l'équation 2B.1 vient de ce que le gain d'enthalpie d'un système est égal à la chaleur qui lui est fournie dans des conditions de pression constante.

Approche formelle 2B.1 Dédire la relation entre un changement d'enthalpie et la quantité de chaleur transférée à pression constante

Dans une démonstration thermodynamique typique comme ici, une manière classique de procéder consiste à introduire les définitions successives des grandeurs concernées et à appliquer ensuite les contraintes appropriées.

Étape 1 Écrire une expression de $H + dH$ à partir de la définition de H

Pour une variation infinitésimale quelconque de l'état du système, U devient $U + dU$, p devient $p + dp$, V devient $V + dV$ et H varie de dH , soit :

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV \end{aligned}$$

Le dernier terme est le produit de deux quantités infinitésimales ; il peut être négligé. On note aussi qu'à droite (en bleu) on a $U + pV = H$, si bien que

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

et donc que

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Étape 2 Introduire la définition de dU

Puisque $dU = \delta q + \delta w$, cette expression devient :

$$dH = \delta q + \delta w + pdV + Vdp$$

Étape 3 Appliquer les contraintes appropriées

Si le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur à la pression p et s'il ne produit qu'un travail d'expansion, on a $\delta w = -pdV$ qui s'annule avec le terme pdV de l'équation ci-dessus, ce qui donne :

$$dH = \delta q + Vdp$$

À pression constante, $dp = 0$, d'où :

$$dH = \delta q \text{ (à pression constante, pas de travail additionnel)}$$

La contrainte d'une pression constante est indiquée par la lettre p en indice, si bien que cette équation peut s'écrire :

$$dH = \delta q_p \quad \text{Chaleur transférée à pression constante [variation infinitésimale]} \quad (2B.2a)$$

Cette équation indique que, s'il n'y a pas de travail autre que d'expansion effectué, le changement d'enthalpie est égal à l'énergie fournie sous forme de chaleur à pression constante.

Étape 4 Calcul de ΔH par intégration

Pour un changement fini, on intègre l'expression précédente d'un état i à un état f et l'on écrit :

$$\int_i^f dH = \int_i^f \delta q$$

Notons que l'intégrale sur δq n'est pas écrite Δq car q , contrairement à H , n'est pas une fonction d'état et que, de ce fait, la différence $q_f - q_i$ n'a pas de sens. Le résultat final s'écrit :

$$\Delta H = q_p \quad \text{Chaleur transférée à pression constante [quantité finie]} \quad (2B.2b)$$

Brève illustration 2B.1

On porte d'abord de l'eau à ébullition sous une pression de 1 atm. Quand on fait passer ensuite pendant 300 s un courant électrique d'intensité 0,5 A, fourni par une alimentation de 12 V, dans une résistance en contact thermique avec elle, on trouve que 0,798 g d'eau se vaporise. Le changement d'enthalpie (le gain d'enthalpie) s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta H = q_p &= It\Delta\phi = (0,50 \text{ A}) \times (300 \text{ s}) \times (12 \text{ V}) \\ &= 0,50 \times 300 \text{ J} \times 12 \end{aligned}$$

sachant que $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$. Comme 0,798 g d'eau représente $(0,798 \text{ g}) / (18,02 \text{ g mol}^{-1}) = (0,798 / 18,02) \text{ mol}$ de H_2O , l'enthalpie de vaporisation par mole de H_2O est égale à

$$\Delta H_m = \frac{0,50 \times 12 \times 300 \text{ J}}{(0,798 / 18,02) \text{ mol}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

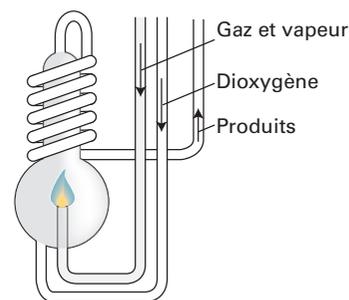


Figure 2B.2 Un calorimètre à flamme isobare est constitué de ce dispositif plongé dans un bain-marie agité. Une combustion se produit quand on fait passer une quantité connue de réactif pour alimenter la flamme, et l'on suit l'élévation de température.

(b) Calorimétrie

On peut mesurer un changement d'enthalpie par calorimétrie en suivant les variations de température accompagnant un processus physique ou chimique ayant lieu à pression constante. Un calorimètre pour l'étude des processus à pression constante est appelé **calorimètre isobare**. Un récipient isolé thermiquement et ouvert à l'air libre en est un exemple simple : on étudie la chaleur dégagée lors de la réaction en mesurant l'accroissement de température du contenu. Pour une réaction de combustion, on peut utiliser un **calorimètre adiabatique à flamme** pour mesurer ΔT lors de la combustion d'une quantité donnée de matière dans du dioxygène (fig. 2B.2). La méthode la plus élaborée pour mesurer les changements d'enthalpie consiste toutefois à utiliser l'**analyse calorimétrique différentielle**¹ (ACD, *DSC* pour *differential scanning calorimetry*), comme expliqué dans le *sujet 2C*. Les changements d'enthalpie et d'énergie interne peuvent aussi être mesurés par des méthodes non calorimétriques (*sujet 6C*).

Une autre façon d'obtenir ΔH consiste à mesurer le changement d'énergie interne à l'aide d'une bombe calorimétrique (*sujet 2A*), puis à convertir ΔU en ΔH . Les solides et les liquides ayant de faibles volumes molaires, pV_m est presque négligeable, de sorte que l'enthalpie molaire et l'énergie interne molaire sont pratiquement identiques ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). Par conséquent, si un processus ne met en jeu que des solides ou des liquides, les valeurs de ΔH et de ΔU sont presque égales. Du point de vue physique, de tels processus ne s'accompagnent que de très faibles variations de volume et le système ne transfère au milieu extérieur qu'une quantité négligeable d'énergie sous forme de travail, si bien que l'énergie fournie sous forme de chaleur reste entièrement dans le système.

Exemple 2B.1 Relation entre ΔH et ΔU

Le changement d'énergie interne molaire qui accompagne la conversion de 1,0 mol de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ sous forme de calcite en aragonite est de $+0,21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer la différence entre les ΔH_m et ΔU_m quand la pression est de 1,0 bar, sachant que les masses volumiques des deux polymorphes sont de $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ (calcite) et $2,93 \text{ g cm}^{-3}$ (aragonite).

Raisonnement Le point de départ du calcul est la relation entre l'enthalpie d'une substance et son énergie interne (ég. 2B.1). La

1. N.d.t. : Terme et abréviation normalisés (cf. *France Terme*).

différence entre les deux grandeurs peut s'exprimer en fonction de la pression et de la différence des deux volumes molaires ; ces derniers peuvent être calculés à partir de la masse molaire M et des masses volumiques, ρ , en appliquant la relation $\rho = M/V_m$.

Solution Le changement d'enthalpie qui accompagne la transformation s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= H_m(\text{aragonite}) - H_m(\text{calcite}) \\ &= \{U_m(a) + pV_m(a)\} - \{U_m(c) + pV_m(c)\} \\ &= \Delta U_m + p\{V_m(a) - V_m(c)\}\end{aligned}$$

où le symbole a désigne l'aragonite et c la calcite. Il s'ensuit, en remplaçant V_m par M/ρ , que

$$\Delta H_m - \Delta U_m = pM \left(\frac{1}{\rho(a)} - \frac{1}{\rho(c)} \right)$$

En introduisant les données et en utilisant $M = 100,09 \text{ g mol}^{-1}$, il vient :

$$\begin{aligned}\Delta H_m - \Delta U_m &= (1,0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (100,09 \text{ g mol}^{-1}) \\ &\quad \times \left(\frac{1}{2,93 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{2,71 \text{ g cm}^{-3}} \right) \\ &= -2,8 \times 10^5 \text{ Pa cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -0,28 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

D'où (puisque $1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$), $\Delta H_m - \Delta U_m = -0,28 \text{ J mol}^{-1}$, cette valeur ne représentant que 0,1 % de celle de ΔU_m .

Remarque. On voit qu'il est généralement justifié d'ignorer la différence entre l'enthalpie et l'énergie interne des phases condensées, sauf pour des pressions très élevées, pour lesquelles $p\Delta V$ n'est plus négligeable.

Autocontrôle 2B.1 Calculer la différence entre ΔH et ΔU accompagnant la transformation de 1,0 mol de Sn(s, gris) (masse volumique de $5,75 \text{ g cm}^{-3}$) en Sn(s, blanc) (masse volumique de $7,31 \text{ g cm}^{-3}$) sous 10,0 bar.

Réponse : $\Delta H - \Delta U = -4,4 \text{ J}$

Contrairement à ceux impliquant des phases condensées, les processus faisant intervenir des gaz ont des valeurs de changement d'énergie interne et d'enthalpie qui peuvent différer de façon appréciable. Dans ce cas, on peut relier l'enthalpie d'un gaz parfait à son énergie interne en posant $pV = nRT$ dans l'équation de définition de H . On obtient :

$$H = U + pV = U + nRT \quad (2B.3)$$

Cette relation implique que le changement d'enthalpie pour une réaction qui produit ou consomme un gaz dans des conditions isothermes s'écrit :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad \text{Relation entre } \Delta H \text{ et } \Delta U \text{ [processus isotherme, gaz parfait]} \quad (2B.4)$$

où Δn_g désigne le changement de quantité de molécules gazeuses au cours de la réaction.

Brève illustration 2B.2

Dans la réaction $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 3 mol de molécules de gaz sont remplacées par 2 mol de molécules de

liquide, d'où $\Delta n_g = -3 \text{ mol}$ et $\Delta V_g = -3$. Ainsi, à 298 K, quand $RT = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, les changements d'enthalpie et d'énergie interne qui interviennent dans le système sont liés par la relation suivante :

$$\Delta H_m - \Delta U_m = (-3) \times RT \approx -7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Notons qu'on a ici des kilojoules et non des joules comme dans l'exemple 2B.1. Le changement d'enthalpie est plus faible que celui d'énergie interne, car, bien qu'une certaine quantité de chaleur s'échappe du système pendant la réaction, le système se contracte lors de la formation du liquide, si bien que de l'énergie lui est restituée en raison du travail de la force de pression du milieu extérieur.

2B.2 Variations de l'enthalpie avec la température

L'enthalpie d'une substance augmente avec sa température. La raison est la même que pour l'énergie interne : des molécules sont excitées dans des états de haute énergie, de sorte que leur énergie totale augmente. La relation entre le gain d'enthalpie et l'élévation de température dépend des conditions opératoires (par exemple, à pression constante ou volume constant).

(a) Capacité calorifique à pression constante

On se trouve le plus souvent en chimie dans les conditions d'une pression constante, et la pente de la tangente à la courbe de l'enthalpie en fonction de la température à pression constante est appelée **capacité calorifique à pression constante**, C_p , à une température donnée (fig. 2B.3). Au plan formel on a :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{Capacité calorifique à pression constante [définition]} \quad (2B.5)$$

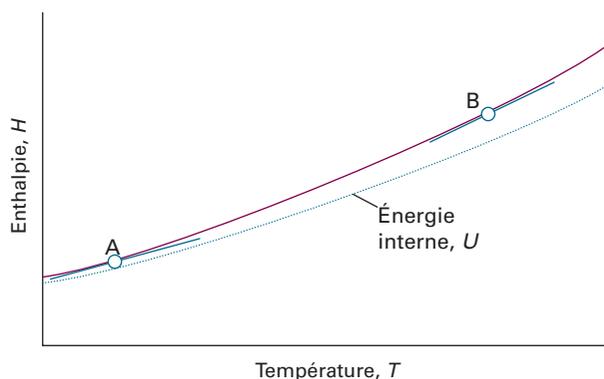


Figure 2B.3 La capacité calorifique à pression constante à une température particulière est égale à la pente de la tangente à la courbe de l'enthalpie en fonction de la température (à pression constante). Pour les gaz, à une température donnée, la pente de l'enthalpie en fonction de la température est plus forte que celle relative aux variations de l'énergie interne ; $C_{p,m}$ est donc supérieure à $C_{v,m}$.

La capacité calorifique à pression constante est l'analogue de la capacité calorifique à volume constant (sujet 2A) ; c'est une propriété extensive. La **capacité calorifique molaire à pression constante**, $C_{p,m}$, est la capacité calorifique par mole de substance ; c'est une propriété intensive.

La capacité calorifique à pression constante permet de rattacher les variations de l'enthalpie à celles de la température. Pour une variation infinitésimale de température, on a :

$$dH = C_p dT \text{ (à pression constante)} \quad (2B.6a)$$

Si la capacité calorifique est constante sur l'intervalle de température considéré, pour un accroissement fini de température on peut écrire l'équation suivante :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = C_p (\overbrace{T_2 - T_1}^{\Delta T})$$

qui peut se résumer sous la forme

$$\Delta H = C_p \Delta T \text{ (à pression constante)} \quad (2B.6b)$$

Puisqu'une augmentation d'enthalpie est égale à la chaleur fournie à pression constante, on utilise en pratique cette équation sous la forme :

$$q_p = C_p \Delta T \quad (2B.7)$$

Cette expression montre comment on peut mesurer la capacité calorifique d'un échantillon à pression constante : on fournit une quantité connue d'énergie sous forme de chaleur dans des conditions de pression constante (par exemple, à un échantillon à l'air libre pouvant augmenter librement de volume) et l'on enregistre la montée en température.

Les variations de la capacité calorifique avec la température peuvent parfois être ignorées quand l'intervalle de température est petit ; cette approximation est excellente pour un gaz parfait monoatomique (l'un des gaz rares à basse pression, par exemple). Toutefois, quand il est nécessaire de les prendre en compte, il est commode d'utiliser l'expression empirique approchée suivante :

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2B.8)$$

Les paramètres empiriques a , b et c sont indépendants de la température (tableau 2B.1). On les obtient en recherchant la meilleure concordance possible des résultats expérimentaux avec cette expression.

Tableau 2B.1 Capacités calorifiques molaires à pression constante en fonction de la température, $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$ *

	a	$b/(\text{10}^{-3} \text{ K}^{-1})$	$c/(\text{10}^5 \text{ K}^2)$
C(s, graphite)	16,86	4,77	-8,54
CO ₂ (g)	44,22	8,79	-8,62
H ₂ O(l)	75,29	0	0
N ₂ (g)	28,58	3,77	-0,50

* On trouvera un tableau plus complet des valeurs dans la section *Données des annexes*.

Exemple 2B.2 Calcul d'une augmentation d'enthalpie avec la température

Calculer le changement d'enthalpie molaire lorsque N₂ est chauffé de 25 °C à 100 °C. On utilisera les données de capacité calorifique du *tableau* 2B.1.

Raisonnement La capacité calorifique de N₂ varie avec la température, si bien qu'il n'est pas possible d'utiliser l'équation 2B.6b (où la capacité calorifique de la substance est supposée constante). On utilisera donc l'équation 2B.6a, en y reportant l'équation 2B.8 pour tenir compte de l'influence de la température sur la capacité calorifique, puis on intégrera l'expression obtenue de 25 °C à 100 °C.

Solution Les deux températures étant notées T_1 (298 K) et T_2 (373 K), la relation appropriée s'écrit :

$$\int_{H_m(T_1)}^{H_m(T_2)} dH_m = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

En utilisant l'intégrale A.1 de la section *Intégrales communes* des annexes, on obtient :

$$H_m(T_2) - H_m(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

En reportant les données numériques, on trouve :

$$H_m(373 \text{ K}) = H_m(298 \text{ K}) + 2.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Remarque. Si l'on avait supposé une valeur constante de 29,14 J K⁻¹ mol⁻¹ pour la capacité calorifique (celle donnée par l'équation 2B.8 pour $T = 298 \text{ K}$), on aurait obtenu une différence de 2,19 kJ mol⁻¹ entre les deux enthalpies, une valeur peu différente de celle découlant du calcul plus rigoureux.

Autocontrôle 2B.2 À très basse température, la capacité calorifique d'un solide est proportionnelle à T^3 , soit $C_{p,m} = aT^3$. Quelle est l'augmentation de l'enthalpie de cette substance quand on élève sa température de 0 à T (T restant proche de 0) ?

Réponse : $\Delta H_m = \frac{4}{1} a T^4$

(b) Relation entre les capacités calorifiques

La plupart des systèmes se dilatent quand on les chauffe à pression constante. Ils effectuent alors un travail en faveur du milieu extérieur et une partie de l'énergie qui leur est fournie sous forme de chaleur est restituée à l'environnement. De ce fait, la température d'un système augmente moins que lorsqu'on le chauffe à volume constant. Une plus faible élévation de température implique une capacité calorifique supérieure, si bien que l'on peut conclure que, dans la plupart des cas, la capacité calorifique à pression constante d'un système est supérieure à la capacité calorifique à volume constant. On montrera dans le cadre du *sujet* 2D que les deux capacités calorifiques sont reliées pour un gaz parfait par la relation suivante :

$$C_p - C_v = nR \quad \text{Relation entre les capacités calorifiques [gaz parfait]} \quad (2B.9)$$

Il en résulte que la capacité calorifique molaire pour un gaz parfait à pression constante est supérieure d'environ 8 J K⁻¹ mol⁻¹ à

celle à volume constant. La capacité calorifique à volume constant d'un gaz monoatomique étant d'environ $\frac{3}{2}R = 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (sujet 2A), la différence est loin d'être négligeable et doit être prise en

compte. En revanche, les deux capacités calorifiques sont généralement très proches l'une de l'autre pour les phases condensées et la différence peut normalement être ignorée.

Liste des concepts clés

- 1. L'énergie transférée à un système sous forme de chaleur à pression constante est égale au changement de son **enthalpie**.
- 2. Les changements d'enthalpie sont mesurés à l'aide d'un calorimètre à pression constante.
- 3. La **capacité calorifique à pression constante** est égale à la pente de la courbe de l'enthalpie en fonction de la température.

Liste des équations clés

Propriété	Équation	Remarques	Numéro d'équation
Enthalpie	$H = U + pV$	Définition	2B.1
Chaleur transférée à pression constante	$dH = dq_p$ $\Delta H = q_p$	Pas de travail additionnel	2B.2
Relation entre ΔH et ΔU à la température T	$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$	Les volumes molaires des phases condensées sont négligeables	2B.4
Capacité calorifique à pression constante	$C_p = (\partial H / \partial T)_p$	Définition	2B.5
Relation entre capacités calorifiques	$C_p - C_v = nR$	Gaz parfait	2B.9

SUJET 2C Thermochimie

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

La thermochimie est l'une des applications les plus importantes de la thermodynamique en chimie. Les données thermodynamiques permettent en effet d'avoir accès aux quantités de chaleur produites ou consommées au cours des réactions, comme celles intervenant dans la combustion des combustibles et l'oxydation des aliments. Ces données sont également largement utilisées dans d'autres applications de la thermodynamique en chimie.

► Quelles sont les notions clés ?

Les enthalpies de réaction peuvent être combinées pour fournir des données concernant d'autres réactions auxquelles on s'intéresse.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

Vous devez bien connaître la définition de l'enthalpie et son statut de fonction d'état (*sujet 2B*). Tout ce qui concerne les variations des enthalpies de réaction en fonction de la température nécessite de connaître ce qui a été dit concernant les capacités calorifiques (*sujet 2B*).

On appelle **thermochimie** l'étude de l'énergie transférée sous forme de chaleur au cours de réactions chimiques. C'est une branche de la thermodynamique, le contenu d'un vase réactionnel et le récipient lui-même formant un système thermodynamique et les réactions chimiques provoquant un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur. On peut donc utiliser la calorimétrie pour mesurer l'énergie produite ou consommée sous forme de chaleur par une réaction, puis identifier q à un changement d'énergie interne si la réaction a lieu à volume constant (*sujet 2A*) ou à un changement d'enthalpie si elle a lieu à pression constante (*sujet 2B*). Inversement, si l'on connaît ΔU ou ΔH pour une réaction, on peut calculer la chaleur que la réaction peut produire.

Nous avons déjà vu dans le cadre du *sujet 2A* qu'un processus qui libère de l'énergie sous forme de chaleur est dit exothermique et qu'un processus qui absorbe de l'énergie sous forme de chaleur est dit endothermique. Une libération de chaleur dans l'environnement impliquant une baisse de l'enthalpie du système, on a $\Delta H < 0$ pour un processus exothermique à pression constante. Ce processus est **exenthalpique**. À l'inverse, une absorption de chaleur venant du milieu extérieur aboutissant à un accroissement d'enthalpie, on a $\Delta H > 0$ pour un processus endothermique. Ce processus est **endenthalpique**. Donc :

processus exothermique (exenthalpique) : $\Delta H < 0$

processus endothermique (endenthalpique) : $\Delta H > 0$

2C.1 Changements d'enthalpie standards¹

Les changements d'enthalpie sont habituellement répertoriés pour des processus se déroulant dans des conditions standards. Le **changement d'enthalpie standard**², ΔH° , est le changement d'enthalpie pour un processus dans lequel les réactifs et les produits sont dans leur état standard :

L'état standard d'une substance dans un mélange à une température donnée est sa forme pure à une pression de 1 bar.

Spécification d'un état standard

Par exemple, l'état standard de l'éthanol liquide à 298 K est l'éthanol liquide pur à 298 K et 1 bar ; celui du fer solide à 500 K est le fer pur à 500 K et 1 bar. La définition d'état standard est plus subtile pour les solutions diluées (*sujet 5E*). De manière générale, le changement d'enthalpie standard pour une réaction ou un processus physique est la différence entre l'enthalpie des produits dans leur état standard et l'enthalpie des réactifs pris aussi dans leur état standard et à une même température donnée.

L'**enthalpie standard de vaporisation** $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$, par exemple, est le changement d'enthalpie par mole accompagnant la vaporisation d'un liquide pur sous 1 bar en un gaz à 1 bar, comme dans



Comme ces exemples l'indiquent, les enthalpies standards peuvent être données pour n'importe quelle température, mais, par convention, la température la plus fréquente pour présenter des données thermodynamiques est celle de 298,15 K. Sauf mention contraire ou précisées par un indice après ΔH , toutes les données thermodynamiques de cet ouvrage se rapporteront à cette température.

Note de bonne pratique Suivant la convention actuelle, on rattaché le nom de la transition au symbole Δ , comme dans $\Delta_{\text{vap}}H$. Néanmoins, l'ancienne convention ΔH_{vap} est encore largement utilisée. La nouvelle convention est plus logique, car l'indice désigne le type de transformation ; il ne se rapporte pas à la grandeur physique associée mais à la transformation concernée.

N.d.t. : Cette pratique est recommandée par l'UICPA (voir, par exemple, le *livre vert*, p. 60) ; elle est souvent maintenant adoptée dans la littérature francophone et s'applique à d'autres fonctions thermodynamiques et à d'autres transformations, ainsi qu'aux grandeurs d'activation (p. 795).

¹ N.d.t. : Le pluriel de l'adjectif *standard* figure dans les règles de rectification orthographique de l'*Académie française*, 1990. Le féminin n'est pas admis.

² N.d.t. : Le terme anglais *standard state* est parfois traduit par *état de référence*. Nous ne suivons pas cette pratique puisque les notions d'état standard et d'état de référence ne doivent pas être confondues, notamment pour les éléments (cf. *sujet 2C.2*, p. 54).

Tableau 2C.1 Enthalpies standards de fusion et de vaporisation*, $\Delta_{\text{trs}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$, à la température de transition

	T_f/K	Fusion	T_b/K	Vaporisation
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C ₆ H ₆	278,61	10,59	353,2	30,8
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656 (44,016 at 298 K)
He	3,5	0,021	4,22	0,084

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données des annexes*.

(a) Enthalpies de changement d'état physique des corps

Le changement d'enthalpie standard accompagnant un changement d'état de la matière (transition de phase) est appelé **enthalpie standard de transition** entre deux phases³ et désigné par $\Delta_{\text{trs}}H^\circ$ (tableau 2C.1). L'**enthalpie standard de vaporisation** $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ en est un exemple ; l'**enthalpie standard de fusion**, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$, la différence d'enthalpie molaire standard accompagnant la conversion d'un solide en liquide, en est un autre, soit :



Dans ce cas, il est parfois utile de connaître à la fois l'enthalpie molaire standard de transition à la température de transition et à la température conventionnelle de 298 K. Les différentes sortes d'enthalpie que l'on rencontre en thermochimie sont résumées dans le tableau 2C.2.

Tableau 2C.2 Enthalpies de transition et de réaction

Transition	Processus	Symbole*
Transition de phase	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{\text{us}}H$
Fusion	s \rightarrow l	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporisation	l \rightarrow g	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimation	s \rightarrow g	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mélange	Pur \rightarrow solution	$\Delta_{\text{mél}}H$
Dissolution	Soluté \rightarrow solution	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydratation	$X^\pm(\text{g}) \rightarrow X^\pm(\text{aq})$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomisation	Espèce polyatomique(s, l, g) \rightarrow atomes(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionisation	$X(\text{g}) \rightarrow X^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Gain d'électron	$X(\text{g}) + e^-(\text{g}) \rightarrow X^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ge}}H$
Réaction	Réactifs \rightarrow produits	Δ_rH
Combustion	Composé(s, l, g) + O ₂ (g) \rightarrow CO ₂ (g) + H ₂ O(l, g)	Δ_cH
Formation	Éléments \rightarrow composé	Δ_fH
Activation	Réactifs \rightarrow complexe activé	$\Delta^\ddagger H$

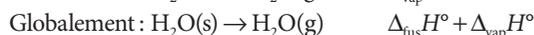
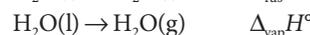
* Selon les recommandations de l'UICPA. Dans l'usage courant, mais non recommandé, l'indice désignant le processus est souvent accolé en suffixe à ΔH , soit ΔH_{trs} et ΔH_r . Toutes sont des grandeurs molaires.

³ N.d.t. : Autrefois appelée chaleur latente de changement d'état. L'adjectif latente indique que cette quantité est « cachée » avant d'être absorbée ou dégagée lors du changement d'état. Ce vocabulaire est à présent le plus souvent abandonné au profit des termes recommandés par l'UICPA (cf. *livre vert*, p. 60).

L'enthalpie étant une fonction d'état, la différence d'enthalpie est indépendante du chemin suivi entre les deux états. Cette propriété est très importante en thermochimie, car elle signifie qu'on obtient la même valeur de ΔH° quelle que soit la façon de réaliser le passage d'un même état initial à un même état final. On peut représenter, par exemple, le passage d'un solide à l'état vapeur, c'est-à-dire :

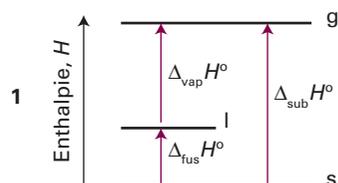


soit comme une sublimation (conversion directe de solide en vapeur), soit comme se produisant en deux étapes, une fusion suivie d'une vaporisation du liquide. On a donc :



Le résultat global étant le même, que le chemin soit direct ou indirect, le changement global d'enthalpie est identique dans les deux cas (1), et (pour des processus se déroulant à la même température) on peut conclure que l'on a :

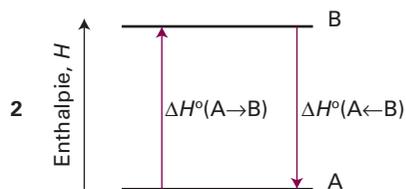
$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \Delta_{\text{vap}}H^\circ \quad (2C.1)$$



On en déduit immédiatement, toutes les enthalpies de fusion étant positives, que l'enthalpie de sublimation d'un corps est supérieure à celle de sa vaporisation (à une température donnée).

La propriété de H d'être une fonction d'état a pour autre conséquence que les changements d'enthalpie standards ΔH° d'un processus direct et de son inverse ne doivent différer que par leur signe (2), soit :

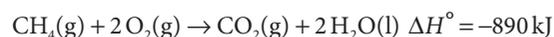
$$\Delta H^\circ(A \rightarrow B) = -\Delta H^\circ(A \leftarrow B) \quad (2C.2)$$



Par exemple, l'enthalpie de vaporisation de l'eau étant de $+44 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K, l'enthalpie de condensation de la vapeur d'eau à cette température est de -44 kJ mol^{-1} .

(b) Enthalpies de réaction

Il y a deux façons de noter le changement d'enthalpie qui accompagne une réaction chimique. La première consiste à écrire l'**équation thermochimique**, combinaison de l'équation chimique et du changement d'enthalpie standard qui lui correspond ; par exemple :

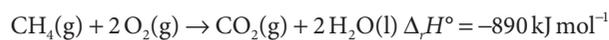


où ΔH° est le changement d'enthalpie provoqué par le passage des réactifs dans leur état standard aux produits, eux-mêmes dans leur état standard. Pour résumer :

Réactifs purs séparés dans leur état standard
→ produits purs séparés dans leur état standard

Sauf dans le cas de réactions ioniques en solution, les changements d'enthalpie accompagnant le mélange et la séparation des substances sont négligeables par rapport à la contribution de la réaction elle-même. Dans le cas cité plus haut de la combustion du méthane, la valeur standard se rapporte à la réaction dans laquelle 1 mol de CH_4 sous forme de méthane gazeux pur, à la pression de 1 bar, réagit complètement avec 2 mol de O_2 pur, à la pression de 1 bar, pour donner 1 mol de CO_2 gazeux pur à la pression de 1 bar et 2 mol d'eau liquide pure sous la pression de 1 bar ; elle se rapporte à la réaction à 298,15 K.

La seconde façon de procéder consiste à écrire l'équation chimique, puis à noter l'**enthalpie standard de réaction**, $\Delta_r H^\circ$. Ainsi, pour la combustion du méthane, on écrit :



Pour une réaction de la forme $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow 3 \text{C} + \text{D}$, l'enthalpie standard de réaction est donnée par l'équation

$$\Delta_r H^\circ = \{3H_m^\circ(\text{C}) + H_m^\circ(\text{D})\} - \{2H_m^\circ(\text{A}) + H_m^\circ(\text{B})\}$$

où $H_m^\circ(\text{J})$ est l'**enthalpie molaire standard** de l'espèce J à la température considérée. Le « par mole » dans les unités de $\Delta_r H^\circ$ découle seulement du fait que ce sont des enthalpies molaires qui apparaissent dans l'expression, et l'on interprète le « par mole » en faisant intervenir les coefficients stœchiométriques dans l'équation chimique. Dans le cas présent, « par mole » dans $\Delta_r H^\circ$ signifie « pour 2 mol de A », « pour 1 mol de B », « pour 3 mol de C », ou « pour 1 mol de D ». En généralisant, on a :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produits}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{Réactifs}} \nu H_m^\circ \quad (2\text{C.3})$$

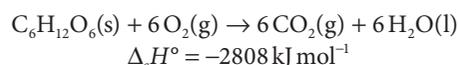
Enthalpie standard de réaction [définition]

où dans chaque cas on multiplie l'enthalpie molaire des espèces par leur coefficient stœchiométrique, ν (sans dimension et tous positifs). En elle-même, cette définition formelle n'a que peu d'intérêt pratique, car les valeurs absolues des enthalpies molaires standards sont inconnues. Dans la section 2C.2a sont indiquées les techniques pour résoudre ce problème.

Certaines enthalpies standards de réaction ont une importance particulière et portent des noms spéciaux. Par exemple, l'**enthalpie standard de combustion** $\Delta_c H^\circ$ est l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation totale d'un composé organique en CO_2 gazeux et H_2O liquide, si le composé contient seulement C, H et O, et en N_2 si le composé contient également N.

Brève illustration 2C.1

La combustion du glucose s'écrit :



La valeur ci-dessus indique que 2808 kJ d'énergie sous forme de chaleur se dégagent lorsque 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ brûle dans les conditions standards (à 298 K). D'autres valeurs sont données dans le tableau 2C.3.

Tableau 2C.3 Enthalpies standards de formation et de combustion de quelques composés organiques à 298 K*

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzène, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0	-3268
Éthane, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.7	-1560
Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1274	-2808
Méthane, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74.8	-890
Méthanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.7	-721

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* des annexes.

(c) Loi de Hess

En combinant les enthalpies standards de plusieurs réactions, on peut obtenir l'enthalpie d'une autre. Cette application du premier principe est appelée **loi de Hess** :

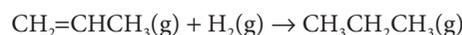
L'enthalpie standard d'une réaction globale est la somme des enthalpies standards des réactions individuelles suivant lesquelles une réaction peut être décomposée

Loi de Hess

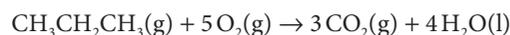
Les étapes individuelles n'ont, en pratique, pas besoin d'être réalisables : il peut s'agir de réactions hypothétiques, à la seule condition que les équations chimiques soient équilibrées stœchiométriquement. Du point de vue thermodynamique, la loi repose sur le fait que $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas du chemin suivi. La loi de Hess est importante par le fait que les données pour une réaction particulière, parfois difficiles à obtenir directement, peuvent être déduites indirectement en combinant les valeurs connues pour d'autres réactions.

Exemple 2C.1 Utilisation de la loi de Hess

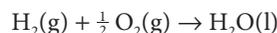
L'enthalpie standard de la réaction d'hydrogénation du propène,



est de -124 kJ mol^{-1} et celle de combustion du propane,



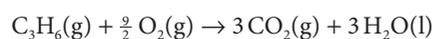
de $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. L'enthalpie standard de formation de l'eau,



est de -286 kJ mol^{-1} . Calculer l'enthalpie standard de combustion du propène.

Raisonnement Le but est ici de développer l'habileté à combiner plusieurs équations thermochimiques pour obtenir une nouvelle. Il faut donc ajouter ou soustraire les réactions données, en en ajoutant éventuellement d'autres, de façon à reproduire la réaction voulue, puis ajouter ou soustraire les enthalpies de réaction en suivant la même démarche.

Solution La réaction de combustion dont nous avons besoin s'écrit :



Cette réaction peut être considérée comme résultant de la somme suivante :

	$\Delta_r H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

Autocontrôle 2C.1 Calculer l'enthalpie standard d'hydrogénation du benzène liquide à partir de son enthalpie molaire de combustion ($-3268 \text{ kJ mol}^{-1}$) et de l'enthalpie standard de combustion du cyclohexane liquide ($-3920 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Réponse : -206 kJ mol^{-1}

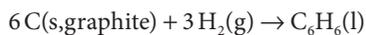
2C.2 Enthalpies standards de formation

L'enthalpie standard de formation, $\Delta_f H$, d'une substance est, par définition, l'enthalpie standard de la réaction correspondant à sa formation à partir des éléments dans leur état de référence⁴.

L'état de référence d'un élément est son état le plus stable à la température spécifiée et à la pression de 1 bar.

Spécification de l'état de référence d'un élément

À 298 K, par exemple, l'état de référence de l'azote est le gaz, diazote, formé de molécules N_2 ; pour le mercure, c'est le mercure liquide ; pour le carbone, il s'agit du graphite, et, pour l'étain, de la forme blanche (métallique). Il existe une exception à cette règle générale des états de référence : pour le phosphore on prend comme référence le phosphore blanc, bien que cet allotrope ne soit pas la forme la plus stable, mais simplement celui le plus facile à reproduire. Les enthalpies standards de formation sont exprimées, comme des enthalpies, par mole de molécules ou (pour les composés ioniques) par mole d'unités formulaires du composé. L'enthalpie standard de formation du benzène liquide à 298 K, par exemple, se rapporte à la réaction



et vaut $+49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Les enthalpies standards de formation des corps simples qui correspondent à des états de référence d'éléments sont prises égales à zéro à toute température, car ce sont les enthalpies de réactions « nulles » telles que $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$. On trouvera quelques exemples d'enthalpies de formation dans les tableaux 2C.4 et 2C.5 et, de façon plus complète, dans la section *Données* des annexes.

L'enthalpie standard de formation d'ions en solution pose un problème particulier, car il n'est pas possible de préparer une solution contenant seulement des cations ou seulement des anions. On ré-

⁴ N.d.t. : En français, on considère généralement que la notion d'élément se rapporte à une catégorie d'atomes de la classification périodique et non pas aussi, comme en anglais (cf. *Gold Book*), aux espèces homoatomiques correspondantes, et l'on parlait traditionnellement de *corps simple* en tant que manifestation physique d'un élément. Toutefois, l'appellation *corps simple* se rapporte le plus souvent maintenant au contraire de *corps composé*. Ainsi, O_2 et O_3 sont deux corps simples, deux *allotropes* de l'oxygène (P. Perrot, *Dictionnaire de thermodynamique – De l'absolu au zéro absolu*, InterEditions, Paris, 1994, p. 100 ; voir aussi le livre vert, p. 49). L'état de référence d'un élément correspond donc généralement ici au corps simple le plus stable et l'on pourrait parler de *corps simple de référence*.

sout ce problème en fixant à zéro, à toute température, l'enthalpie de formation d'un ion particulier, par convention l'ion hydrogène, $\text{H}^+(\text{aq})$ ⁵. On a ainsi :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad \text{ions en solution (convention)} \quad (2\text{C.4})$$

Brève illustration 2C.2

Si l'on obtient l'enthalpie de formation de $\text{HBr}(\text{aq})$ égale à -122 kJ mol^{-1} , on attribue la totalité de cette valeur à la formation de $\text{Br}^-(\text{aq})$, et l'on écrit $\Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{aq}) = -122 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette valeur peut alors être combinée, par exemple, avec l'enthalpie de formation de $\text{AgBr}(\text{aq})$ pour calculer la valeur de $\Delta_f H^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq})$, et ainsi de suite. Par essence, cette façon de procéder implique que les enthalpies de formation réelles des ions ne sont connues qu'à une constante près, choisie de sorte que la valeur standard de l'un d'entre eux, $\text{H}^+(\text{aq})$, soit égale à zéro.

Conceptuellement, on peut considérer qu'une réaction passe par la décomposition des réactifs en éléments dans leur état standard de référence, à partir desquels les produits sont ensuite formés. La valeur de $\Delta_r H^\circ$ de la réaction globale est donc la somme de ces enthalpies de décomposition des réactifs et de formation des produits. La décomposition étant l'inverse de la formation, l'enthalpie d'une étape de décomposition est identique à l'enthalpie de formation mais affectée du signe opposé (3).

Tableau 2C.4 Enthalpies standards de formation de quelques composés inorganiques, à 298 K*

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,82
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	+50,63
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33,18
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9,16
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411,15
$\text{KCl}(\text{s})$	-436,75

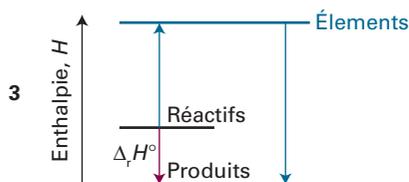
* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* des annexes.

Tableau 2C.5 Enthalpies standards de formation de quelques corps composés organiques, à 298 K*

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,81
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49,0
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$	-156
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238,66
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$	-277,69

* On trouvera un tableau plus complet de valeurs dans la section *Données* des annexes.

⁵ N.d.t. : Aussi appelé hydron.



Il s'avère ainsi qu'avec les enthalpies de formation des corps composés, nous disposons d'assez d'informations pour calculer l'enthalpie de n'importe quelle réaction à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produits}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Réactifs}} \nu \Delta_f H^\circ \quad (2C.5a)$$

Enthalpies standards de réaction
[Mise œuvre pratique]

où, dans chaque cas, les enthalpies de formation des espèces chimiques qui interviennent sont multipliées par leur **coefficient stœchiométrique**. Cette procédure est la mise en application de la définition formelle de l'équation 2C.3. Une manière plus élaborée pour exprimer le même résultat consiste à introduire les **nombre stœchiométriques** ν_j (ce qui est différent des coefficients stœchiométriques), qui sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. On peut alors écrire :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ (j) \quad (2C.5b)$$

Les **nombre stœchiométriques**, qui ont un signe, sont désignés par ν_j ou $\nu(j)$. Les **coefficients stœchiométriques**, qui sont tous positifs, sont désignés simplement par ν (sans indice).

Breve illustration 2C.3

D'après l'équation 2C.5a, l'enthalpie standard de la réaction $2 \text{HN}_3(l) + 2 \text{NO}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(l) + 4 \text{N}_2(g)$ est calculée comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, l) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, g)\} \\ &\quad - \{2\Delta_f H^\circ(\text{HN}_3, l) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, g)\} \\ &= \{-187,78 + 4(0)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad - \{2(264,0) + 2(90,25)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -896,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pour utiliser l'équation 2C.5b, on pose $\nu(\text{HN}_3) = -2$, $\nu(\text{NO}) = -2$, $\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = +1$ et $\nu(\text{N}_2) = +4$, puis on écrit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, l) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, g) - 2\Delta_f H^\circ(\text{HN}_3, l) \\ &\quad - 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, g) \end{aligned}$$

équation qui conduit au même résultat que ci-dessus.

2C.3 Variations des enthalpies de réaction avec la température

Les enthalpies standards d'un grand nombre de réactions importantes ont été mesurées à différentes températures. Mais, en l'absence de ces informations, on peut les calculer à différentes températures à partir des capacités calorifiques et de l'enthalpie de réaction à une température de référence (fig. 2C.1). Dans bien des cas, les données de capacité calorifique sont plus précises que celles d'enthalpies de réaction, si bien que, si l'on dispose des données adéquates, la méthode que nous allons décrire est plus précise qu'une mesure directe d'une enthalpie de réaction à une température élevée.

Il résulte de l'équation 2B.6a ($dH = C_p dT$) que, quand la température d'une espèce est portée de T_1 à T_2 , son enthalpie passe de $H(T_1)$ à

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2C.6)$$

(en supposant qu'aucune transition de phase n'ait lieu dans l'intervalle de température considéré.) Cette équation s'appliquant à chaque espèce intervenant dans la réaction, l'enthalpie standard de réaction passe de $\Delta_r H^\circ(T_1)$ à

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT \quad (2C.7a)$$

Loi de Kirchhoff

où $\Delta_r C_p^\circ$ est la différence des capacités calorifiques molaires entre les produits et les réactifs, tous dans leur état standard, pondérées par les coefficients stœchiométriques tels qu'ils apparaissent dans l'équation chimique, soit :

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{Produits}} \nu C_{p,m} - \sum_{\text{Réactifs}} \nu C_{p,m} \quad (2C.7b)$$

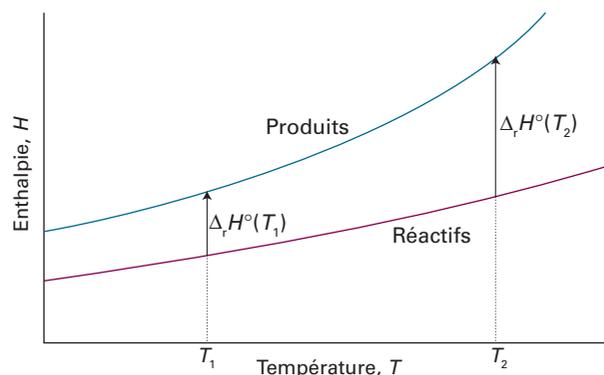


Figure 2C.1 Quand la température s'accroît, l'enthalpie des produits et celle des réactifs augmentent mais à des degrés différents. Dans les deux cas, les variations d'enthalpie dépendent des capacités calorifiques des substances concernées. Les variations de l'enthalpie de réaction reflètent les différences entre les variations des enthalpies des produits et des réactifs.

Avec les notations de l'équation 2C.5b, on obtient :

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_j \nu_j C_{p,m}^\circ(\text{J}) \quad (2C.7c)$$

L'équation 2C.7a est connue sous le nom de **loi de Kirchhoff**. On peut généralement supposer de façon assez sûre que $\Delta_r C_p^\circ$ est indépendante de la température, du moins sur des intervalles relativement réduits. Bien que les capacités calorifiques individuelles puissent varier, leurs différences varient moins. On prend parfois en compte les variations des capacités calorifiques avec la température en utilisant l'équation 2C.7a. Si $\Delta_r C_p^\circ$ est largement indépendant de la température de T_1 à T_2 , l'intégrale de l'équation 2C.7a s'écrit $(T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\circ$ et l'équation devient :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1) \quad (2C.7d)$$

Forme intégrée
de la loi
de Kirchhoff

Exemple 2C.2 Utilisation de la loi de Kirchhoff

L'enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 298 K est de $-241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estimer sa valeur à 100°C à partir des données suivantes des capacités calorifiques molaires à pression constante : $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $33,58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{H}_2(\text{g})$: $28,84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{O}_2(\text{g})$: $29,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. On suppose que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température.

Raisonnement Quand $\Delta_r C_p^\circ$ est indépendant de la température dans l'intervalle de T_1 à T_2 , on peut utiliser la forme intégrée de la loi de Kirchhoff, équation 2C.7d. Pour calculer l'enthalpie standard de formation à 100°C , on écrit l'équation chimique, on note les coefficients stœchiométriques et on calcule $\Delta_r C_p^\circ$ à partir des données.

Solution La réaction s'écrit $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, d'où :

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^\circ &= C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \{C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2, \text{g})\} \\ &= -9,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

On calcule ensuite :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(373 \text{ K}) &= -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \\ &\quad \times (-9,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -242,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Autocontrôle 2C.2 Calculer l'enthalpie standard de formation du cyclohexane liquide, $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ à 400 K à partir des valeurs du tableau 2C.5 et des données de capacité calorifique de la section Données des annexes.

Réponse : -163 kJ mol^{-1}

2C.4 Techniques expérimentales

L'outil classique de la thermochimie est le calorimètre (sujets 2A et 2B), et des avancées technologiques ont permis d'effectuer des mesures sur des échantillons de masse aussi faible que quelques milligrammes.

(a) Analyse calorimétrique différentielle

Un appareil d'analyse calorimétrique différentielle, ACD⁶ (DSC, pour *differential scanning calorimetry*) permet de mesurer la chaleur reçue ou dégagée par un échantillon à pression constante au cours d'un processus physique ou chimique lorsqu'on augmente de manière continue la température de l'échantillon et celle d'une matière de référence. Le terme « différentielle » signifie que l'on compare le comportement de l'échantillon à celui d'une matière de référence où n'intervient, au cours de l'analyse, aucune transformation physique ou chimique.

L'appareil d'ACD comporte deux petits compartiments que l'on chauffe électriquement à vitesse constante. La température, T , à un instant t au cours d'une montée linéaire est égale à $T = T_0 + \alpha t$, où T_0 désigne la température initiale et α sa vitesse d'accroissement. Un ordinateur ajuste la puissance électrique fournie pour maintenir la même température dans les deux compartiments tout au long de l'analyse (fig. 2C.2).

Si nul processus physique ou chimique n'intervient dans l'échantillon avant d'atteindre la température T , la quantité de chaleur fournie est égale à $q_p = C_p \Delta T$, avec $\Delta T = T - T_0$, la capacité calorifique C_p étant supposée être indépendante de la température. Puisque $T = T_0 + \alpha t$, il s'ensuit que $\Delta T = \alpha t$. En revanche si un quelconque processus chimique ou physique intervient et requiert ou dégage une quantité de chaleur $q_{p,\text{ex}}$, respectivement positive ou négative, la quantité de chaleur à transférer pour atteindre la même température T est égale à $q_p + q_{p,\text{ex}}$.

On interprète l'excès d'énergie transférée $q_{p,\text{ex}}$ ⁷ comme étant dû à un changement apparent de capacité calorifique de l'échantillon à pression constante, $C_{p,\text{ex}}$, et l'on écrit :

$$C_{p,\text{ex}} = \frac{q_{p,\text{ex}}}{\Delta T} = \frac{q_{p,\text{ex}}}{\alpha t} = \frac{P_{\text{ex}}}{\alpha} \quad (2C.8)$$

où P_{ex} , égal à $q_{p,\text{ex}}/t$, désigne le supplément de puissance électrique nécessaire pour que les températures des deux compartiments restent identiques. Une courbe d'ACD⁸ représente $C_{p,\text{ex}}$ en fonction

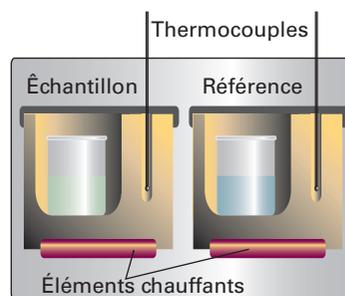


Figure 2C.2 Schéma d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle (ACD, DSC). On chauffe l'échantillon et la référence dans des cuves métalliques séparées mais identiques, et l'on mesure la différence de puissance électrique nécessaire pour maintenir les deux cuves à la même température pendant que celle-ci s'élève.

⁶ N.d.t. : Cf. note 1 p. 47.

⁷ N.d.t. : Indice « ex » pour « excès ».

⁸ N.d.t. : Le terme *thermogramme* est souvent employé comme synonyme de *courbe d'ACD*. Il est cependant utilisé aussi pour une *courbe de thermogravimétrie* (TG), technique dans laquelle on suit les variations de la masse de l'échantillon en fonction de sa température ou du temps. L'Office québécois de la langue française (GTD, voir à *thermogramme*) recommande de l'éviter.

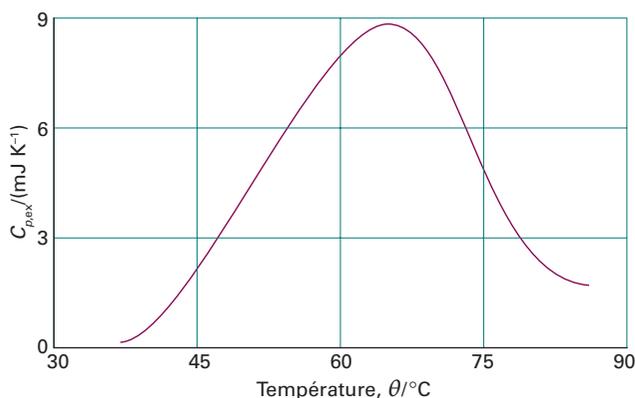


Figure 2C.3 Courbe d'analyse calorimétrique différentielle de la protéine ubiquitine à pH = 2.45. La protéine garde sa structure native jusqu'à environ 45°C, puis subit un changement de conformation endothermique (adapté de B. Chowdhry et S. LeHarne, *J. Chem. Educ.*, **74**, 236 (1997).)

de T (fig. 2C.3). Le changement d'enthalpie associé au processus est donné par l'équation suivante :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT \quad (2C.9)$$

où T_1 et T_2 sont respectivement les températures au début et à la fin du processus. Cette relation montre que le changement d'enthalpie correspond à la surface située sous la courbe de $C_{p,ex}$ en fonction de T .

(b) Titration calorimétrique isotherme

Le **titrage calorimétrique isotherme**, TCI (*ITC*, pour *isothermal titration calorimetry*) est aussi une technique différentielle du fait que le comportement thermique d'un échantillon est comparé avec celui d'une référence. Le dispositif est représenté sur la figure 2C.4. L'une des enceintes est diatherme (paroi thermiquement conductrice), et son volume est de quelques millilitres ; elle contient la substance de référence (de l'eau, par exemple) et comporte un dispositif de chauffage délivrant une puissance de quelques milliwatts. La seconde enceinte contient l'un des réactifs, tel qu'une solution d'une substance macromoléculaire possédant des sites liants ; elle comporte aussi un dispositif de chauffage. Au départ de l'expérience, on met en marche les deux dispositifs de chauffage, puis on transfère progressivement le second réactif par petites quantités (quelques millilitres) parfaitement connues. On mesure à chaque fois la puissance nécessaire pour maintenir la même différence de température par rapport à l'enceinte de réfé-

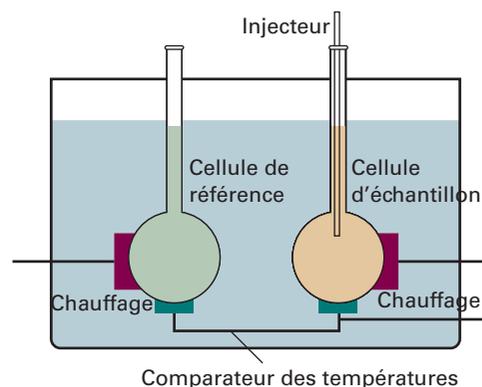


Figure 2C.4 Schéma de l'appareil utilisé dans le titrage calorimétrique isotherme.

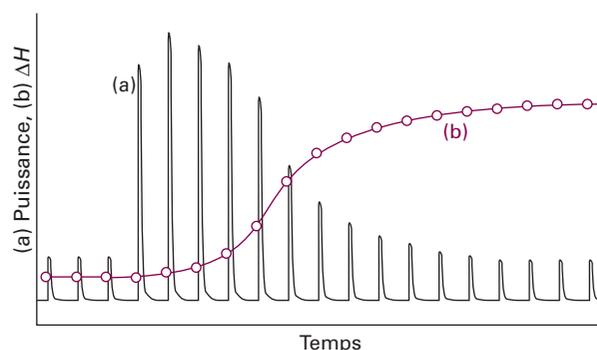


Figure 2C.5 (a) Enregistrement de la puissance électrique appliquée à chaque injection et (b) Somme des incréments successifs d'enthalpie au cours du titrage.

rence. Si la réaction est exothermique, une plus faible puissance est nécessaire ; si elle est endothermique, la puissance nécessaire est plus forte.

Des résultats typiques d'une opération de titrage isotherme sont illustrés sur la figure 2C.5, où sont représentées, en fonction du temps, les variations de puissance électrique nécessaires au maintien d'une même différence de température entre les enceintes. Pour chaque injection i , on peut calculer la quantité de chaleur fournie, $q_i = P_i \delta t$, à partir de la puissance P_i et du laps de temps δt pendant lequel on exerce le chauffage. Si V désigne le volume de la solution, c_i la concentration du réactif qui n'a pas réagi au moment de la i -ème injection et δc_i le changement de cette concentration, la quantité de chaleur δq_i générée ou absorbée s'écrit $V \Delta_r H \delta c_i = q_i$. Sachant que la somme des δc_i correspond à la concentration initiale connue du réactif, la somme de toutes les quantités q_i permet de calculer la valeur de $\Delta_r H$ pour la réaction étudiée.

Liste des concepts clés

- 1. L'enthalpie standard de transition est l'énergie transférée sous forme de chaleur lors d'une transition à pression constante dans des conditions standards.
- 2. L'état standard d'une substance quelconque à une température donnée est sa forme pure à la pression de 1 bar.

- 3. Une **équation thermochimique** est une équation chimique à laquelle est associé le changement d'enthalpie qui lui est propre.
- 4. La **loi de Hess** stipule que l'enthalpie standard d'une réaction globale est égale à la somme des enthalpies standards des réactions individuelles dans lesquelles une réaction peut être décomposée.
- 5. L'**enthalpie standard de formation** ($\Delta_f H$) d'une substance est l'enthalpie standard de la réaction correspondant à sa formation à partir des éléments dans leur état de référence.
- 6. L'**état de référence** d'un élément est son état le plus stable à la température spécifiée et à la pression de 1 bar.
- 7. Une **enthalpie standard de réaction** est la différence des enthalpies standards de formation des produits et des réactifs.
- 8. La **loi de Kirchhoff** exprime l'influence de la température sur une enthalpie de réaction.

Liste des équations clés

Propriété	Équation	Remarques	Numéro d'équation
Enthalpie standard de réaction	$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produits}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Réactants}} \nu \Delta_f H^\circ$ $\Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(j)$	ν : coefficients stœchiométriques ; ν_j : nombres stœchiométriques	2C.5
Loi de Kirchhoff	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$ $\Delta_r C_p^\circ = \sum_j \nu_j C_{p,m}^\circ(j)$ $\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r C_p^\circ$	If $\Delta_r C_p^\circ$ est indépendant de la température	2C.7a 2C.7c 2C.7d

SUJET 2D Fonctions d'état et différentielles exactes

► Pourquoi avez-vous besoin de connaître ce sujet ?

La thermodynamique permet de trouver des relations entre un grand nombre de propriétés. De ce point de vue, on trouvera dans le cadre de ce sujet un premier aperçu de la façon de manipuler des équations impliquant des fonctions d'état.

► Quelles sont les notions clés ?

Le fait que l'énergie interne et l'enthalpie soient des fonctions d'état conduit à des relations entre différentes propriétés thermodynamiques.

► Que devez-vous savoir au préalable ?

Vous devez bien savoir que l'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état (*sujets 2B et 2C*) et il faut que la notion de capacité calorifique vous soit familière. Vous devez être capables d'utiliser plusieurs des relations simples entre dérivées partielles (*boîte à outils 9, sujet 2A*).

Une **fonction d'état** est une grandeur qui ne dépend que de l'état présent d'un système, indépendamment de son « histoire ». L'énergie interne et l'enthalpie en sont deux exemples. Les grandeurs physiques qui dépendent du chemin entre deux états sont appelées **fonctions de chemin**. Le travail effectué pour préparer un état et l'énergie transférée sous forme de chaleur en sont des exemples. On ne parle pas d'un système dans un état particulier comme possédant du travail ou de la chaleur. Dans chaque cas, l'énergie transférée sous forme de travail ou de chaleur dépend du chemin suivi entre deux états et non de l'état lui-même.

Une part importante de la richesse conceptuelle de la thermodynamique vient de ce que nous pouvons utiliser les propriétés mathématiques des fonctions d'état pour tirer des conclusions importantes quant aux relations entre différentes propriétés physiques et pour effectuer des rapprochements parfois franchement inattendus. Sur le plan pratique, ces résultats sont importants, car il est possible de combiner les données expérimentales concernant différentes grandeurs pour en déduire celles relatives à celle voulue.

2D.1 Fonctions d'état et fonctions de chemin

Considérons un système pour lequel intervient la suite des processus représentés sur la *figure 2D.1*. L'état initial du système est désigné par i et son énergie interne par U_i . Le système produit un

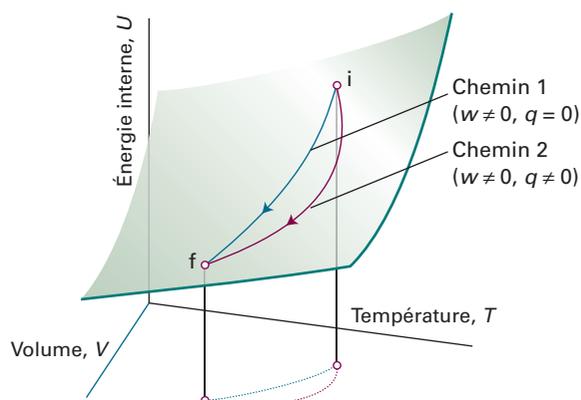


Figure 2D.1 À mesure qu'augmentent le volume et la température d'un système, l'énergie interne s'accroît. La figure présente un chemin adiabatique et un chemin non adiabatique, respectivement les chemins 1 et 2 ; ils correspondent à des valeurs de q et de w différentes, mais la valeur de ΔU est la même.

travail lorsqu'il se détend adiabatiquement jusqu'à l'état f . Dans l'état f , le système possède une énergie interne U_f et le travail effectué en faveur du système lorsqu'il passe de i à f suivant le chemin 1 est exprimé par w . On notera bien les termes employés : U est une grandeur caractéristique de l'état ; w est une grandeur qui dépend du chemin suivi. Considérons maintenant un autre processus, le chemin 2, dans lequel les états initial et final sont les mêmes, mais sans que l'expansion soit adiabatique. L'énergie interne de l'état initial et celle de l'état final sont identiques à celles qu'elles étaient précédemment (car U est une fonction d'état), mais, sur le second chemin, une certaine quantité d'énergie q' entre dans le système sous forme de chaleur et le travail w' n'est pas identique à w . Le travail et la chaleur sont des *fonctions de chemin*.

Si l'on fait suivre un certain chemin à un système (par exemple en le chauffant), U passe de U_i à U_f , et la différence globale est la somme (l'intégrale) de tous les changements infinitésimaux le long du chemin, soit :

$$\Delta U = \int_i^f dU \quad (2D.1)$$

La valeur de ΔU dépend des états initial et final du système, mais elle est indépendante du chemin qui les relie. Le fait que l'intégrale soit indépendante du chemin s'exprime mathématiquement en disant que dU est une *différentielle exacte*. Par définition, une **différentielle exacte** est une forme différentielle qui, par intégration, donne un résultat indépendant du chemin entre les états initial et final.

Quand un système est chauffé, l'énergie totale transférée sous forme de chaleur est la somme de toutes les contributions individuelles en chaque point du chemin, soit :

$$q = \int_{i, \text{chemin}}^f \dot{d}q \quad (2D.2)$$

Notons les différences entre cette équation et l'équation 2D.1. Premièrement, on n'écrit pas Δq , car q n'est pas une fonction d'état et l'énergie fournie sous forme de chaleur ne peut pas s'exprimer sous la forme $q_f - q_i$. Deuxièmement, on doit spécifier sur quel chemin porte l'intégration car q dépend du chemin choisi (par exemple, $q = 0$ pour un chemin adiabatique, alors que $q \neq 0$ pour un chemin non adiabatique entre les deux états du gaz). Cette dépendance vis-à-vis du chemin s'exprime en écrivant $\dot{d}q$ et en disant que $\dot{d}q$ est une **différentielle non exacte**. Par définition, une différentielle non exacte est une variation infinitésimale qui, par intégration, donne un résultat qui dépend du chemin entre les états initial et final. Le symbole \dot{d} souligne le fait qu'il ne s'agit pas d'une différentielle exacte et qu'il est donc nécessaire d'indiquer le chemin suivi lors de son intégration.

Le travail effectué en faveur du milieu extérieur pour faire passer le système d'un état à un autre dépend du chemin suivi entre les deux états considérés ; par exemple, il diffère selon que le changement s'effectue ou non de manière adiabatique. Ce n'est pas une fonction d'état, et, comme pour la chaleur, on écrit $\dot{d}w$ pour souligner qu'il ne s'agit pas d'une différentielle exacte.

Exemple 2D.1 Calcul du travail, de la chaleur et du changement d'énergie interne

Considérons, à l'intérieur d'un cylindre équipé d'un piston, un gaz parfait qui passe d'un état initial caractérisé par T et V_i à un état final caractérisé par T et V_f . Le changement d'état du système peut se faire de différentes façons, les plus simples étant les suivantes :

- Chemin 1, expansion libre face à une pression extérieure nulle ;
- Chemin 2, expansion isotherme et réversible.

Calculer w , q et ΔU dans les deux cas.

Raisonnement Pour trouver comment démarrer un calcul en thermodynamique, il est souvent conseillé de revenir aux premiers principes et de chercher un moyen d'exprimer la grandeur que l'on veut calculer en fonction de grandeurs plus simples à obtenir. Nous avons vu dans le *sujet 2B* que l'énergie interne d'un gaz parfait dépend seulement de sa température et non du volume occupé par les molécules. Dès lors, pour tout changement isotherme de l'état du système, on a $\Delta U = 0$. On sait, par ailleurs, que ΔU s'écrit de façon générale $\Delta U = q + w$. Pour trouver la solution, il conviendra de combiner ces deux expressions en choisissant l'équation appropriée du travail effectué par le système à partir des développements du *sujet 2A*.

Solution Puisque pour les deux chemins on a $\Delta U = 0$ et sachant que $\Delta U = q + w$, on déduit dans les deux cas que $q = -w$. Le travail d'expansion libre étant nul (*éq. 2A.7, sujet 2A*, $w = 0$), pour le chemin 1 on a $w = 0$ et donc aussi $q = 0$. Pour le chemin 2, le travail est donné par l'équation 2A.9, *sujet 2A* ($w = -nRT \ln(V_f/V_i)$) et l'on déduit $q = -nRT \ln(V_f/V_i)$.

Autocontrôle 2D.1 Établir les expressions de q , w et ΔU pour une expansion isotherme irréversible d'un gaz parfait face à une pression extérieure constante et non nulle.

$$0 = \Delta U, \Delta V, \Delta p = w, \Delta V, \Delta p = q : \text{Réponse}$$

2D.2 Changements d'énergie interne

Considérons un système fermé de composition constante (le seul type de système étudié dans la suite de ce sujet). L'énergie interne U peut être considérée comme une fonction de V , T et p , mais, puisqu'il existe une équation d'état qui relie ces grandeurs (*sujet 1A*), fixer les valeurs de deux des variables revient à fixer la troisième. Il est donc possible d'écrire U en fonction seulement de deux variables indépendantes, V et T , p et T ou p et V . Toutefois, il se trouve que choisir d'exprimer U en fonction du volume et de la température permet d'obtenir les expressions les plus simples.

(a) Considérations générales

L'énergie interne étant une fonction du volume et de la température, quand on fait varier ces deux grandeurs, la différentielle de l'énergie interne dU s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{Expression générale de la différentielle de } U \text{ par rapport à } T \text{ et } V \quad (2D.3)$$

On peut interpréter cette équation en disant que, dans un système fermé de composition constante, toute variation infinitésimale de l'énergie interne est une fonction linéaire des variations infinitésimales de volume et de température, les coefficients de proportionnalité étant les deux dérivées partielles (*fig. 2D.2*).

Dans bien des cas, l'interprétation physique des dérivées partielles est simple, et la thermodynamique ne devient vague et difficile que si l'on perd de vue leur signification. Le terme $(\partial U / \partial T)_V$

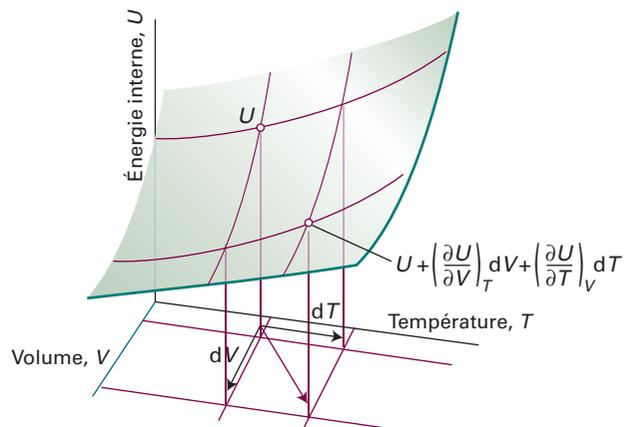


Figure 2D.2 Variation infinitésimale de U , notée dU , intervenant lorsqu'à la fois le volume et la température varient. Si l'on ignore les termes du deuxième ordre, la variation infinitésimale globale est la somme des variations infinitésimales associées aux variables prises séparément.

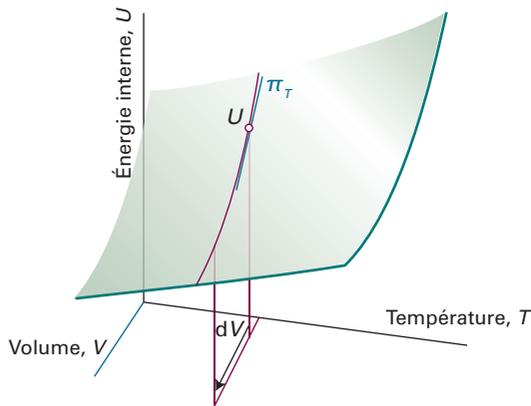


Figure 2D.3 La pression interne, π_T , est définie par la pente de la courbe de U en fonction de V à température constante.

est apparu dans le *sujet 2A* et nous avons vu qu'il s'agissait de la capacité calorifique à volume constant, C_V . L'autre coefficient, $(\partial U/\partial V)_T$, noté π , joue un rôle majeur en thermodynamique, car il exprime les variations de l'énergie interne d'une substance accompagnant les variations du volume qu'elle occupe à température constante (fig. 2D.3). Puisque π_T a les mêmes dimensions qu'une pression, et puisque cette grandeur rend compte des interactions entre les molécules au sein de l'échantillon, elle est nommée **pression interne**, définie par l'équation

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \text{pression interne [définition]} \quad (2D.4)$$

En adoptant les notations C_V et π_T , on peut écrire l'équation 2D.3 sous la forme :

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \quad (2D.5)$$

Il est montré dans le cadre du *sujet 3D* que la condition $\pi_T = 0$ (c'est-à-dire que l'énergie interne est indépendante du volume occupé par l'échantillon) peut servir à définir un gaz parfait, car elle implique l'équation d'état $pV \propto T$. Du point de vue moléculaire, quand il n'y a pas d'interactions entre les molécules, l'énergie interne est indépendante de leur distance et donc indépendante du volume occupé par l'échantillon, et $\pi_T = 0$. Quand le gaz est décrit par l'équation de van der Waals, avec le paramètre a correspondant à des interactions d'attraction prédominantes, une augmentation de volume accroît la distance moyenne entre les molécules et augmente donc aussi l'énergie interne. Dans ce cas, on s'attend à ce que $\pi_T > 0$ (fig. 2D.4). Cela est confirmé dans le *sujet 3D*, où il est montré que $\pi_T = na/V^2$.

James Joule pensait qu'il pourrait mesurer π_T en observant les changements de température d'un gaz se détendant dans le vide. L'expérience consistait à plonger deux récipients métalliques dans un bain-marie (fig. 2D.5) ; l'un contenait de l'air sous une pression d'environ 22 atm et le vide avait été fait dans l'autre. Joule tenta alors d'observer un changement de température de l'eau du bain lors de l'ouverture d'un robinet laissant l'air se détendre dans le récipient vide. Aucun changement ne fut observé.

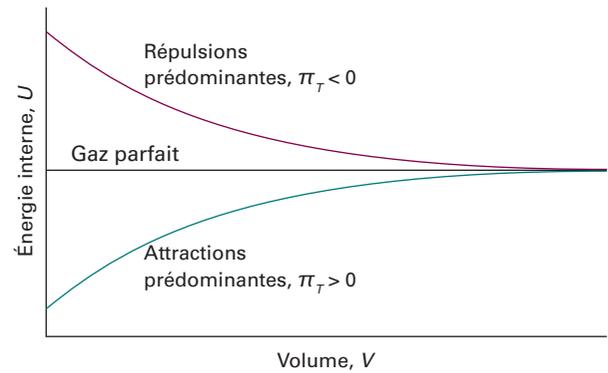


Figure 2D.4 Pour un gaz parfait, l'énergie interne est indépendante du volume (à température constante). Dans un gaz réel, si les attractions prédominent, l'énergie interne augmente avec le volume, car, en moyenne, les molécules deviennent de plus en plus éloignées les unes des autres ; si, au contraire, les répulsions prédominent, l'énergie interne diminue à mesure que le gaz augmente de volume.

Les implications thermodynamiques de cette expérience étaient les suivantes : aucun travail n'était effectué lors de la détente dans le vide, de sorte que $w = 0$; nulle énergie sous forme de chaleur n'était entrée ou sortie du système (le gaz) puisque la température du bain-marie n'avait pas changé, si bien que $q = 0$. Par conséquent, à la précision près de la mesure, on avait $\Delta U = 0$. La conclusion que tira Joule de son expérience fut que l'énergie interne restait constante et donc que $\pi_T = 0$. L'expérience de Joule était toutefois grossière. En particulier, le dispositif avait une si grande capacité calorifique que le changement de température produit en réalité par le gaz (réel) était trop faible pour pouvoir être mesuré. Joule tirait une propriété limite essentielle d'un gaz parfait ($\pi_T = 0$) puisqu'il n'avait pas été en mesure de détecter les faibles écarts de température qui auraient dû se manifester pour un gaz réel.

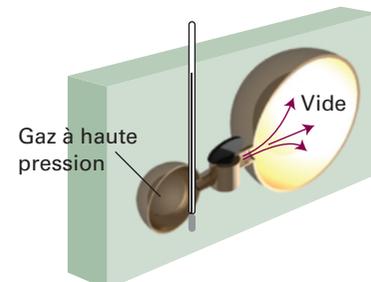


Figure 2D.5 Schéma du dispositif utilisé par Joule pour tenter de mesurer le changement d'énergie interne accompagnant la détente isotherme d'un gaz. La chaleur absorbée par le gaz est proportionnelle au changement de température du bain.

Chimie physique

L'ouvrage de référence en Chimie Physique !

Ce livre exerce une influence internationale sur le développement et l'enseignement de la chimie physique. Il se démarque par sa pédagogie active, sa présentation originale structurée en sujets, sa façon d'expliquer les phénomènes physiques et son ouverture aux autres disciplines telles que la biochimie, la thermodynamique, l'environnement, etc.

Une nouvelle organisation pour cette 5^e édition

En vue de donner une approche plus dynamique et plus transversale de la chimie-physique, le livre est maintenant structuré en rubriques qui regroupent plusieurs sujets complémentaires ; ceux-ci peuvent être vus indépendamment les uns des autres. C'est un outil précieux pour l'étude et la recherche des étudiants.

De nombreuses ressources pédagogiques jalonnent ce livre :

- ▶ Des encadrés **Approches formelles**
- ▶ Des **Boîtes à outils** du chimiste
- ▶ La mise en évidence des équations importantes
- ▶ Des brèves illustrations
- ▶ Des exemples, dans lesquels on applique les notions vues
- ▶ La liste des concepts clés et des équations à la fin de chaque sujet
- ▶ Des questions de réflexion, des exercices et des problèmes à la fin de chaque rubrique
- ▶ Des annexes

- Des rappels des concepts clés et les équations
- De nombreux encadrés pédagogiques
- Des exercices et des problèmes avec leur solution en ligne
- Des compléments en ligne axés sur la pratique

Une 5^e édition interactive

En vous connectant sur la page internet du livre, vous découvrirez un grand nombre de documents complémentaires en libre accès pour les détenteurs de l'ouvrage.



Les étudiants auront accès en anglais sur

www.deboecksuperieur.com/site/306370 :

- ▶ Aux fiches *Impacts* : exemples d'application de la chimie
- ▶ Aux fiches *A deeper look* : développements plus approfondis de certains sujets
- ▶ Aux tables de caractères de la théorie des groupes
- ▶ Aux corrigés détaillés de certaines d'exercices et problèmes

Traduction de la 11^e édition anglaise

Jean Toullec, directeur de recherche retraité du CNRS en chimie organique physique et ancien professeur associé aux Universités Denis Diderot de Paris et de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, est membre actif de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) et ancien président de la commission spécialisée de terminologie de la chimie et des matériaux. Il est le coauteur de plusieurs ouvrages d'adaptation aux recommandations de l'IUPAC, dont notamment *Grandeurs, unités et symboles de la chimie physique*, la traduction officielle du *Green Book*, publiée aux éditions De Boeck Supérieur.

Chez le même éditeur

