



الجمهورية الجزائرية الشعبية الديمقراطية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
تروزا التعليم العلمي والبحث العالي



Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université Ibn-Khaldoun Tiaret



Faculté des sciences appliquées

Département des sciences et de la technologie

Polycopie de la matière:

Chimie II (Thermodynamique)

Cours et exercices corrigés

Destiné aux étudiants : 1^{ère} Année Socle Commun Licences (L1) (ST)

Présenté par : Mr. BENABDELLAH Abdelkader

Examiné par :

<i>Noms et Prénoms</i>	<i>Grade</i>	<i>Etablissement</i>
<i>KHATEMI Belkheir</i>	<i>Pr</i>	<i>Univ-Tiaret</i>
<i>CHOUGUI Abdelkader</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ-Tiaret</i>

Préface

Ce Polycopié de Chimie II (Thermodynamique) s'adresse particulièrement aux étudiants de première année Socle Commun Licences (L1) de Sciences et Technologies (ST). Le contenu de ce document porte essentiellement sur les trois principes de la thermodynamique et leurs applications, avec une partie sur l'enthalpie libre.

Le manuscrit est constitué de cours avec exercices corrigés, il est conforme aux programmes de thermodynamique (1^{ère} ST) agréée par le ministère. Sa présentation didactique est le fruit de plusieurs années d'expérience pédagogique de l'auteur. Son contenu résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques.

Les cours sont présentés de façon simplifiée et renforcé avec une série d'exercices corrigés est donnée à la fin de chaque chapitre, afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler les nouvelles notions pour mener à bien son examen.

Le polycopié est composé de sept chapitres organisés comme suit :

- **Chapitre I** : Généralités sur la thermodynamique
- **Chapitre II** : Chaleur, travail et Calorimétrie
- **Chapitre III** : 1^{er} Principe de la thermodynamique
- **Chapitre IV** : Applications du 1^{er} principe a thermodynamique à la
Thermochimie
- **Chapitre V** : 2^{ème} Principe de la thermodynamique
- **Chapitre VI** : 3^{ème} Principe et entropie absolue
- **Chapitre VII** : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

SOMMAIRE

Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

I.1. Introduction	[2]
I.2. Propriétés fondamentales des fonctions d'état	[3]
I.3. Rappel des définitions mathématiques	[3]
I.3.1. Différentielle d'une fonction d'état (1 ^{ère} dérivée et 2 ^{ème} dérivée croisée)	[3]
I.3.2. Condition mathématique d'une fonction d'état (D.T.E)	[4]
I.4. Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur	[7]
I.4.1. Les constituants ou la composition d'un système	[7]
I.4.2. Les différents types de systèmes (ouvert, fermé, isolé)	[7]
I.4.2.1. SYSTÈME OUVERT	[7]
I.4.2.2. SYSTÈME FERMÉ	[8]
I.4.2.3. SYSTÈME ISOLÉ	[8]
I.5. Description d'un système thermodynamique	[8]
I.5.1. Etat d'un système thermodynamique	[8]
I.5.2. Variables (paramètres ou grandeurs) d'état	[8]
I.5.3. Fonctions d'état	[8]
I.5.4. Grandeurs extensives et intensives	[9]
I.5.5. Équation d'état des gaz parfaits	[9]
I.5.6. Équation d'état des gaz réels (Vander Waals, Berthelot,)	[9]
I.6. Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système	[10]
I.6.1. Etat d'équilibre mécanique	[10]
I.6.2. Etat d'équilibre thermique	[10]
I.6.3. Etat d'équilibre chimique	[10]
I.7. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur	[11]
I.7.1. Transferts ou échanges d'énergie (travail, chaleur)	[11]
I.7.2. Transferts ou échanges de matière	[12]
I.8. Transformations de l'état d'un système (opération, évolution)	[12]
I.8.1. Transformations d'un gaz parfait	[12]
I.8.1.1. Transformation isochore d'un gaz parfait	[12]
I.8.1.2. Transformation isobare d'un gaz parfait	[12]
I.8.1.3. Transformation isotherme d'un gaz parfait	[12]
I.8.1.4. Transformations adiabatiques d'un gaz parfait	[13]
I.8.1.5. Transformations (ouvertes, fermées ou cycliques)	[13]
I.8.1.6. Transformations monothermes	[13]
I.8.1.7. Transformations infinitésimales	[13]
I.8.1.8. Transformations quasi- statiques	[14]
I.8.1.9. Les transformations réversibles et irréversibles	[14]

I.8.2. Transformations physiques ou Transformations de changement d'état physique (Fusion, vaporisation, sublimation, condensation,...)	[14]
I.8.3. Transformations chimiques ou réactions chimiques (Combustion, estérification, explosion, corrosion, décoloration,...)	[15]
I.8.4. Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits	[15]
I.8.4.1. Diagramme de Clapeyron : $P=f(V)$ dans le plan (P, V)	[16]
I.8.4.2. Diagramme d'Amagat : $PV=f(P)$ dans le plan (P, V)	[16]
I.9. Rappel des lois des gaz parfaits	[16]
I.9.1. Loi de Boyle-Mariotte : $pV=cste$ à $T=cste$	[17]
I.9.2. loi de Gay-Lussac : $V/T=cste$ à $P=cste$	[17]
I.9.3. Loi de Charles : $P/T=cste$ à $V=cste$	[17]
I.9.4. Loi de Dalton ; les pressions partielles : $P_i = x_i . P_T$	[18]
Exercices corrigés	[19]

Chapitre II : Chaleur, travail et Calorimétrie

II.1. Introduction	[23]
II.2. Notion de température	[23]
II.2.1. La thermométrie	[23]
II.2.2. Le principe zéro de la thermodynamique	[24]
II.2.3. Echelles de température : centésimales, absolues et Fahrenheit	[24]
II.2.3.1. Centésimales	[24]
II.2.3.2. Absolues	[25]
II.2.3.3. Fahrenheit	[25]
II.2.4. Conception d'un thermomètre à mercure	[25]
II.2.5. Les différents types de Thermomètres	[26]
II.2.5.1. Thermomètre à gaz	[26]
II.2.5.2. Thermomètre à cadran et aiguille	[26]
II.2.5.3. Thermomètre à cristaux liquides	[26]
II.2.5.4. Thermomètres à liquides	[26]
II.2.5.5. Thermomètre électronique	[26]
II.3. Notion de chaleur ou de quantité de chaleur Q	[27]
II.3.1. Expression générale de la quantité de chaleur Q	[27]
II.3.1.1. Chaleur sensible	[27]
II.3.2. La capacité calorifique thermique C (J/K ou cal/K)	[28]
II.3.3. Les différents types de capacité calorifique thermique	[28]
II.3.3.1. Capacité calorifique thermique massique (J/Kg.K)	[28]
II.3.3.2. Capacité calorifique thermique molaire (J/mol.K)	[28]

II.3.3.3. Capacité calorifique thermique molaire ou massique isobare -----	[28]
II.3.3.4. Capacité calorifique thermique molaire ou massique isochore -----	[29]
II.3.4. Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits -----	[30]
II.3.4.1. gaz parfaits monoatomiques -----	[30]
II.3.4.2. gaz parfaits diatomiques -----	[30]
II.3.4.3. Relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait, relation de Mayer -----	[31]
II.3.4.4. C_p et C_v pour un mélange de gaz parfaits -----	[31]
II.3.4.5. Capacité calorifique thermique pour les liquides -----	[32]
II.4. Capacité calorifique thermique pour les solides -----	[32]
II.5. Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations -----	[33]
II.6. Calorimétrie -----	[34]
II.6.1. Le calorimètre -----	[34]
II.6.2. Les différents types de calorimètres -----	[35]
II.6.3. La valeur ou la masse en eau du calorimètre μ -----	[35]
II.6.4. Calcul de la température d'équilibre -----	[36]
II.6.5. Calcul de la chaleur de combustion à pression constante -----	[37]
II.6.6. Calcul de la chaleur de combustion à volume constant -----	[38]
II.6.7. Chaleurs latentes de changement d'état physique -----	[38]
II.7. Le travail -----	[39]
II.7.1. Expression générale du travail des forces de pression -----	[40]
II.7.2. Travail réversible -----	[41]
II.7.3. Travail irréversible -----	[41]
II.7.4. Application de calcul du travail pour les différentes transformations -----	[42]
II.7.4.1. Transformation isobare ($P=Cste$) -----	[42]
II.7.4.2. Transformation isotherme ($T=Cste$) -----	[42]
II.7.4.3. Transformation isochore ($V=Cste$) -----	[42]
Exercices corrigés -----	[44]

CHAPITRE III : 1^{er} principe de la thermodynamique

III.1. Equivalence entre chaleur et travail -----	[48]
III.2. Enoncé du premier principe -----	[48]
III.3. Expression générale du premier principe -----	[49]
III.4. Définition de l'énergie interne U -----	[50]
III.5. Expression différentielle de l'énergie interne -----	[50]
III.6. Expression différentielle du premier principe -----	[50]
III.7. Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU -----	[50]
III.7.1. 1 ^{ère} loi de Joule ; la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait -----	[51]

III.7.2. Transformation isochore	[51]
III.7.3. Transformation isobare	[52]
III.7.4. Relation entre Q_P et Q_V	[52]
III.7.4.1. Pour un gaz parfait (Relation de Mayer)	[53]
III.7.4.2. Pour les réactions chimiques	[54]
II.7.5. Travail adiabatique réversible .Equation de Laplace	[54]
III.7.6. Travail adiabatique irréversible	[56]
III.8. Notion de l'enthalpie H	[58]
III.8.1. La fonction enthalpie	[58]
III.8.2. Expression différentielle de l'enthalpie	[59]
III.8.3. 2 ^{ème} loi de Joule ; la variation de l'enthalpie des gaz parfaits	[59]
Exercices Corrigés	[61]

**CHAPITRE IV : Applications du 1er principe de a thermodynamique à la
thermochimie**

IV.1. Chaleurs de réaction : Q_R ; Q_P ; Q_V	[65]
IV.1.1. Chaleur de la réaction Q_R	[65]
IV.1.2. Chaleur de réaction à pression constante Q_P	[65]
IV.1.3. Chaleur de réaction à volume constant Q_V	[66]
IV.2. L'état standard	[67]
IV.3. L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0	[68]
IV.4. L'enthalpie de dissociation	[68]
IV.5. L'enthalpie de changement d'état physique (ΔH_{fus} , ΔH_{vapo} , ΔH_{Sub})	[68]
IV.5.1. Enthalpie de fusion ΔH_{fus}	[69]
IV.5.2. Enthalpie de vaporisation ΔH_{vap}	[69]
IV.5.3. Enthalpie de sublimation ΔH_{sub}	[69]
IV.6. L'enthalpie d'une réaction chimique ΔH_R	[70]
IV.6.1. Loi de Hess	[70]
IV.6.2. Energie de liaison ou enthalpie de liaison	[71]
IV.6.3. Energie réticulaire (cycle de Born-Haber)	[72]
IV.6.4. L'enthalpie de formation des atomes gazeux ΔH_f (atomes, gazeux)	[73]
IV.6.5. Loi de Kirchhoff	[73]
IV.6.7. Variation des chaleurs de réactions en fonction de la température	[74]
IV.6.8. Température de flamme et pression d'explosion	[74]
Exercices Corrigés	[77]

CHAPITRE V : 2^{ème} principe de la thermodynamique

V.1. Introduction -----	[82]
V.2. Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels -----	[82]
V.3. Enoncés du second principe de la thermodynamique -----	[83]
V.4. Notion d'entropie -----	[83]
V.4.1. Introduction de la fonction entropie S d'un système -----	[83]
V.4.2. Expression générale du second principe de la thermodynamique -----	[84]
V.4.3. la fonction entropie S dépend de p et de T ; $S = f(p,T)$ -----	[85]
V.4.4. L'entropie d'un solide-----	[86]
V.4.5. L'entropie d'un liquide-----	[87]
V.4.6. L'entropie d'un gaz parfait -----	[89]
V.4.7. L'entropie d'un mélange de gaz parfaits -----	[91]
V.4.7.1. Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures Différentes -----	[91]
V.4.7.2. Mise en contact de deux gaz parfaits à des températures identiques-----	[91]
V.4.8. L'entropie de changement d'état physique (ΔS_{fus} , ΔS_{vap} , ΔS_{sub} , ...)-----	[92]
V.4.8.1. Entropie du mélange -----	[93]
V.4.9. L'entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles -----	[94]
V.4.10. Création d'entropie due aux transformations irréversibles -----	[96]
V.4.11. Bilan entropique 1-----	[96]
V.4.12. Critères d'évolution d'un système isolé ($dS_{crée} \geq 0$) -----	[98]
V.5. Machines thermiques -----	[98]
V.5.1. Applications du cycle de Carnot : moteurs thermiques ; machines frigorifiques, Le rendement thermique d'une machine-----	[99]
V.5.2. Application à quelques cycles moteurs-----	[102]
V.5.2.1. Cycle de Joule (ou cycle de Brayton)-----	[102]
V.5.2.2. Cycle d'Otto (ou cycle de Beau de Rochas)-----	[103]
V.5.2.3. Cycle Diesel d. Cycle de Stirling -----	[104]
Exercices Corrigés -----	[105]

CHAPITRE VI : 3^{ème} Principe et entropie absolue

VI.1. Enoncé du 3^{ème} Principe, l'entropie absolue à zéro Kelvin (OK) -----	[111]
VI.2. L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S_{0A,298K}$ -----	[111]
VI.3. L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (TK) -----	[111]
VI.4. L'entropie absolue molaire standard ST d'un (solide, liquide, gaz) pur -----	[112]
VI.5. La variation d'entropie d'une réaction chimique ΔS_R -----	[112]

<u>VI.6. La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T</u>	
<u>; $\Delta S_R(T)$</u> -----	[113]
<u>Exercices Corrigés</u> -----	[115]

CHAPITRE VII : Energie et enthalpie libres – Critères d'évolution d'un système

<u>VII.1. Introduction</u> -----	[119]
<u>VII.2. Energie et enthalpie libre</u> -----	[119]
<u>VII.3. Les équilibres chimiques</u> -----	[120]
VII.3.1. Lois d'action de masse et les constantes d'équilibre-----	[121]
VII.3.2. Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes-----	[123]
VII.3.3. Influence de la température sur les constantes d'équilibre : relation de VANT'HOFF-----	[125]
VII.3.4. Lois de déplacement de l'équilibre-----	[126]
VII.3.5. Aspect complémentaire de l'étude des équilibres-----	[127]
VII.3.5.1. Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α -----	[127]
VII.3.5.2. Degré d'avancement d'une réaction chimique-----	[128]
VII.5.3.3. Le rendement d'une réaction chimique-----	[128]
VII.5.3.4. Variance d'un système en équilibre et règles des phases-----	[129]
<u>Exercices Corrigés</u> -----	[132]
<u>Références bibliographique</u> -----	[136]

CHAPITRE I :

Généralité sur la thermodynamique

I.1. Introduction :

Le mot thermodynamique est d'origine grec. Il est composé de deux parties : « thermo » qui signifie chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du *XVIII* siècle avec la découverte de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles. La thermodynamique compte plusieurs branches :

- **Thermodynamique classique** : étudie les systèmes à l'échelle macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression P, la température T et le volume V.
- **Thermodynamique chimique** : étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques.
- **Thermodynamique statistique** : prend en considération les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique.
- **Thermodynamique technique** : pour les machines thermiques, frigorifiques, pompe à chaleur.....ect).

Etat de l'art de la thermodynamique :

- **1747** : le physiologiste **A. HALLER** a attribué la constance de la température, du corps humain au frottement accompagnant la circulation du sang.
- **1765** : **J. WATT** a créé la première machine à vapeur pratiquement sans fondement théorique.
- **1824** : **S. CARNOT** a énoncé le deuxième principe de la thermodynamique, qui a été complété plus tard (en **1848**) par **W. THOMSON** et **R. CLAUSIUS** (en **1850**).
- **1842** : **R. MAYER** a énoncé le premier de la thermodynamique, qui a été confirmé par **J. JOULE** en **1845**.
- **1869** : **M. MASSIEU**, **J.W. GIBBS** (**1875**), **H.L.F. HELMOLTZ** (**1882**), et **P. DUHEM** (**1886**) ont énoncé les fonctions caractéristiques et les potentielles thermodynamiques, et ont initié l'application de la thermodynamique à la chimie.
- **1877** : **L. BOLTZMANN** a introduit la thermodynamique statistique.

I.2. Propriétés fondamentales des fonctions d'état :

L'état d'un système est décrit par quelques paramètres macroscopiques appelés grandeurs d'état : volume, pression, quantité de matière, température..., ils existent deux grandeurs :

- **Grandeurs extensives :** sont définies pour le système dans sa globalité (volume, masse, énergie...), elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système.
- **Grandeurs intensives :** sont définies localement en chaque point du système (masse volumique, pression, température...), elles sont indépendantes de la quantité de matière du système.

I.3. Rappel des définitions mathématiques

I.3.1. Différentielle d'une fonction d'état (1^{ère} dérivée et 2^{ème} dérivée croisée)

Soit une fonction $f(x)$ à une seule variable x : La dérivée de f est f' défini par :

$$f' = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx} \dots\dots\dots(I.1)$$

Soit :

$$df' = f'(x)dx \Rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx \dots\dots\dots(I.2)$$

Exemple :

Calculer la différentielle de la fonction suivante :

$$f(x) = 4x^2 + 2x + 5 \Rightarrow df(x) = (8x + 2)dx$$

Solution :

Pour une fonction $f(x, y)$ à deux variables x et y , la différentielle de f est définie par

:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy.$$

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$: est la dérivée partielle de f par rapport à x pour y constant.

$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$: est la dérivée partielle de f par rapport à y pour x constant.

Exemple :

Calculer la différentielle de la fonction suivante :

$$f(x) = 7x^2 + y + y^3 + x + 10$$

Solution :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 14xy + 1$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 7x^2 + 3y^2$$

$$df(x, y) = (14xy + 1)dx + (7x^2 + 3y^2)dy$$

I.3.2. Condition mathématique d'une fonction d'état (D.T.E) :

La différentielle d'une fonction d'état, fonction de plusieurs variables indépendantes, est une différentielle totale exacte (DTE). Cela signifie qu'elle est égale à la somme de ses différentielles partielles par rapport à chaque variable. Pour une fonction de deux variables notés $F(x,y)$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)dy \dots\dots\dots(I.3)$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)$: est la **dérivée partielle** de F par rapport à x et de même pour y.

L'ordre de variation des variables indépendantes x et y n'a aucune incidence sur le résultat. Cela se traduit mathématiquement par le fait que les dérivées secondes croisées de la fonction F par rapport à x et y sont égales.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \dots\dots\dots(I.4)$$

Exemple d'application: (cas d'un gaz parfait)

On considère un gaz parfait dont l'état est donné par sa température T et sa pression P . Pour effectuer une transformation, on fait varier la pression ou la température du gaz des valeurs initiales notées T_i et P_i à des valeurs finales T_f et P_f .
La quantité de la matière est considérée comme constante

Cas du volume

L'équation d'état du gaz parfait nous donne une expression explicite du volume en fonction de ces deux paramètres :

$$V(T, P) = \frac{nRT}{P} \dots\dots\dots(I.5)$$

Le volume apparaît donc comme une fonction d'état. On peut calculer à partir de cette expression la variation de volume du gaz pendant la transformation de l'état initial vers l'état final :

$$\Delta V = V_f - V_i = nR \left[\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right] \dots\dots\dots (I.6)$$

On peut vérifier qu'on retrouve la même variation en suivant deux chemins différents pour la transformation. Pour le premier chemin, on fait varier la pression de P_i à P_f en maintenant la température constante et égale T_i , puis on fait varier la température de T_i à T_f en maintenant la pression constante et égale P_f puis l'inverse.

Dans le second chemin, on procède de la même manière, mais en faisant varier la température avant la pression. Pour une petite variation infinitésimale de la pression et de la température, on peut écrire :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) dP \dots\dots\dots (I.7)$$

Soit en utilisant l'équation d'état :

$$dV = \frac{nR}{P} dT + \frac{nRT}{P^2} dP \dots\dots\dots (I.8)$$

On considère les deux chemins différents définis par l'ordre de variation de P et T

- Pour le premier chemin, on peut écrire la variation totale de volume comme suit en faisant varier d'abord la pression:

$$\Delta V_1 = \int_{P_i \rightarrow P_f; T=T_i} dV + \int_{T_i \rightarrow T_f; P=P_f} dV \dots\dots\dots (I.9)$$

Ce qui donne :

$$\Delta V_1 = \int_{P \rightarrow P_i}^{P_f} - \frac{nRT_i}{P^2} dP + \int_{T \rightarrow T_i}^{T_f} \frac{nR}{P_f} dT \dots\dots\dots (I.10)$$

$$\Delta V_1 = \left(\frac{nRT_i}{P_f} - \frac{nRT_i}{P_i} \right) + \frac{nRT}{P_f} (T_f - T_i) \dots\dots\dots (I.11)$$

$$\Delta V_1 = V_f - V_i = nR \left[\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right] \dots\dots\dots (I.12)$$

Pour le second chemin, on fait varier la température en premier:

$$\Delta V_2 = \int_{T_i \rightarrow T_f; P=P_i} dV + \int_{P_i \rightarrow P_f; T=T_f} dV \dots\dots\dots (I.13)$$

On retrouve le même résultat que pour le premier chemin, qui est évidemment le même que celui obtenu directement à partir de l'équation d'état. Pour que la forme différentielle dV de la fonction $V(T, P)$ soit une différentielle exacte, il faut que l'ordre de la dérivation de V par rapport à T et P soit indifférent ou encore que les dérivées secondes croisées soient égales, ce qui est le cas :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{-nR}{P^2} \dots \dots \dots (I.14)$$

Cas du travail

En revanche, le travail des forces de pression dépend du chemin suivi, il ne peut donc pas être écrit comme la variation d'une fonction d'état, et le travail fourni au cours d'une transformation infinitésimale δW n'est pas une différentielle exacte.

Nous avons établi précédemment la différentielle du volume d'un gaz parfait :

$$dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP \dots \dots \dots (I.15)$$

Or le travail des forces de pression

$$\delta W = -PdV \dots \dots \dots (I.16)$$

Donc la forme différentielle du travail associé à un gaz parfait, est égale à :

$$\delta W = (-nR)dT + \left(\frac{nRT}{P} \right) dP \dots \dots \dots (I.15)$$

On peut démontrer que δW n'est pas une différentielle exacte en remarquant que les dérivées secondes croisées ne sont pas égales.

$$\frac{\partial}{\partial P}(-nR) = 0 \neq \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P} \right) = \left(\frac{nR}{P} \right) \dots \dots \dots (I.16)$$

Ceci est confirmé par le calcul du travail fourni au cours de la transformation en suivant les deux chemins différents décrits précédemment. On trouve alors pour le premier chemin un travail fourni W_1 .

$$W_1 = nRT_i \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) - nR(T_f - T_i) \dots \dots \dots (I.17)$$

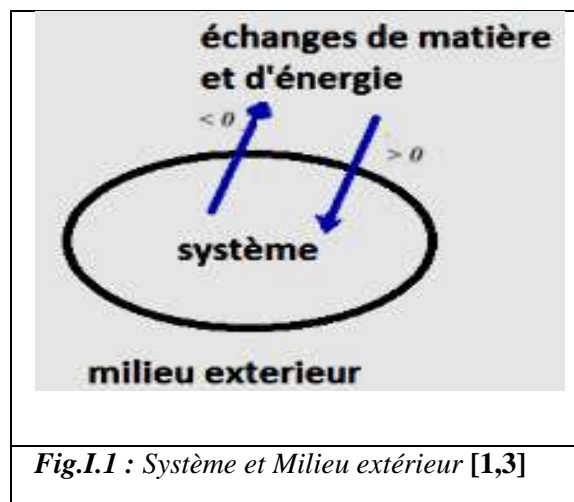
Et pour le second

$$W_2 = -nR(T_f - T_i) + nRT_f \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \dots \dots \dots (I.18)$$

Le travail total obtenu dans les deux cas envisagés est différent. Il dépend donc du chemin suivi et ne peut pas être écrit sous la forme de la variation d'une fonction d'état.

I.4. Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur

Le système est une partie d'espace (Univers) qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur qui est le reste de l'univers (Univers = système + milieu extérieur).



I.4.1. Les constituants ou la composition d'un système

Ou encore, le système chimique est un ensemble de substances susceptibles d'évoluer par des transformations ou réactions chimiques au cours desquelles les produits de départ ou les produits formés peuvent subir un changement d'état (vaporisation, liquéfaction, sublimation, fusion etc...).

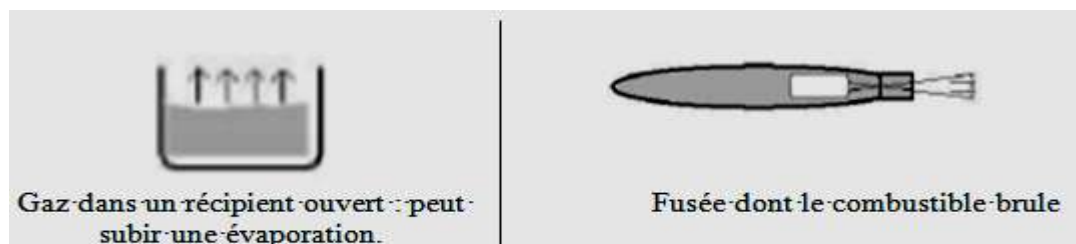
I.4.2. Les différents types de systèmes (ouvert, fermé, isolé)

La thermodynamique comprend les types de systèmes suivants:

I.4.2.1. SYSTÈME OUVERT

Un système est ouvert s'il permet d'échanger avec l'extérieur de l'énergie et de la matière. À travers sa limite. L'échange peut être de l'énergie (chaleur, travail, etc.) ou de la matière.

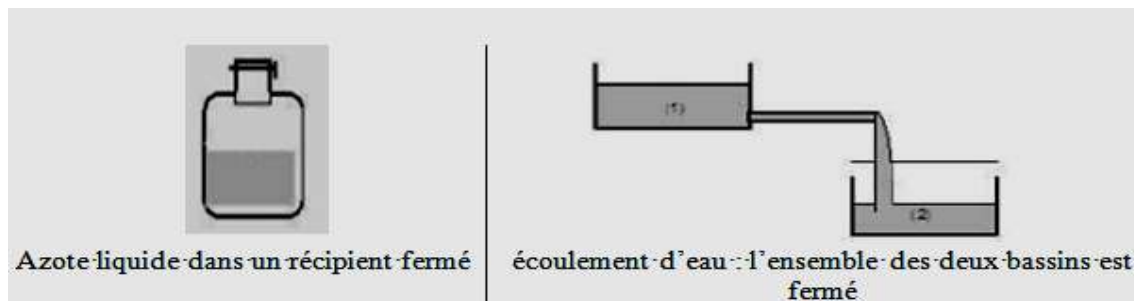
Exemple :



1.4.2.2. SYSTÈME FERMÉ

Un système est fermé s'il permet un flux d'énergie avec le milieu extérieur, à travers ses limites, mais pas la masse.

Exemple :



1.4.2.3. SYSTÈME ISOLÉ

Un système est dit isolé s'il ne permet pas l'échange de matière avec l'extérieur. Il ne permet pas l'échange de chaleur avec l'environnement extérieur.

Un exemple est l'univers. La plupart des astronomes considèrent également l'univers comme un système isolé. Il ne permet pas l'entrée ou la sortie de matière ou d'énergie.

1.5. Description d'un système thermodynamique

A notre échelle, tout système physique peut être considéré comme un système thermodynamique, mais on considère par la suite exclusivement des systèmes contenant trop de particules pour que la description individuelle de celles-ci soit possible.

1.5.1. Etat d'un système thermodynamique

Le but de la thermodynamique est de décrire, d'un point de vue macroscopique c'est-à-dire à notre échelle l'état d'un système à partir d'un petit nombre de paramètres (température, pression, charge électrique...). Certains de ces paramètres comme le volume ou la masse sont proportionnels à la quantité de matière ; ce sont des variables extensives. D'autres comme la température ou la pression sont indépendants de la quantité de matière présente et sont qualifiés d'intensifs. Ces variables ne sont en général pas indépendantes.

1.5.2. Variables (paramètres ou grandeurs) d'état

On appelle variable d'état une grandeur macroscopique permettant de définir l'état du système à l'équilibre. Une variable d'état est mesurable et elle est caractéristique d'un état du système.

I.5.3. Fonctions d'état

Une fonction d'état (X) est une grandeur extensive qui ne dépend que des variables d'état. Elle est constante pour un état donné du système. Sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, elle est indépendante des transformations qui amènent le système d'un état à l'autre : $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$.

Exemple :

Le variable hauteur H est une fonction d'état

Le travail W n'est pas une fonction d'état

U : l'énergie interne est une fonction d'état : $\int_1^2 dU = \Delta U$

La chaleur Q n'est pas une fonction d'état

I.5.4. Grandeurs extensives et intensives

- Les variables extensives : sont proportionnelles à la quantité globale de matière du système (exemples: la masse m , le volume V , la longueur l).
- Les variables intensives : sont indépendantes de la quantité globale de matière du système (exemples : la pression P , la température T , la masse volumique ρ).

I.5.5. Équation d'état des gaz parfaits :

sont des relations liant plusieurs variables d'état entre elles, permettant de décrire complètement un système sans connaître toutes les variables. A titre d'exemple, l'équation d'état d'un gaz parfait est :

$$PV = nRT \dots\dots\dots(I.19)$$

Exemple :

L'équation d'état permet d'exprimer une variable d'état en fonction des deux autres, pour les gaz parfaits :

- En termes de pression : $P = nRT/V$
- En termes de volume : $V = nRT/P$
- En termes de température : $T = PV/nR$
- En termes de masse : $m = MPV/RT$
- En termes de la constante universelle de gazes parfaites : $R = PV/mr$
- En termes de densité : $\rho = m/V = MP/RT$

I.5.6. Équation d'état des gaz réels (Vander Waals, Berthelot,)

Le modèle de Van Der Waals prend en compte les interactions répulsives entre les particules à très courte distance et les interactions attractives entre particules à grande distance l'équation d'état pour 'n' moles de gaz est de la forme :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{a.n^2}{V^2} \dots\dots\dots(I.20)$$

Avec :

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <i>a</i> : le terme de cohésion (constant). | <i>b</i> : le covolume molaire (constant). |
| • <i>n</i> : le nombre de moles. | <i>P</i> : la pression. |
| • <i>R</i> : la constante des gaz parfaits. | <i>T</i> : la température absolue. |
| • <i>V</i> : le volume. | |

I.6. Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système

Un système est dans un état d'équilibre quand l'ensemble des variables qui le définissent sont constantes. En d'autres termes, on n'observe aucune évolution spontanée du système.

I.6.1. Etat d'équilibre mécanique

L'état d'équilibre mécanique d'un système est donné par le minimum de l'énergie potentielle. De même, en thermodynamique, l'état d'équilibre correspond au minimum d'un potentiel thermodynamique, ce potentiel étant déterminé par les contraintes imposées au système.

I.6.2. Etat d'équilibre thermique

L'équilibre thermique est atteint lorsqu'un corps ayant une température plus élevée transfère de l'énergie thermique à un autre corps ayant une température plus basse.

I.6.3. Etat d'équilibre chimique

Un équilibre chimique est le résultat de deux réactions chimiques simultanées dont les effets s'annulent mutuellement.

Exemple :

Une réaction telle que la combustion du propane avec l'oxygène, s'arrêtant lorsque l'un des réactifs est totalement épuisé, est qualifiée de réaction totale, complète ou irréversible

I.7. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

On distingue selon les possibilités de transfert de matière et/ou d'énergie entre le système et le milieu extérieur:

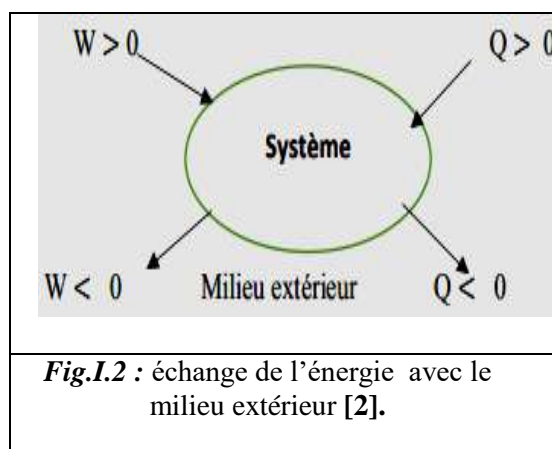
- Système fermé: aucun transfert de matière avec le milieu extérieur (à travers la surface S). Seuls les échanges énergétiques sont possibles.
- Système ouvert: transferts de matière et d'énergie possibles avec le milieu extérieur.
- Système isolé: aucun transfert (ni matière ni énergie) possible avec le milieu extérieur.

Exemple :

- Système isolé : l'univers, eau dans une bouteille plastique fermée.
- Système ouverts : les êtres vivants, eau qui bout dans une casserole, bois qui brûle.
- Un système ouvert : bouteille thermos

I.7.1. Transferts ou échanges d'énergie (travail, chaleur)

Un transfert d'énergie est le déplacement de l'énergie d'un endroit à un autre sans modification de la forme d'énergie concernée. Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir de l'énergie.



Par convention, on a :

- $Q > 0$: la chaleur pénètre dans le système (processus endothermique).
- $Q < 0$: le système cède de la chaleur au milieu extérieur (processus exothermique).
- $W > 0$: le système reçoit un travail (système récepteur).
- $W < 0$: le système fournit un travail (système moteur).

Unité : $[W]$: Joule ; $[Q]$: Joule ou calorie ; avec : 1 calorie = 4.18 joules.

I.7.2. Transferts ou échanges de matière

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut transférer de la matière vers le milieu extérieur.

<i>Système</i>	<i>Echange matière</i>	<i>Echange énergie</i>
Isolé	Non	Non
Fermé	Non	Oui
Ouvert	Oui	Oui

I.8. Transformations de l'état d'un système (opération, évolution)

Une transformation d'un système, d'un état d'équilibre initiale 1 vers un état d'équilibre final 2, s'accompagne de modifications d'une ou plusieurs variables d'état d'où un échange d'énergie sous forme de chaleur Q et de travail W avec le milieu extérieur.

I.8.1. Transformations d'un gaz parfait :

Ils existent plusieurs transformations pour un gaz parfait, ils sont définis comme suit :

I.8.1.1. Transformation isochore d'un gaz parfait :

Est une transformation qui s'effectue à volume constant $V_2 = V_1$ (Volume final V_2 est égale au volume initial V_1) ; dans cette transformation le travail des forces de pressions échangée entre le système et le milieu extérieur est nul ($W = 0$).

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = 0 \dots \dots \dots (I.21)$$

I.8.1.2. Transformation isobare d'un gaz parfait :

Transformation qui s'effectue pression constante $P_1 = P_2$ (Pression de l'état finale P_2 est égale à la pression initiale P_1).

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1) \dots \dots \dots (I.22)$$

I.8.1.3. Transformation isotherme d'un gaz parfait :

Transformation qui s'effectue à température constante $T_2 = T_1$ (Température de l'état finale T_2 est égale à la température initiale T_1).

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 -nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \dots \dots \dots (I.23)$$

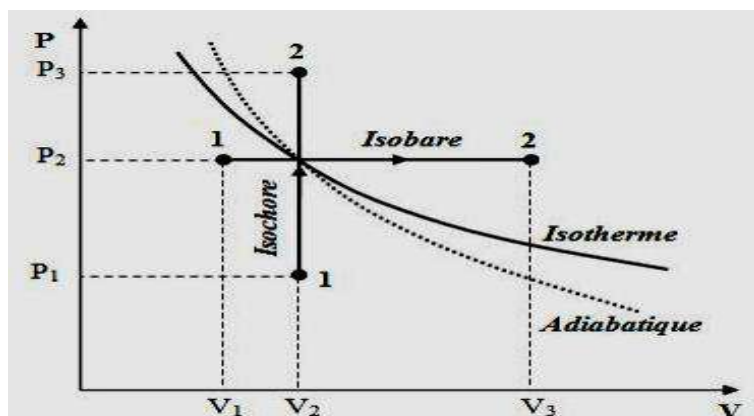


Fig.I.3 : Les principales transformations thermodynamiques [3,6].

I.8.1.4. Transformations adiabatiques d'un gaz parfait :

Est une transformation qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$).

I.8.1.5. Transformations (ouvertes, fermées ou cycliques):

Est une transformation qui est caractérisée par les mêmes valeurs des variables d'état, c'est à dire l'état final est identique à l'état initial $T_2 = T_1$, $P_2 = P_1$, $V_2 = V_1$ (série de transformations successives avec un retour à l'état initial).

I.8.1.6. Transformations monothermes :

Est un processus qui s'effectue dans un système à température extérieure constante. La température du système peut varier, voire ne pas être définie si le système n'est pas à l'équilibre thermique.

I.8.1.7. Transformations infinitésimales:

Une transformation est **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre initial et final sont **infiniment proches**.

$$dQ = m.c.dT \dots\dots\dots (I.24)$$

I.8.1.8. Transformations quasi- statiques :

il s'agit d'une transformation suffisamment lente pour que le système passe d'une suite continue d'états d'équilibres infiniment voisins de i à f .

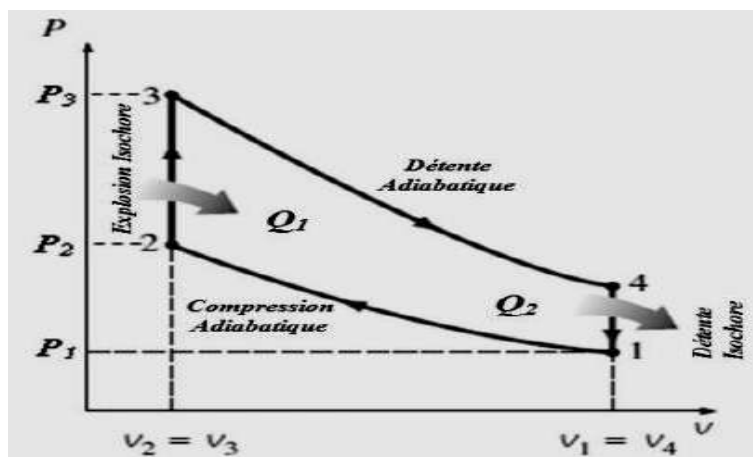


Fig.I.4 : Exemple de cycle thermodynamique [6].

1.8.1.9. Les transformations réversibles et irréversibles :

Une transformation est dite réversible s'elle vérifié les deux conditions :

- Elle doit être infiniment lente.
- Elle doit être renversible c-à-dire elle repasse par les mêmes états d'équilibre en opposé $B \rightarrow A$ qu'en sens direct $A \rightarrow B$.

Une transformation réelle est irréversible, soit par ce qu'elle est rapide (brutale), soit parce ce que bien que lente elle n'est pas renversible.

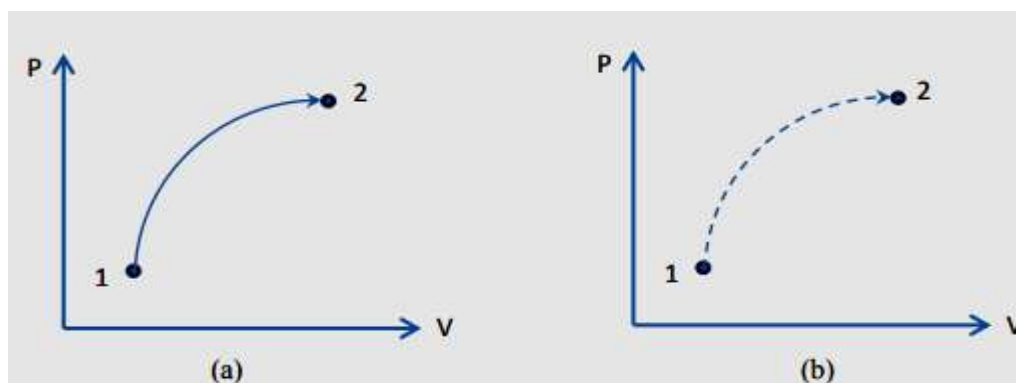


Fig.I.6 : Transformations: (a) irréversible et (b) réversible [7].

1.8.2. Transformations physiques ou Transformations de changement d'état

physique (Fusion, vaporisation, sublimation, condensation,...) :

Un changement d'état est une transformation physique au cours laquelle l'état physique d'un corps change. Au cours d'un changement d'état les différentes espèces chimiques sont conservées (en nature et en quantité) mais les entités chimiques subissent des modifications au niveau de leur organisation: leur liberté de se mouvoir est modifiée.

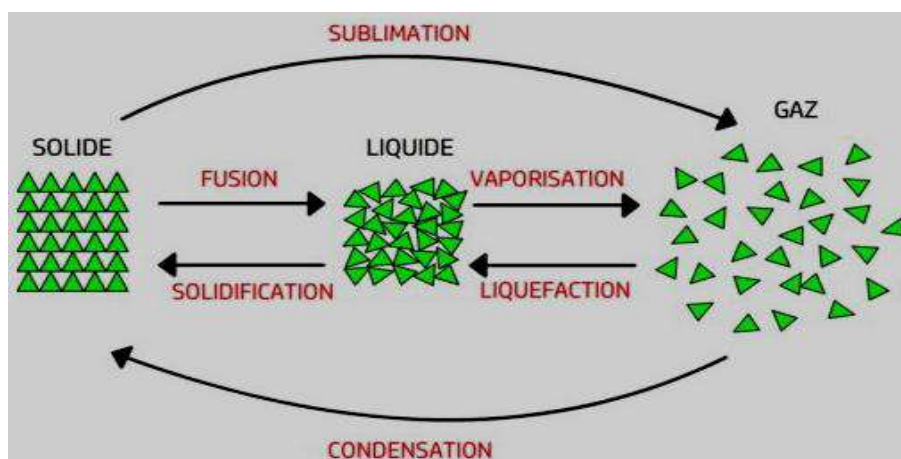


Fig. I.7 : diagramme des principaux changements d'état [8].

I.8.3. Transformations chimiques ou réactions chimiques (Combustion, estérification, explosion, corrosion, décoloration,...)

Une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées : les espèces qui sont consommées sont appelées réactifs. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées produits de réaction. Une réaction peut dégager de l'énergie (en général sous forme de chaleur, mais aussi de la lumière), elle est alors une réaction exothermique. Elle peut nécessiter un apport d'énergie, sous forme de chaleur (donc « produire du froid ») ou de lumière, elle est alors une réaction endothermique.

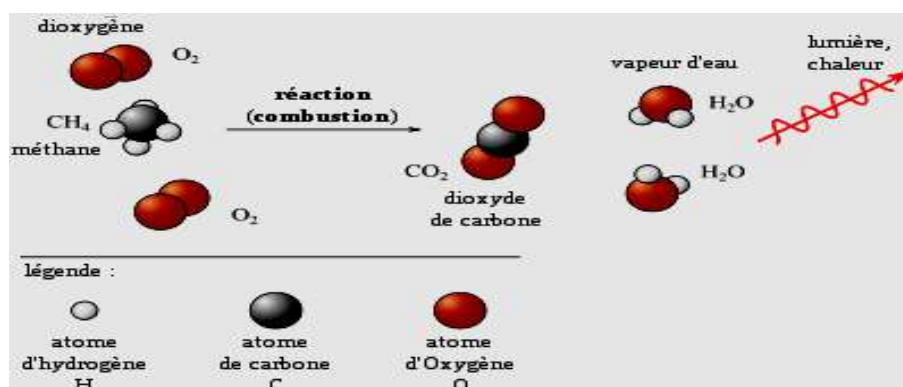


Fig. I.8 : exemple de la combustion du méthane dans le dioxygène [9].

I.8.4. Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits :

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système.

On distingue différents types de transformations suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Ces évolutions sont facilement représentées dans ces diagrammes par des droites verticales ou horizontales, à savoir :

- Une transformation isochore ($V = \text{constante}$) ;
- Une transformation isobare ($P = \text{constante}$) ;
- Une transformation isotherme ($T = \text{constante}$) ;
- Une transformation isentropique (adiabatique) ($Q = \text{constante}$)

1.8.4.1. Diagramme de Clapeyron : $P=f(V)$ dans le plan (P, V)

Est une représentation où on indique la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume massique V (en physique), ou de son volume molaire (en chimie) pour suivre l'évolution d'une transformation. Il n'est possible de tracer un tel diagramme que lorsque la pression est définie dans le système, c'est-à-dire dans une transformation quasi statique.

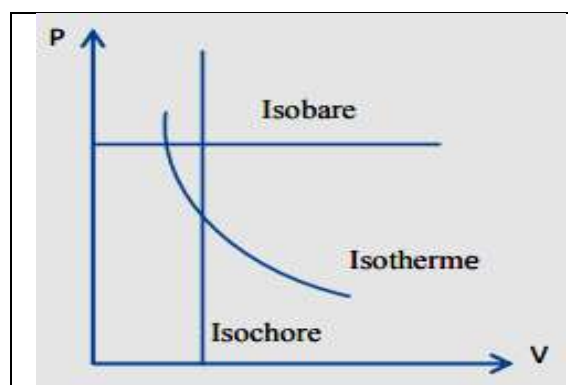


Fig.I.9 : Diagramme de Clapeyron [7].

1.8.4.2. Diagramme d'Amagat : $PV=f(P)$ dans le plan (P, V)

Ce diagramme porte le nom du physicien français Émile Amagat (1841-1915) qui travailla notamment sur les gaz à haute pression. est un diagramme thermodynamique représentant, pour un fluide donné et à température constante, la variation du produit de la pression par le volume en fonction de la pression appliquée à ce fluide. Il peut également représenter l'évolution du facteur de compressibilité en fonction de la pression.

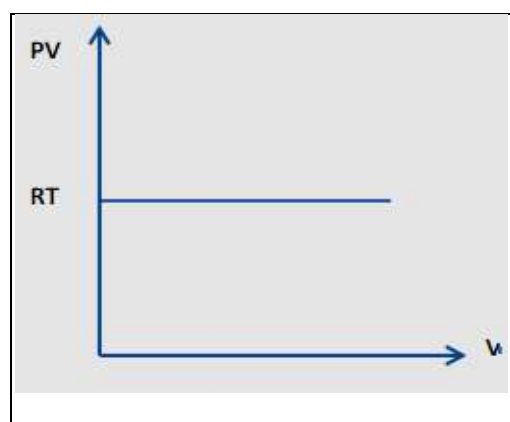


Fig.I.10 : Diagramme d'Amagat [7].

1.9. Rappel des lois des gaz parfaits

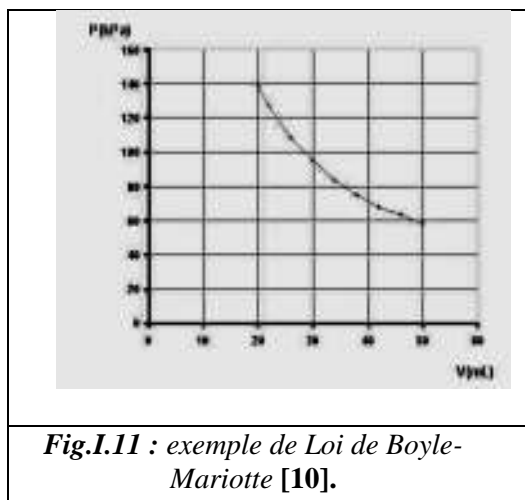
Un gaz est dit parfait s'il est placé dans les conditions des gaz parfait, qui se manifestent par la basse pression et la température élevée. A basse pression les forces de Van der Waals sont absentes ce qui laisse supposer que la forme des atomes et molécules est sphérique.

I.9.1. Loi de Boyle-Mariotte : $pV=Cste$ à $T=Cste$

Cette loi démontre que le produit de la pression d'un gaz par son volume ne dépend que de la température. Elle a été énoncée comme suit :

A température constante, la pression 'P' d'une masse donnée 'm' de gaz est inversement proportionnelle à son volume 'V'. **$P.V = constante$.**

$$P_1V_1=P_2V_2=P_3V_3=P_4V_4=Cste$$

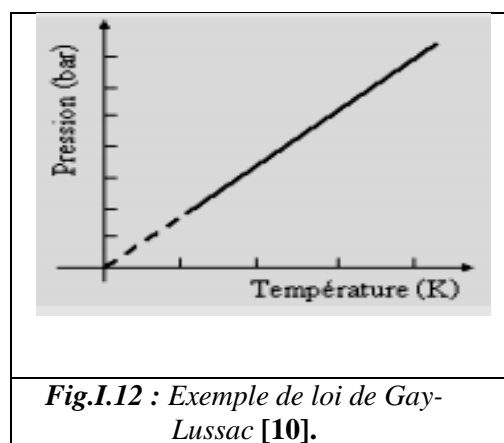


I.9.2. loi de Gay-Lussac : $V/T=Cste$ à $P=Cste$

Elle stipule que, à volume constant, la pression d'une quantité de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue.

$$P.V = n.R.T ; V = cst \implies P = cste .$$

$$T \implies P \propto T. \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

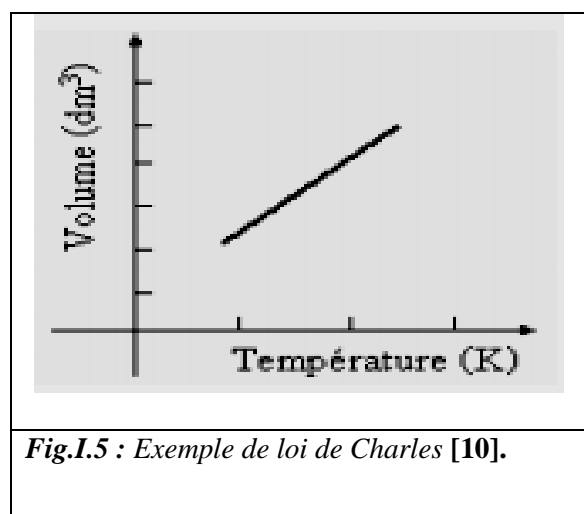


I.9.3. Loi de Charles : $P/T =Cste$ à $V=Cste$

Elle stipule que, à pression constante, le volume occupé par une quantité de gaz est directement proportionnel à sa température absolue.

$$P.V = n.R.T ; P = cste \implies V = cste .$$

$$T \implies V \propto T \implies \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$



I.9.4. Loi de Dalton ; les pressions partielles : $P_i = x_i \cdot P_T$

Dans un mélange de gaz, pression partielle du gaz est la pression à laquelle est

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{gaz1}} + P_{\text{gaz2}} + P_{\text{gaz3}} + \dots \Rightarrow P_T = \sum P_i \dots \dots \dots (I.24)$$

soumis chaque gaz pris séparément.

La loi de Dalton à l'aide de la fraction molaire de gaz x_i :

$$x_i = \frac{P_i}{P_T} \Rightarrow P_i = x_i \cdot P_{\text{Tot}} \dots \dots \dots (I.25)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}} \dots \dots \dots (I.26)$$

Avec :

$$\sum x_i = 1 \dots \dots \dots (I.27)$$

Exemple :

Un mélange de trois gazes : O_2 ; N_2 ; CO_2 :

Quelle est la pression partielle de O_2 à $P=1\text{atm}$ et $T=273,15\text{ K}$?

Si $(N_2)=0,1\text{ mole}$, $(CO_2)=0,4\text{ mole}$, $n_T=2\text{mole}$.

Calculer $P_{(O_2)}=?$

Solution :

$$P_{(O_2)} = x_{(O_2)} \cdot P$$

$$\text{On a : } n_T = n_{(N_2)} + n_{(O_2)} + n_{(CO_2)} \longrightarrow n_{(O_2)} = n_T - [n_{(N_2)} + n_{(O_2)}]$$

A.N:

$$n_{(O_2)} = 2 - (0,1 + 0,4) = 1,5\text{ mole}$$

$$x_{(O_2)} = n_{(O_2)} / n$$

$$= 1,5 / 2 = 0,75$$

$$P_{(O_2)} = x_{(O_2)} \cdot P = 0,75\text{atm}$$

Exercices corrigés

Exercice 01 : Calcule des différentielles

Justifier l'existence des dérivées partielles des fonctions suivantes, et les calculer

- 1- $f(x, y) = e^x \cos y$
- 2- $f(x, y) = (x^2 + y^2) \cos(xy)$
- 3- $f(x, y) = \sqrt{1 + x^2 y^2}$

Corrigé

Il est facile de vérifier que par exemple $x \rightarrow e^x \cos y$ est dérivable, et de même pour les autres fonctions. On trouve respectivement :

1. $\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) = e^x \cos y$ et $\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) = -e^x \sin y$.
2. $\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) = 2x \cdot \cos(xy) - y(x^2 + y^2) \cdot \sin(xy)$
 $\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) = 2y \cdot \cos(xy) - x(x^2 + y^2) \cdot \sin(xy)$
3. $\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) = \frac{x \cdot y^2}{\sqrt{1 + x^2 y^2}}$, et $\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) = \frac{y \cdot x^2}{\sqrt{1 + x^2 y^2}}$

Exercice 02 : Grandeurs intensives et extensives

Soit une mole d'un gaz occupant un volume V_m sous la pression P et à la température T .

1)- On suppose que ces grandeurs sont liées par l'équation : $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ ou a,

b et R sont des constantes. Utiliser les propriétés d'intensivité ou d'extensivité des grandeurs pour établir l'équation correspondante relative à n moles.

2) Même question pour l'équation : $P(V_m - B) \exp\left(\frac{a}{RTV_m}\right) = RT$

Corrigé

1)- comme $V_m = \frac{V}{n}$, on a :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \Leftrightarrow \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \Leftrightarrow \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

N.B: on peut écrire l'équation d'état sous la forme $\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = nRT$

On posant $B=n.b$ et $A=n^2.a$

B est une grandeur extensive puisqu'elle est additive, si $n=n_1+n_2$

$$B= n.b= n_1.n+n_2.b=B_1+B_2.$$

A aussi est une grandeur extensive, mais n'est pas additive car si $n^2.a \neq n_1^2.a + n_2^2.a$.

$$2)- P(V - nb)\exp\left(\frac{n.a}{RTV}\right) = nRT.$$

Exercice 03:

Un gaz obéit à l'équation du gaz parfait. A partir d'un état d'équilibre du gaz, la pression augmente de 1 % et la température de 2 %.

Déterminer la variation relative du volume ?

Corrigé :

L'équation du gaz est $PV = nRT$. En prenant la différentielle de cette expression, on obtient : $P.dV + V.dP = nRT$

En divisant chaque membre par le produit PV , il vient :

$$\frac{p.dV + V.dP}{PV} = \frac{nR}{PV}.dT \Rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

$$D'où : \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} = 2\% - 1\% = 1\%$$

La variation relative du volume est donc de 1%

Exercice 04 :

Un (01) m³ d'air assimilé à un gaz parfait sous une pression $P_1=10$ bars subit une détente à température constante; la pression finale est de $P_2=1$ bar.

Déterminer le travail issu de la détente de l'air

Corrigé :

La transformation de l'air considéré étant isotherme : à n et T constante, on écrit :

$$P_1V_1 = nRT_1$$

$$P_2V_2 = nRT_2$$

Avec, $T_1=T_2$ (détente isotherme),

$$\text{donc : } P_1V_1 = P_2V_2$$

$$D'où : V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{10 \times 1.10^5}{1.10^5} = 10m^3$$

1- Le travail issu de la détente de l'air :

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\int_1^2 PdV = -nRT \int_1^2 d(\ln V) = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Avec : $nRT = P_2V_2 = P_1V_1$; et $P_1 = 10^6 \text{ Pa}$; $V_1 = 1 \text{ m}^3$

D'où : $W_{1 \rightarrow 2} = -10^6 \cdot \ln 10 = -2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$

Exercice 05 :

Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2g d'hélium (gaz parfait monoatomique) dans les conditions (P_1 , V_1). On amène le gaz dans les conditions (P_2 , V_2). Sachant que $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 10 \text{ L}$; $P_2 = 3 \text{ bar}$. Déterminer :

- a) - le volume final V_2
- b) - le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur

Corrigé :

Déterminer le volume final V_2

$$P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{1 \cdot 10^5 \times 10}{3 \cdot 10^5} = 3,33 \text{ L}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\int_1^2 PdV = -nRT \int_1^2 d(\ln V) = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Avec : $nRT = P_2V_2 = P_1V_1$; et $P_1 = 10^6 \text{ Pa}$; $V_1 = 1 \text{ m}^3$

D'où : $W_{1 \rightarrow 2} = -10^6 \cdot \ln 10 = -2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$

CHAPITRE II :

Chaleur, Travail et

Calorimétrie

II.1.Introduction :

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges entre deux formes d'énergie avec le milieu extérieur (Le travail mécanique et la chaleur). Cette dernière est liée à la notion de température qui est un paramètre macroscopique que nous connaissons tous. À notre échelle, le travail et la chaleur sont deux manifestations différentes de l'énergie. Ainsi, lorsque nous soulevons une valise, nous fournissons un certain travail, alors que si nous chauffons de l'eau dans une casserole, nous fournissons de la chaleur au fluide contenu dans le récipient.

Il faudra attendre le XVII^{ème} siècle pour que débutent de sérieux travaux de recherche sur ce sujet. C'est la température, dont on se fait plus facilement une idée que de la chaleur, qui est d'abord le centre d'intérêt. La conception du thermomètre soulève en effet de nombreux problèmes d'ingénierie et de physique : comment lier cette idée de « température » à un phénomène observable directement, de façon prévisible et reproductible ?

II.2. Notion de température

La température est une grandeur intensive repérable et mesurable. Elle caractérise l'état d'un corps (froid – chaud), donc le degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse v_i des molécules et donc leur énergie cinétique E_c augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand.

Cette agitation est liée à l'Énergie cinétique selon la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Indique que plus le gaz a une température élevée, plus la vitesse (l'énergie cinétique) est grande :

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} k_B T \dots\dots\dots (II.1)$$

- m : la masse des molécules.
- T : la température.
- K : la constante de Boltzmann, $k \approx 1,380\ 648\ 52 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
- v : la Vitesse des particules.

II.2.1.La thermométrie

La thermométrie est le domaine de la physique concernant la mesure de la température. Un thermomètre (du grec thermós (« chaud ») et métron (« mesure »))

est un appareil qui sert à mesurer et à afficher la valeur de la température.

Exemple :

Thermomètre à gaz qui est utilisé pour déterminer les points fixes. Il y a de nombreuses corrections à effectuer. Gaz utilisés :

He (à partir de -270°C)

H₂ (de -250°C à 300°C)

N₂ (pour les hautes températures)

II.2.2. Le principe zéro de la thermodynamique

Soit deux systèmes **A** et **B** séparés par une paroi diathermique. L'ensemble A+B étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.

Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes: on dit qu'ils sont en équilibre thermique.

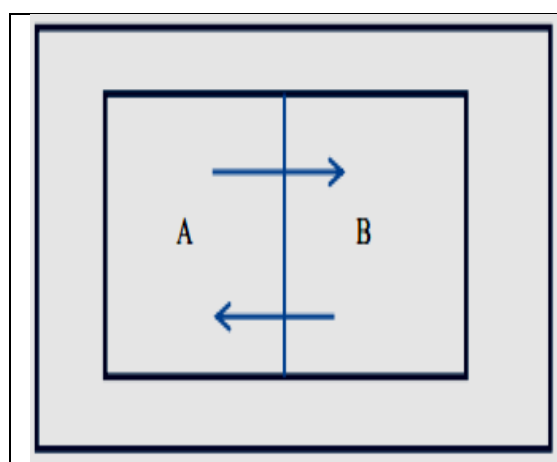


Fig.II.1 : Principe zéro de thermodynamique [7].

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé température. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

II.2.3. Echelles de température : centésimales, absolues et Fahrenheit

Différentes échelles sont utilisées pour mesurer la température : l'échelle Newton (établie vers 1700), Rømer (1701), Fahrenheit (1724), Réaumur (1731), Delisle (1738), centigrade (de Celsius) (1742), Rankine (1859), kelvin (1848), Leyden (ca. 1894), Celsius (1948).

II.2.3.1. Centésimales

Dans l'échelle centésimale, Les deux phénomènes étant distants de 100 sur cette échelle, 1°C représente un centième de la plage de référence. Il s'agit donc d'une

Échelle centésimale.

θ	0 °C glace fondante ; 100°C eau bouillante
	unité le (°C) , degré Celsius

II.2.3.2. Absolues

La température absolue exprime l'intensité énergétique de la matière. Elle est nulle lorsque la matière ne contient pas d'énergie, n'a plus de chaleur.

T	273,15 K glace fondante ; point triple de l'eau 273,16 K
	unité le kelvin (K)
Relation entre θ et T	$T = \theta + 273,15$

II.2.3.3. Fahrenheit

Le 0 de l'échelle Fahrenheit est la température de la solidification d'un mélange à part égale d'eau et de chlorure d'ammonium. L'échelle choisie est une subdivision de l'intervalle en 12 unités, elles-mêmes subdivisées en 8 degrés, soit une amplitude de 96 degrés - le degré Fahrenheit.

t	32 °F glace fondante ; 212°F eau bouillante
	unité le (°F) , degré Fahrenheit
Relation entre θ et T	$T = 32 + 1.8 * \theta$

Exemple :

Le degré thermométrique est la centième partie de la distance entre le terme de la glace fondante et celui de l'eau bouillante sous la pression atmosphériques normale.

Soit : 2points fixes : 0°C glace fondante 100°C eau bouillante relation linéaire $\theta = ax + b$, on peut écrire :

Pour $\theta = 0$; $x_0 + b = 0$

Pour $\theta = 100$; $ax_{100} + b = 100$

$$a = \frac{100}{x_{100} - x_0} \quad b = \frac{-100x_0}{x_{100} - x_0} \quad \text{On a alors : } \theta = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$

Il y a autant d'échelles centésimales que de phénomènes thermométriques.

Pour différentes échelles centésimales seuls 0°C et 100°C coïncident.

II.2.4. Conception d'un thermomètre à mercure

Le thermomètre à mercure a été inventé par Gabriel Fahrenheit en 1724. Son fonctionnement repose sur du mercure contenu dans un tube de verre. Le volume du

mercure, donc la longueur de la colonne dans le tube, est fonction de sa température. On peut lire cette dernière grâce à des marques inscrites le long du tube. Pour augmenter la sensibilité du thermomètre, une ampoule plus large que le tube est formée à l'une de ses extrémités et remplie de mercure ; les petites variations de volume du mercure se traduisent alors par de grands déplacements de l'extrémité de la colonne. L'autre extrémité du tube est remplie d'azote, à une pression plus faible que la pression atmosphérique.

II.2.5. Les différents types de Thermomètres

On peut citer les types de thermomètres les plus fréquents:

II.2.5.1. Thermomètre à gaz :

Fondé sur le principe du changement du volume de gaz à une pression et une masse constantes, ou le changement de pression à un volume et une masse constants, grâce à sa sensibilité à la variation de température il est utilisé comme régulateur qui contrôle les autres.

II.2.5.2. Thermomètre à cadran et aiguille :

Appelé aussi Bilame, ce thermomètre constitué par un couple de lames de différents coefficients de dilatation.

II.2.5.3. Thermomètre à cristaux liquides :

En utilisant le changement de couleur des cristaux liquides en fonction de la température on peut définir un intervalle de température (mais pas une valeur précise), ce genre de thermomètre est souvent utilisé dans les aquariums.

II.2.5.4. Thermomètres à liquides :

Les liquides à l'intérieur d'un thermomètre étant nombreux, on citera les plus fréquents :

- Thermomètre à alcool : grâce à son point de fusion très bas, qui va de -130 °C à 78 °C , il est utilisé dans le domaine médical pour la mesure de température corporelle, et celle de l'air, et dans les températures très basses de congélation.
- Thermomètre à mercure : souvent utilisé dans les thermomètres muraux pour mesurer la température de l'air.

II.2.5.5. Thermomètre électronique :

Ce genre de thermomètre reste le plus précis et le plus performant, et il est utilisable en toute condition, il mesure la température corporelle, de l'air, d'une chambre, d'un

liquide...etc., et il est des plus faciles à utiliser, un simple clic et dans quelques instants il affiche la valeur exacte sur son écran.

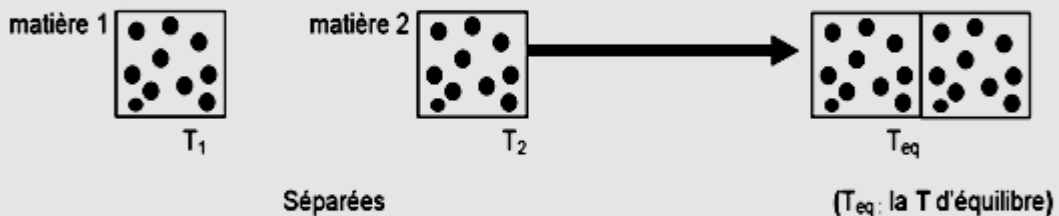
II.3. Notion de chaleur ou de quantité de chaleur Q

La chaleur est une forme d'énergie au même titre que le travail qui traverse la paroi séparant le système du milieu extérieur. Donc, il s'agit d'un transfert de chaleur (transfert d'énergie sous forme de chaleur). Ce transfert résulte en générale d'un écart de température entre le système et le milieu extérieur (Q a ΔT).

$[Q]$: cal ou joules 1 cal = 4.185 joules

Exemple :

Si on met deux corps initialement de températures différentes, on obtient l'équilibre thermique après un certain moment (schéma au dessous).



1 et 2 en équilibre thermique $\Rightarrow T_1 = T_2$

1 et 3 en équilibre thermique $\Rightarrow T_2 = T_3$

On dit que deux corps sont en équilibre thermique s'ils ont la même température

II.3.1. Expression générale de la quantité de chaleur Q

Formule de la quantité de chaleur :

$$Q = m \times C_p \times \Delta T \dots \dots \dots (II.2)$$

Avec :

- Q : en J.
- m : en kg.
- C_p : en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.
- ΔT : ($T_{finale} - T_{initiale}$) en K ou en $^{\circ}C$.

On peut définir deux types de chaleur : la chaleur sensible et la chaleur latente.

II.3.1.1. Chaleur sensible:

(Chaleur échangée sans changement d'état du système) C'est la chaleur qui est consommée ou produite par un système lorsque sa température varie. A pression constante,

$$Q = m \times C_p \times \Delta T = n \times C_p \times \Delta T \dots \dots \dots (II.3)$$

II.3.1.2. Chaleur latente :

(Lors d'un changement d'état physique d'un corps).

$$Q = m \times L = n \times L \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec : L : Chaleur latente massique en J/kg , L : Chaleur latente molaire en J/mol .

II.3.2. La capacité calorifique thermique C (J/K ou cal/K)

Par définition, la capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir à 1 g d'un corps pour élever sa température de 1 K. Elle s'exprime en joules par kelvin (J.K^{-1}). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante, plus la capacité thermique est grande.

II.3.3. Les différents types de capacité calorifique thermique**II.3.3.1. Capacité calorifique thermique massique (J/Kg.K)**

Correspond à un système défini par l'unité de masse (kg ou g) d'un composé. (on emploie parfois l'expression `chaleur massique).

Exemple :

La capacité calorifique massique de l'eau $4185 \text{ J}/(\text{kg. K})$.

Donc nous avons besoin de 4185 J pour augmenter la masse d'un kg d'eau d'1 Kelvin.

La capacité calorifique massique de l'aluminium $C_{Al} = 900 \text{ J}/(\text{kg. K})$

II.3.3.2. Capacité calorifique thermique molaire (J/mol.K)

Correspond à un système défini comme une mole d'un composé, (on emploie parfois l'expression `chaleur spécifique).

Exemple :

L'eau a une capacité calorifique spécifique molaire de $75,32 \text{ J}/\text{mol. K}$

Le cuivre a une capacité calorifique spécifique molaire de $24,78 \text{ J}/\text{mol. K}$

II.3.3.3. Capacité calorifique thermique molaire ou massique isobare

On appelle capacité calorifique molaire isobare ou pression P constante le rapport de la quantité d'énergie transmise par chaleur Q_p nécessaire pour faire monter la température d'une mole de corps pur d'une petite quantité ($T' - T$) par cette petite quantité ($T' - T$) soit :

$$C_p = \frac{\partial Q}{\partial P} \text{ en } \text{J. mol} / \text{K} \dots \dots \dots (II.5)$$

On introduit alors un coefficient de chaleur latente de compression h :

Avec $h = -V.T.\alpha$

Avec formule de Clapeyron

$$\partial Q = C_p.dT + h.dP \dots \dots \dots (II.6)$$

Exemple :

On sort un bloc de plomb de masse $m_1=280g$ d'une étuve à la température $T_1=98^\circ C$.

On le plonge dans un calorimètre de capacité thermique $C=209 J/K$ contenant une masse $m_2=350 g$ d'eau. L'ensemble est à la température initiale $T_2=16^\circ C$.

On mesure la température d'équilibre thermique $T_e=17^\circ C$.

Déterminer la chaleur massique du plomb.

Données : $c_e=4185 j/kg/K$; masse volumique de l'eau $\mu=1000kg.m^{-3}$.

Solution :

Le système chaud S_1 : {bloc de plomb}. $\theta_1 = 98^\circ C$; $m_1 = 280 g$. Température finale :

$$\theta_e = 17,7^\circ C. \quad c_{pb} = ? ; Q_1 < 0.$$

Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par le bloc de plomb: $Q_1 = m_1.c_{pb}.(\theta_e - \theta_1)$.

Système 2 froid S_2 : {calorimètre + eau froide} $\theta_2 = 16^\circ C$; $m_{2eau} = 350 g$. Température finale : $\theta_e = 17,7^\circ C$. $Q_2 > 0$.

Soit Q_2 la quantité de chaleur captée par l'eau froide et le calorimètre:

$$Q_2 = (m_2.c_e + C).(\theta_e - \theta_2).$$

Le système {eau + calorimètre + plomb} est isolé: $Q_1 + Q_2 = 0$

$$m_1.c_{pb}.(\theta_e - \theta_1) + (m_2.c_e + C).(\theta_e - \theta_2) = 0. \text{ On tire } c_{pb} :$$

$$\Rightarrow m_1.c_{pb}.(\theta_e - \theta_1) = -(m_2.c_e + C).(\theta_e - \theta_2) \Rightarrow c_{pb} = \frac{(m_2.c_e + C).(\theta_e - \theta_2)}{m_1.(\theta_1 - \theta_e)}$$

II.3.3.4.Capacité calorifique thermique molaire ou massique isochore

On appelle capacité calorifique molaire à volume constant $C_{vm}(V,T)$, le rapport de la quantité d'énergie transmise par chaleur Q_V nécessaire pour faire monter la température d'une mole de corps pur d'une petite quantité $(T'-T)$ par cette petite quantité $(T'-T)$ soit :

$$C_{vm} = \frac{\partial Q}{\partial T} \dots \dots \dots (II.7)$$

Il convient toujours de préciser que lors d'une petite variation d'un état $A(V,T)$ à

un autre état voisin $A'(V + dV, T + dT)$, il y a un autre coefficient très important,

appelé coefficient calorifique de chaleur latente de dilatation :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \text{ en pascal (valant } P.T.\beta \text{ formule de Clapeyron):}$$

L'énergie thermique échangée au cours d'une transformation est donc :

$$\partial Q = C_v.dT + l.dV \dots\dots\dots (II.8)$$

II.3.4. Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits

II.3.4.1. gaz parfaits monoatomiques

Un gaz monoatomique est un gaz dont les constituants sont des atomes isolés. La thermodynamique statistique permet de déterminer les valeurs des capacités thermiques molaires des gaz monoatomiques.

$$C_p = \frac{5}{2} \times R = 20,785 \text{ kJ / kmol} \dots\dots\dots (II.9)$$

$$C_v = \frac{3}{2} \times R = 12,471 \text{ kJ / kmol} \dots\dots\dots (II.10)$$

II.3.4.2. gaz parfaits diatomiques

Les valeurs des capacités thermiques molaires des gaz diatomiques sont définies comme suit :

$$C_p = \frac{7}{2} \times R = 29,1 \text{ kJ / kmol} \dots\dots\dots (II.11)$$

$$C_v = \frac{5}{2} \times R = 20,785 \text{ kJ / kmol}$$

Exemple :

Aux faibles pressions, la capacité thermique massique à volume constant d'un gaz diatomique (monoxyde de carbone) est fonction de la température absolue T :

$c_v = (A_0 - A_1)/(T + A_2/T^2)$ ou $A_0 = 1,41 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$; $A_1 = 492 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et $A_2 = 16,104 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ pour c_v en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

1. Calculer le transfert thermique pour une mole de monoxyde de carbone lorsque le gaz est chauffé de 27°C à 127°C à volume constant.

On donne ($M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$).

2. En déduire la capacité thermique massique moyenne relative à une mole de gaz.

Solution :

$$Q_v = (M_C + M_O) \left[A_0(T_f - T_i) - A_1 \ln \frac{T_f}{T_i} - A_2 \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) \right] = 3,72.10^3 .J$$

$$C_v = \frac{Q_v}{(M_C + M_O) (T_f - T_i)} = 1,33 .J .K^{-1} .g^{-1}$$

II.3.4.3. Relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait, relation de Mayer

En physique, et plus particulièrement en thermodynamique, la relation de Mayer, établie au XXIX^{ème} siècle par Julius Robert von Mayer, est une formule reliant entre elles les capacités thermiques à pression constante C_p et à volume constant C_v d'un d'un gaz parfait selon : Relation de Mayer :

$$C_p - C_v = nR \dots \dots \dots (II.12)$$

Avec :

- n : la quantité de matière (nombre de moles).
- R : la constante universelle des gaz parfaits.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \dots \dots \dots (II.13)$$

Exemple :

Le tableau suivant donne les valeurs de γ pour quelques gaz. On note que, pour les gaz monoatomiques, $\gamma = 1,67$ et que pour les gaz diatomique $\gamma = 1,4$, conformément aux prévisions de la théorie classique (loi de Boltzmann).

Gaz	T (K)	C_{pm} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	γ
Hélium	288	20,9	1,66
Argon	288	20,8	1,66
Dihydrogène	288	28,7	1,41
Air	288	29,1	1,40
Dioxyde carbonique	288	37,0	1,30
Vapeur d'eau	373	36,3	1,32

II.3.4.4. C_p et C_v pour un mélange de gaz parfaits

On considère un mélange de gaz chimiquement inerte (mélange qui ne donne pas lieu à une réaction chimique). Pour ce qui est d'un mélange de gaz parfaits, on dispose de la loi de Dalton :

$$P = \sum P_i \dots \dots \dots (II.14)$$

Où P_i désigne la pression partielle du gaz i , c'est-à-dire la pression qu'aurait le gaz i s'il occupait seul tout le volume.

En notations molaires :

$$C_p = \sum x_i C_{pi} \dots \dots \dots (II.12)$$

$$C_v = \sum x_i C_{vi} \dots \dots \dots (II.13)$$

Exemple :

Dans un mélange à l'air, quelle sera la pression partielle de l'oxygène et de l'azote à 40m ?

Solution :

$$P_{pO_2} = 5 \times 0,2 = 1 \text{ bars}$$

$$P_{pN_2} = 5 \times 0,8 = 4 \text{ bars}$$

(Vérification 1+4 = 5)

II.3.4.5. Capacité calorifique thermique pour les liquides

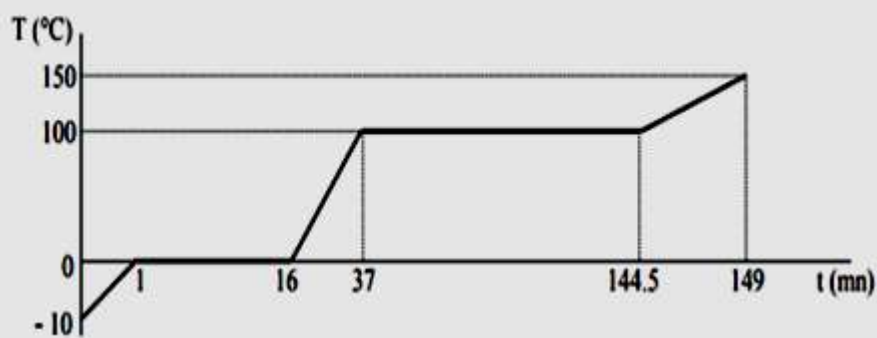
Pour les solides et les liquides on ne distingue pas les valeurs à pression constante des valeurs à volume constant. En fait on a :

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / M \cdot \Delta T) \dots \dots \dots (II.14)$$

La chaleur spécifique de l'eau est $C_{p_{eau}} = 4186 \text{ Joule/kg K}$ (à 0° C et conditions de pression normale).

Exemple :

Evaluer les chaleurs massique de chacune des phases pour un morceau de glace de masse $M=500\text{g}$. Pris à -10°C , reçoit une quantité de chaleur $p=175 \text{ J/s}$, selon le diagramme de la figure.

**Solution :**

Les chaleurs massiques de chacune des phases : $p \times \Delta t = MC_p \Delta T \Rightarrow C_p = \frac{p \times \Delta t}{M \times \Delta T}$

a) La phase de d'échauffement, $t \in [0, 1 \text{ mn}]$: $C_p = 2.1 \text{ kJ/kg.K}$

b) La phase d'échauffement, $t \in [16, 37 \text{ mn}]$: $C_p = 4410 \text{ kJ/kg.K}$

c) La phase d'échauffement, $t \in [149, 144.5 \text{ mn}]$: $C_p = 1890 \text{ kJ/kg.K}$

II.4. Capacité calorifique thermique pour les solides

Pour déterminer C_p , on utilise un calorimètre adiabatique (vase Dewar en verre ou en acier inoxydable) qui contient une masse m d'eau à la température t . On porte une masse

M du corps à étudier à la température $T > t$ puis on plonge le corps dans le calorimètre et on attend que la température se stabilise à la valeur T_f .

Dans l'état initial, on a :

$$Q_1 = (m + m_{ca}) \times C_{Peau} \cdot t + M \times C_P \cdot T \dots \dots \dots (II.14)$$

Dans l'état final, on a :

$$Q_2 = (m + m_{cal}) \times C_{Peau} \cdot T_f + M \times C_P \cdot T_f \dots \dots \dots (II.15)$$

Si le calorimètre est adiabatique, on a $Q_1 = Q_2$. De la mesure de T_f , on peut déduire C_p .

Exemple :

Un béccher contenant 800g d'eau est chauffé sur une plaque chauffante.

Si la température de l'eau passe de 20° C à 85° C, quelle quantité d'énergie l'eau a-t-elle absorbé ?

Solution :

Données : $Q=x$; $m=800g$; $c=4,19J/(g \cdot ^\circ C)$; $\Delta T=85^\circ C-20^\circ C=65^\circ C$.

Calcul de l'énergie : $Q=m c \Delta T$

$$Q=800g \cdot 4,19 J/(g \cdot ^\circ C) \cdot 65^\circ C$$

$$Q=217880 J.$$

L'énergie absorbée par l'eau est de 217 880 J.

II.5. Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations

Soit un corps pur de masse m à l'état solide à la température T_1 . Ce corps reçoit une quantité de chaleur Q le conduisant à l'état gazeux à la température T_2 . Nous avons enregistré l'évolution de la température en fonction du temps. Le résultat est représenté sur le graphe ci-après :

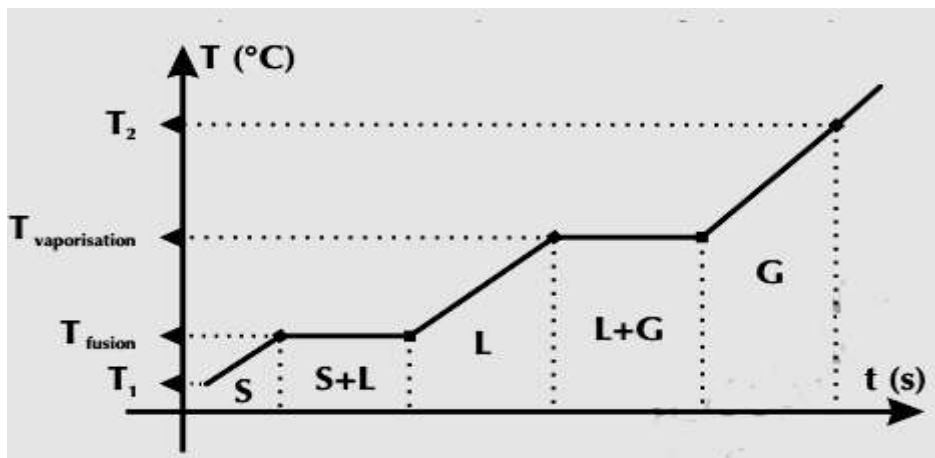


Fig.II.2 : l'évolution de la température en fonction du temps pour différentes transformations [3].

La quantité de chaleur nécessaire à cette masse pour passer de T_1 à T_2 est :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \dots \dots \dots (II.16)$$

Avec :

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} m \times C_{P \rightarrow solide} dT = m \times C_{P \rightarrow solide} (T_f - T_1) \dots \dots \dots (II.17)$$

$$Q_2 = m \times L_f \dots \dots \dots (II.18)$$

$$Q_3 = \int_{T_f}^{T_v} m \times C_{P \rightarrow liquide} dT = m \times C_{P \rightarrow liquide} (T_v - T_f) \dots \dots \dots (II.19)$$

$$Q_4 = m \times L_v \dots \dots \dots (II.20)$$

$$Q_5 = \int_{T_v}^{T_2} m \times C_{P \rightarrow gaz} dT = m \times C_{P \rightarrow gaz} (T_2 - T_v) \dots \dots \dots (II.21)$$

Exemple :

Un explorateur met 500g de glace à -50°C dans une casserole qu'il place sur un réchaud. Après un certain temps, il constate que toute l'eau contenue dans la casserole s'est évaporée.

Calculer l'énergie minimale qu'il a fallu dépenser pour cette opération.

Solution :

Calcul de l'énergie minimale de vaporisation : Trois étapes de calcul sont nécessaires:

a. Chauffer le lingot jusqu'à sa température de fusion

$$Q_1 = m \cdot c_{pb} \cdot \Delta T = 2,5 \cdot 129 \cdot (327,5 - 24) \approx 9,79.104 \text{ Joules}$$

b. Fondre le lingot

$$Q_2 = m \cdot L_f = 2,5 \cdot 0,25 \cdot 105 = 6,25.10^4 \text{ Joules}$$

c. Chauffer le plomb liquide

$$Q_3 = m \cdot c_{pb \text{ liquide}} \cdot \Delta T = 2,5 \cdot 140 \cdot (370 - 327,5) \approx 1,49.104 \text{ Joules}$$

$$Q_{tot} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 1,68.105 = 1,8.105 \text{ Joules}$$

Il obtient donc, la quantité d'énergie minimale de vaporisation :

$$\Delta E_{consommée} \approx Q_{tot} / 0,73 \approx 2,4.10^5 \text{ Joules.}$$

II.6. Calorimétrie

II.6.1. Le calorimètre

Un calorimètre est un instrument de mesure de la quantité de chaleur échangée en général entre deux corps A et B mis en contact entre eux où les propriétés

calorifique du corps A sont connues (corps calorimétrique). Un calorimètre contient un vase calorimétrique où apparaît la chaleur à mesurer (vase calorimétrique), et une enveloppe protectrice pour minimiser les pertes de chaleur avec l'extérieur.

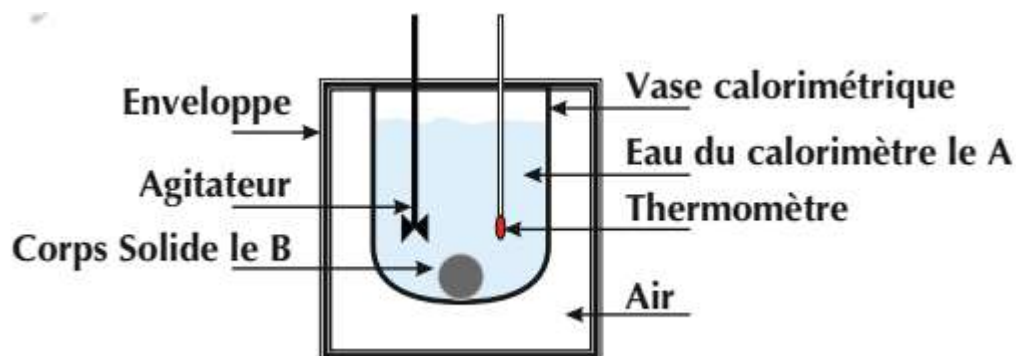


Fig.II.3 : Calorimètre de Bertelot (à échauffement à eau) [5].

II.6.2. Les différents types de calorimètres

Ce sont principalement, selon la nature des composés et des transformations étudiés des appareils adaptés :

- Aux transformations mettant en jeu uniquement des phases condensées (*liquides ou solides*), on utilise un calorimètre à pression constante (en contact avec la pression atmosphérique). Les chaleurs échangées au sein du calorimètre entre les différents sous-systèmes, sont alors égales à la variation de la fonction d'état enthalpie

$$\Delta H = Q_p \dots \dots \dots (II.22)$$

- Aux réactions chimiques mettant en jeu *des gaz*, on utilise une bombe calorimétrique à volume constant pour éviter le départ de matière (sous forme de gaz) du calorimètre.
- Les chaleurs échangées au sein de la bombe sont égales dans ce cas, à la variation de la fonction d'état énergie interne

$$\Delta U = Q_v \dots \dots \dots (II.23)$$

II.6.3. La valeur ou la masse en eau du calorimètre μ

C'est la masse d'eau qui prélève la même quantité de chaleur que le calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur...) quand elle subit la même variation de température.

$$\mu = \frac{C_{cal}}{C_{eau}} \dots \dots \dots (II.24)$$

C_{cal} : capacité calorifique du calorimètre et

C_{eau} : chaleur massique de l'eau) $C_{eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exemple :

On considère un calorimètre adiabatique, de masse en eau un à déterminer, contenant $0,200 \text{ kg}$ d'eau à la température de 15°C . On y ajoute $0,2 \text{ kg}$ d'eau à $45,9^\circ\text{C}$.

La température finale est de 30°C .

Calculer la masse en eau m du calorimètre.

On donne la chaleur massique de l'eau $c=4185 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$

Solution :

- On mélange $M = 0,200 \text{ kg}$ d'eau "chaude" ($\theta_i = 45,9^\circ\text{C}$), à un système "froid", à la température de : $\theta'_i = 15^\circ\text{C}$, comportant une masse $M' = 0,200 \text{ kg}$ d'eau et un calorimètre dont la "masse en eau" est μ . La température finale est $\theta_f = 30^\circ\text{C}$.
- Principe des mélanges, on égale les chaleurs reçues et cédées par les systèmes chaud et froid.
- Chaleur cédée Q_c : $Q_c = M' c (\theta_i - \theta_f)$; c chaleur massique de l'eau.
- Chaleur reçue Q_r : $Q_r = (M + \mu) c (\theta_f - \theta'_i)$
- Egalité : $Q_c = Q_r \implies M' c (\theta_i - \theta_f) = (M + \mu) c (\theta_f - \theta'_i)$
soit : $\mu = M' (\theta_i - \theta_f) / (\theta_f - \theta'_i) - M$
- A.N : $\mu = 0,200(45,9 - 30) / (30 - 15) - 0,200 = 0,012 \text{ kg} = 12 \text{ g}$

II.6.4. Calcul de la température d'équilibre

La température d'équilibre thermique est atteinte lorsqu'un corps ayant une température plus élevée transfère de l'énergie thermique à un autre corps ayant une température plus basse, selon le principe zéro de la thermodynamique. Ce transfert s'effectue jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température.

Supposons une évolution dans laquelle un **corps 1**, ayant une température élevée, transmet de l'énergie thermique à un **corps 2**, ayant une température basse.

$$-C_{P1} \times m_1 (T_{eq} - T_1) = C_{P2} \times m_2 (T_{eq} - T_2) \dots \dots \dots (II.23)$$

En l'absence de tout autre échange d'énergie, l'énergie dégagée par le **corps 1** est entièrement récupérée par le **corps 2**, ce qu'on peut traduire par :

$$T_{eq} = \frac{T_1 \times C_{P1} \times m_1 + T_2 \times C_{P2} \times m_2}{C_{P1} \times m_1 + C_{P2} \times m_2} \dots \dots \dots (II.24)$$

Exemple :

Un calorimètre contient initialement 1 kg d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$, on ajoute 0,5 kg d'eau à $T_2 = 60^\circ\text{C}$.

Si on néglige l'influence du calorimètre sur la chaleur, calculer T_{eq} ?

On donne : $c_m = 4185 \text{ J/kg.K}$.

Solution :

$$\sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$Q_1 = m_1 c_m (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 c_m (T_{eq} - T_2)$$

$$\Rightarrow m_1 c_m (T_{eq} - T_1) + m_2 c_m (T_{eq} - T_2) = 0 \Rightarrow T_{eq} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\begin{cases} m_1 = 1 \text{ kg} ; T_1 = 20^\circ\text{C} \\ m_2 = 0.5 \text{ kg} ; T_2 = 60^\circ\text{C} \end{cases} \quad \text{A.N. :}$$

$$T_{eq} = \frac{1 \times (20 + 273) + 0.5 \times (60 + 273)}{1 + 0.5} = 306 \text{ K} = 43.33^\circ\text{C}$$

II.6.5. Calcul de la chaleur de combustion à pression constante

Pour des réactions autres que des combustions (i.e., des réactions endothermiques ou moins exothermiques) on a :

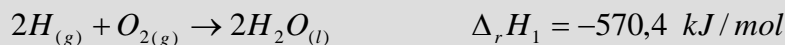
$$Q_{\text{réaction}} = -(Q_{\text{eau}} + Q_{\text{calorimètre}}) \dots \dots \dots (II.25)$$

où $Q_{\text{calorimètre}}$ a été déterminée en avance • car on est à pression constante

$$Q_{\text{réaction}} = \Delta H \dots \dots \dots (II.26)$$

Exemple :

Calculer la chaleur échangée à $P = \text{Cste}$ lorsqu'on fait réagir 4 moles de H_2 et 2 moles d' O_2 gazeux pour donner $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ en utilisant l'une ou l'autre des deux façons d'écrire l'équation de la réaction.

**Corrigé :**

On calcule d'abord les avancements des deux réactions :

Réaction 1 : $\xi_{\text{max}1} = 2 \text{ mol}$

Réaction 2 : $\xi_{\text{max}2} = 4 \text{ mol}$

La quantité de chaleur dégagée est :

Réaction 1 : $Q_p = \xi_1 \cdot \Delta_r H_1 = (2) \cdot (-570,4) = -1140,8 \text{ kJ}$

Réaction 1 : $Q_p = \xi_2 \cdot \Delta_r H_2 = (4) \cdot (-285,2) = -1140,8 \text{ kJ}$

II.6.6. Calcul de la chaleur de combustion à volume constant

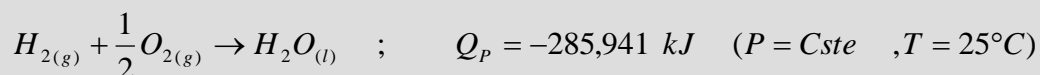
On mesure la chaleur de combustion dans une bombe calorimétrique à volume constant • la bombe est isolée donc il n'y a pas de transfert de chaleur avec l'extérieur :

$$Q_{\text{système}} = 0 \dots\dots\dots (II.27)$$

$$Q_{\text{eau}} + Q_{\text{bombe}} + Q_{\text{réaction}} = 0 \dots\dots\dots (II.28)$$

$$Q_{\text{réaction}} = -(Q_{\text{eau}} + Q_{\text{bombe}}) \dots\dots\dots (II.29)$$

Exemple :



$$Q_v = ? \text{ . Donc } Q_v = Q_p - \Delta nRT \text{ avec } n_{H_2O_{(l)}} = 0 \text{ .}$$

$$Q_v = -285,941 - (0 - 1 - 1/2) \cdot 8,31 \times 298 \Rightarrow Q_v = -2822,56 \text{ J}$$

$$\frac{|Q_p| - |Q_v|}{|Q_p|} = \frac{285,941 - 2822,86}{285,941} = 1,3\%$$

Dans tous ce qui suit nous allons considérer $Q_v = Q_p$ et à la place de chaleur de réaction, on parlera de l'enthalpie de réaction.

II.6.7. Chaleurs latentes de changement d'état physique

La chaleur latente change l'état physique d'une matière. Par opposition à la chaleur sensible qui modifie la température d'une matière. Quelle que soit la matière, on parle de :

- chaleur de liquéfaction : chaleur nécessaire pour passer de l'état solide à l'état liquide.
- chaleur de vaporisation : chaleur nécessaire pour passer de l'état liquide à l'état gazeux.

Exemple :

Vaporisation- condensation

A la pression atmosphère au niveau de la mer, à 100 °C, la chaleur latente de vaporisation-condensation est communément prise égale à : $L_v = 2250 \text{ kJ/kg}$.

Solidification-fusion

A la pression atmosphère au niveau de la mer, à 0 °C, la chaleur latente de solidification-condensation est communément prise égale à : $L_f = 334 \text{ kJ/kg}$.

II.7. Le travail

Le travail est défini pour les systèmes mécaniques comme l'action d'une force extérieure sur un objet à travers une distance. Il est égal au produit de la force (F) fois le déplacement (d).

En thermodynamique, il est important de faire la distinction entre le travail effectué par le système sur son milieu extérieur et le travail effectué sur le système par le milieu extérieur. C'est-à-dire, il y a un travail reçu par le système, tel est le cas pour faire tourner une turbine et ainsi produire de l'électricité dans une génératrice. Et il y a un travail fournit par le système, tel est le cas dans un moteur à combustion interne. Une valeur positive pour le travail indique que le travail est reçu par le système, par contre, une valeur négative indique que le travail est fournit par le système au milieu extérieur.

Soit un cylindre renfermant un gaz à la pression P ; le piston à une section S. Voir (Figure II.4.).

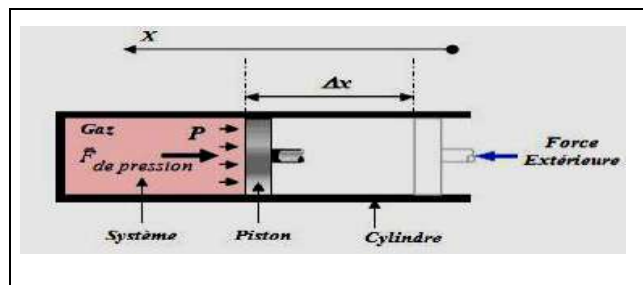


Fig.II.4 : le travail d'une force de pression.[11]

Lorsqu'un opérateur extérieur exerce une force sur le piston, celui-ci se déplace vers la gauche :

$$F = P.S \dots \dots \dots (II.30)$$

Le gaz exerce alors une force pressante F.

Le travail élémentaire résultant de cette force de pression au cours du déplacement (dx) vaut alors :

$$dW = \vec{F} \times \vec{dx} \dots \dots \dots (II.31)$$

II.7.1. Expression générale du travail des forces de pression

La force \vec{F} de pression exercée par le gaz est parallèle au déplacement \vec{dx} et elle est en sens opposé avec ce déplacement, le travail fourni par la force est donc négatif (travail résistant). La force \vec{F} est décomposée en ses deux composantes planes et par conséquent, on écrit :

$$dW = \vec{F} \times \vec{dx} = F \cdot dx \cdot \cos(180^\circ) = -F \cdot dx = -P \cdot S \cdot dx \dots \dots \dots (II.32)$$

Avec :

$dV = S \cdot dx$ variation du volume lors du déplacement du piston. On obtient alors :

$$dW = -P \cdot dV \dots \dots \dots (II.33)$$

Remarques :

1°/ Dans le cas d'une compression: $dV < 0$; le volume diminue et $dW > 0$; le gaz reçoit du travail du milieu extérieur.

2°/ Dans le cas d'une détente : $dV > 0$; le volume augmente et $dW < 0$ le gaz fournit du travail au milieu extérieur.

Exemple :

Un (01) m³ d'air assimilé à un gaz parfait sous une pression $P_1 = 10 \text{ bars}$ subit une détente à température constante la pression finale est de $P_2 = 1 \text{ bar}$.

1°/ Déterminer le travail issu la détente de l'air.

2°/ déterminer la quantité de chaleur échangée par l'air lors de son évolution.

Solution :

La transformation de l'air considéré étant isotherme : à n et T constante, on écrit :

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

Avec, $T_1 = T_2$ (détente isotherme), donc : $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$\text{D'où : } V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{10 \times 10^5 \times 1}{1 \times 10^5} = 10 \text{ m}^3$$

1- Le travail issu de la détente de l'air :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 d(\ln V) = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Avec : $nRT = P_1V_1 = P_2V_2$ et $P_1 = 10^6 \text{ Pa}$; $V_1 = 1 \text{ m}^3$

D'où : $W_{1 \rightarrow 2} = -10^6 \ln 10 = -2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$

2- La quantité de chaleur échangée par l'air :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 m.c.dT = m.c \int_1^2 dT = m.c(T_2 - T_1) = 0. \text{ Sachant que : } T_2 = T_1 \text{ (transf. isotherme)}$$

II.7.2. Travail réversible

La Transformation est réversible.

$P_{ext} = P_{int}$ à chaque instant donc :

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_{int} dV = -\frac{nRT}{V} dV \dots \dots \dots (II.34)$$

$$\int \delta W = \int -\left(\frac{nRT}{V}\right) dV \dots \dots \dots (II.35)$$

Exemple :

2 litres de gaz parfait qui se détend de manière réversible de $\left\{ \begin{array}{l} V_1 = 2L \\ P_1 = 1atm \\ \text{état 2} \end{array} \right\}$ à $\left\{ \begin{array}{l} V_2 = 4L \\ P_2 = 1atm \\ \text{état 1} \end{array} \right\}$

Calculer le travail W de cette transformation thermodynamique.

Solution :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

$$nRT = P_1V_1 = P_2V_2$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_1V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -P_1V_1 (\ln V_2 - \ln V_1) = P_1V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 2 \times 10^5 \times 10^3 \ln \frac{2 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3}} = -138,63 \text{ J}$$

II.7.3. Travail irréversible

$$\int_{V_i}^{V_f} \delta W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \times \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) \dots \dots \dots (II.36)$$

Détente: $W < 0$ le travail est reçu par le système.

compression: $W > 0$ le travail est reçu par le système

Exemple :

2 litres de gaz parfait qui se détend de manière irréversible de $\left\{ \begin{array}{l} V_1 = 2L \\ P_1 = 1atm \\ \text{état 2} \end{array} \right\}$ à $\left\{ \begin{array}{l} V_2 = 4L \\ P_2 = 1atm \\ \text{état 1} \end{array} \right\}$

Calculer le travail W de cette transformation thermodynamique.

Solution :

$$W = -\int P_{ext} dV = -\int P_2 dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$A.N : W_{1 \rightarrow 2} = -0.5 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot 10^{-3}) = -10J$$

La pression : $P_{ext} = P_2 = P_{finale}$

II.7.4. Application de calcul du travail pour les différentes transformations

Le travail est exprimé pour chaque type de transformation, on distingue :

II.7.4.1. Transformation isobare ($P=Cste$):

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) \dots \dots \dots (II.37)$$

II.7.4.2. Transformation isotherme ($T=Cste$) :

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \times \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \times \ln \frac{P_1}{P_2} \dots \dots \dots (II.38)$$

II.7.4.3. Transformation isochore ($V=Cte$)

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\int P dV \dots \dots \dots (II.39)$$

D

ans ce cas, on a : $dV=0$ et par conséquent : $W_{1 \rightarrow 2} = 0$

Alors, le travail pour une telle transformation est nul

• **Transformation adiabatique (isentropique) ($Q=0$) :**

$W_{1 \rightarrow 2} = -\int P dV$ Avec, $PV^\gamma = Cste$ Alors, on peut écrire :

$$dW = -PV^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}, \text{ Lors d'une transformation adiabatique, } P \text{ et } V \text{ varient}$$

ensemble, mais $PV^\gamma = Cste$ donc :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \dots \dots \dots (II.40)$$

Exemple :

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2 \cdot 10^5$ Pa, $V_0 = 14$ L.

On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

- une détente isobare qui double son volume ;
- une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ;
- un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.

1. A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.

2. Calculer les travaux et transferts thermiques échangés par le système au cours du cycle, soient W_1 , W_2 , W_3 , Q_1 , Q_2 et Q_3 en fonction de P_0 , V_0 et $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$ (supposé constant dans le domaine de températures étudié).

Solution :

1) Compression isotherme à $2 T_0$, pression maximale atteinte $2 P_0$.

2) $W_1 = - P_0 V_0 = - 2,8 \cdot 10^3$ J ; $Q_1 = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot P_0 V_0 = 9,8 \cdot 10^3$ J ;

$$W_2 = 2 P_0 V_0 \ln 2 = 3,9 \cdot 10^3 \text{ J ;}$$

$$Q_2 = - 2 P_0 V_0 \ln 2 = - 3,9 \cdot 10^3 \text{ J ;}$$

$$W_3 = 0 \text{ et } Q_3 = - \frac{1}{\gamma-1} \cdot P_0 V_0 = - 7 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

Exercices corrigésExercice 01:

Pour un gaz parfait, on donne $T_1=10\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_2=20\text{ }^\circ\text{C}$.

Déterminer la variation relative de pression.

Corrigé :

En appliquant la loi de Gay-Lussac, on écrit :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{293}{283} = 1,04 \text{ c'est la variation relative de pression}$$

Exercice 02 :

Dans un ballon de 150 litres avec un vide préalable, on a introduit 1,4 kg d'eau sous la pression de 1 bar.

On a ensuite chauffé le ballon jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne 16,5 bars.

Quelle est la composition du fluide contenu dans le ballon ?

Corrigé

D'après la table des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau saturante, on tire :

$v'' = 0,12\text{ m}^3/\text{kg}$. Si toute l'eau introduite était sous forme de vapeur saturante sèche,

sous la pression de 16,5 bars, elle occuperait un volume de $V = 1,4 \cdot 0,12 = 0,168\text{ m}^3$,

soit 168 litres, alors que le volume du ballon n'est que de 150 litres.

Le fluide contenu dans le ballon est donc à l'état de vapeur humide.

Le volume massique :

$$V_x = \frac{150 \cdot 10^3}{1,4} = 0,107\text{ m}^3/\text{kg}$$

Le titre de la vapeur :

$$x = \frac{V_x}{V''} = \frac{0,107}{0,12} = 0,889$$

La masse de vapeur saturante sèche dans le mélange est :

$$m_v = x \cdot m = 0,889 \cdot 1,4 = 1,245\text{ kg}$$

Par suite, la masse d'eau est :

$$m_e = m_l - m_v = 1,4 - 1,245 = 0,155\text{ kg}$$

Exercice 03 :

Considérons un système composé initialement d'une masse m d'un corps pur à l'état solide à une température T_0 inférieure à la température de fusion. Ce système reçoit du milieu extérieur une certaine quantité de chaleur et à l'état final, le corps est à l'état vapeur. Nous représentons schématiquement ci-dessous l'évolution de la température du système au cours de cette transformation en fonction du temps. Calculer :

1°/ La quantité de chaleur Q_1 reçue par le système lors de son échauffement jusqu'à T_{fusion} .

2°/ La chaleur absorbée Q_2 par le système lors du changement d'état : solide-liquide.

3°/ La quantité de chaleur Q_3 reçue par le système provoquant l'échauffement de la masse m du liquide jusqu'à sa température d'ébullition.

4°/ La quantité de chaleur Q_4 reçue par le système provoquant la vaporisation totale de la masse m du liquide (changement d'état : liquide-vapeur).

On donne pour l'eau à la pression atmosphérique :

La masse du système est $m=1$ g de glace; $T_0=-20$ °C ; $P=1$ bar ; $T_{fusion}=0$ °C et

$T_{vap.}=100$ °C ; $L_f(0^\circ\text{C})=335$ kJ/kg ; $L_v(100$ °C) $=2250$ kJ/kg.

Les chaleurs spécifiques sont considérées constantes dans l'intervalle de température (-20 °C -100 °C) : $C_p^S = 2,1$ kJ/kg.K ; $C_p^L = 4,81$ kJ/kg.K

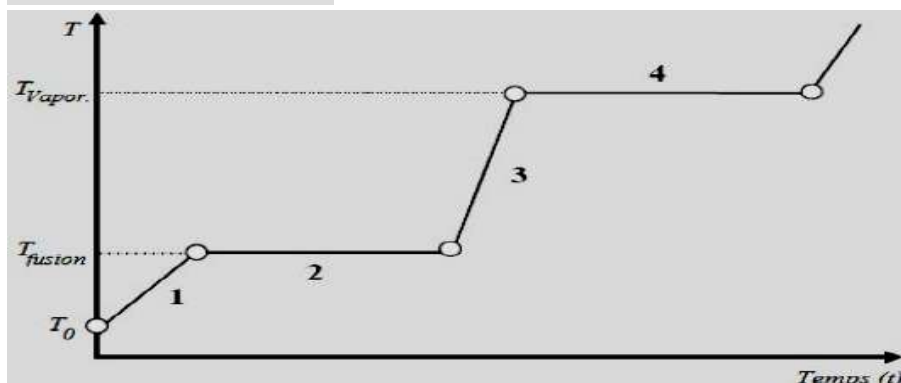
Corrigé

1°/ La quantité de chaleur Q_1 reçue par le système lors de son échauffement jusqu'à T_{fusion} : Palier 1 : échauffement du solide jusqu'à sa température de fusion, il s'agit donc d'une chaleur sensible :

$$\delta Q_1 = m \cdot C_p^S \cdot dT \Rightarrow Q_1 = m \int_{T_0}^{T_{fusion}} C_p^S \cdot dT = m \cdot C_p^S (T_{fusion} - T_0) = 42 \text{ Joules}$$

2°/ La chaleur Q_2 absorbée par le système lors du changement d'état (solide-liquide) : Palier 2 : Changement d'état : solide-liquide La quantité de chaleur Q_2 absorbée par le système pour la fusion totale de la masse m du solide en liquide sans augmentation de sa température (chaleur latente) est :

$$Q_2 = L_f \cdot m = 335 \text{ Joules}$$



3°/ La quantité de chaleur Q_3 reçue par le système lors de son échauffement jusqu'à $T_{\text{ébullition}}$: Palier 3 : échauffement du liquide jusqu'à sa température d'ébullition, il s'agit donc d'une chaleur sensible.

$$\delta Q_3 = m.C_P^L.dT \Rightarrow Q_3 = m.C_P^L(T_{\text{ébullition}} - T_{\text{fusion}}) = 418 \text{ joules}$$

4°/ La quantité de chaleur Q_4 reçue par le système provoquant la vaporisation totale de la masse m du liquide (changement d'état : liquide-vapeur) : Palier 4 : Changement d'état : liquide-vapeur : il s'agit donc d'une chaleur latente de vaporisation :

$$Q_4 = L_v.m = 2250 \text{ Joules}$$

Exercice 04 :

On désire fondre 150 kg d'aluminium. On dispose de lingots d'Aluminium à 25 °C.

Calculer la quantité minimale de chaleur qu'il faut fournir pour fondre cette quantité d'Aluminium.

Corrigé

La température de fusion de l'aluminium est : 660,3 °C.

1°/ Pour fondre ces lingots, il faut :

a) amener les lingots à la température de 660,3 °C

$$Q_1 = m_{Al}.C_{Al}.\Delta T = 150.900.(660,3 - 25) \approx 8,58.107 \text{ Joules}$$

b) Fondre les lingots d'aluminium :

$$Q_2 = m_{Al}.L_f = 150.3,96.105 \approx 5,94.107 \text{ Joules}$$

Soit au total : $Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 \approx 1,45.108 \text{ Joules}$ (énergie utile).

CHAPITRE III :

1^{er} Principe de la

Thermodynamique

III.1. Equivalence entre chaleur et travail

Benjamin Thomson (1798), lord of Rumford, avance le premier l'idée de l'équivalence entre chaleur et travail, qui peuvent se transformer l'un dans l'autre. Il existe une relation simple entre le travail mécanique effectué sur un système et la chaleur qu'il génère. James Prescott Joule d'abord expérimentalement constaté que la chaleur produite dans un système est directement proportionnelle au travail mécanique effectué sur celui-ci.

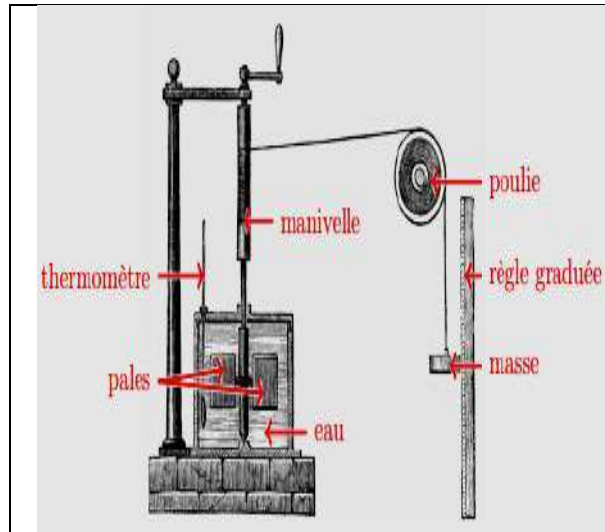


Fig.III.1 : Appareil de Joule pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur [6].

Il a également calculé la constante de proportionnalité à travers une expérience unique, que nous décrirons également dans cet article.

Si W est le travail effectué sur un système et que Q est la quantité de chaleur produite grâce à ce travail, alors :

$$W \propto Q \Rightarrow W = J \times Q \Rightarrow J = \frac{W}{Q} \dots\dots\dots(III.1)$$

$$J = 4.186KJ / Kcal$$

L'expression de J dit que, l'équivalent **mécanique de la chaleur** est le nombre d'unités de travail à effectuer sur un système pour produire une seule unité de chaleur.

III.2. Enoncé du premier principe

Le bilan thermodynamique $W+Q$ des échanges entre un système et le milieu extérieur a la même valeur pour toutes les transformations qui conduisent le système du même état initial au même état final. Pour deux transformations ayant les mêmes débuts et fins :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 \dots\dots\dots(III.2)$$

$\int_A^B [W + Q] = Cste$ quel que soit le chemin suivi. Seuls compte les états initiaux et finaux.

III.3. Expression générale du premier principe

Pour un système fermé, le principe d'équivalence conduit à l'expression générale suivante du premier principe (dans un système unifié d'unités) :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q \dots \dots \dots (III.3)$$

- La quantité $U_2 - U_1$ correspond à l'accroissement de l'énergie U du système entre l'état initial 1 et l'état final 2.
- La quantité Q est la chaleur reçue par le système, et W est le travail fourni au milieu extérieur.

Il est souvent commode de disposer de la forme différentielle du premier principe en vue de son application aux transformations infinitésimales. On écrit dans ce cas :

$$dU = dW + dQ \dots \dots \dots (III.4)$$

Où :

- Q : désigne la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système pendant le temps dt .
- dW : le travail correspondant fourni au milieu extérieur.

Exemples d'application :

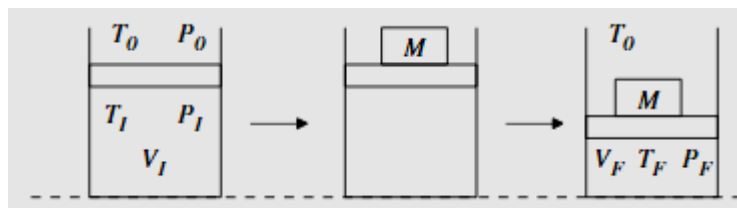
Compression d'un gaz

On s'intéresse à l'évolution d'une mole d'un gaz parfait diatomique enfermé dans une enceinte. L'enceinte est au contact de l'atmosphère (pression P_0 , température T_0), l'ajout d'une masse M sur le piston revient à doubler la pression extérieure.

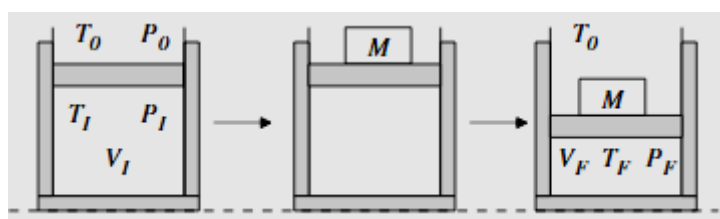
Pour chacune des évolutions, partant de l'état initial $P_I = P_0$ et $T_I = T_0$, on cherche à déterminer l'état final, ainsi que le bilan énergétique c'est à dire les grandeurs

ΔU , W et Q .

Première expérience



Deuxième expérience : l'enceinte est maintenant calorifugée.



Troisième expérience : on reprend le dispositif de la première expérience en augmentant maintenant la pression très lentement de P_0 à $2P_0$.

III.4. Définition de l'énergie interne U

L'**énergie interne** d'un système thermodynamique est l'énergie qu'il renferme. C'est une fonction d'état extensive, associée à ce système. Cette énergie rend compte de l'agitation interne du système au niveau atomique. Comme toute énergie, elle est définie à une constante près.

III.5. Expression différentielle de l'énergie interne

D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W \dots\dots\dots(III.5)$$

or

$$\delta Q = C_v \times dT + l \times dV \dots\dots\dots(III.6)$$

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

$$\delta W = -PdV \dots\dots\dots(III.7)$$

donc :

$$dU = C_v \times dT + (l - P) \times dV \dots\dots\dots(III.8)$$

III.6. Expression différentielle du premier principe

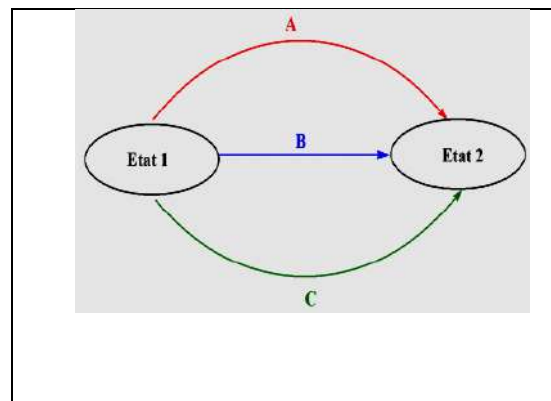
Soient deux états A et A' infiniment voisins :

$$dU = U_A - U_{A'} \dots\dots\dots(III.9)$$

$$dU = dW + dQ \dots\dots\dots(III.10)$$

La somme $W+Q$ est constante quelque soit la nature de la transformation :

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C = U_2 - U_1 = \Delta U$$



Convention de signe :

- Si $U\Delta > 0$: le système reçoit de l'énergie.
- Si $U\Delta < 0$: le système cède de l'énergie.

De même pour Q et W .

III.7. Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU

« Au cours d'une transformation d'un système, la variation de l'énergie totale (ΔE_T) est égale à la somme de toutes les quantités d'énergies échangées avec le milieu extérieur :

$$\Delta E_T = Q + W \dots\dots\dots(III.11)$$

$$\Delta.(E_C + E_p + U) = Q + W \Rightarrow \Delta E_C + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \dots\dots\dots(III.12)$$

Généralement, pour les transformations thermodynamiques : $E_C = Cste$ et

$E_p = Cste$ d'où :

$$\Delta U = Q + W \dots\dots\dots(III.13)$$

Donc, pour un système isolé : $\Delta U = 0$ (U reste constante)

Exemple :

Pendant une période, le moteur électrique de la pompe d'un aquarium (système) effectue un travail de 555 kJ sur la pompe et libère 124 kJ de chaleur vers le milieu extérieur.

Quelle est la variation d'énergie ?

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = -125 - 555 = -679 \text{ kJ}$$

III.7.1. 1^{ère} loi de Joule ; la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait

Pour une mole d'un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne est donnée par :

$$U = \frac{3}{2} RT \dots\dots\dots \text{soit} \dots\dots dU = \frac{3}{2} R dT \dots\dots\dots(III.14)$$

Supposons que le système subit une transformation qui le fait passer de l'état (1) [P_1, V_1, T_1] à l'état (2) [P_2, V_2, T_2]. Donc :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \dots\dots\dots(III.15)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_v \times \Delta T \dots\dots\dots(III.16)$$

C'est la 1^{ère} loi de Joule : L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T . (Pour un gaz Parfait monoatomique : $C_v = \frac{3}{2} R$).

- Si la transformation est adiabatique (isolé thermiquement) : $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$ dans ce cas W est indépendant de chemin suivi.
- Si le système est isolé mécaniquement; $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow Q$ est indépendant du chemin suivi.

III.7.2. Transformation isochore

D'après le premier principe, une variation élémentaire dU de U s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta W = -P_{ext} dV = 0 \dots\dots\dots(III.17)$$

Car ($V=Cste$).

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q \Rightarrow \Delta U = Q = \int nC_v dT \dots \dots \dots (III.18)$$

Dans ce cas, l'énergie thermique Q échangée à volume constant ne dépend que de l'état final et l'état initial du système étudié parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état U .

III.7.3. Transformation isobare

La plupart des transformations sont effectuées à pression constante et le plus souvent sous la pression atmosphérique. Le système peut alors échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q$

avec δQ = chaleur échangée à P constante :

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV \text{ puisque } P_{ext} = P \text{ on a constater :}$$

$$dU = \delta Q - PdV \dots \dots \dots (III.19)$$

III.7.4. Relation entre Q_P et Q_V

L'utilisation de cette relation concerne essentiellement les réactions en phase gaz ou en phase hétérogène où des réactifs et produits de la réaction sont des gaz, conduisant ainsi à une variation notable de $\Delta(P.V)$.

- A volume constant, $dV = 0$ et $dU = dQ$ soit en intégrant: $\Delta U = Q_v$.
- A pression constante, $dP = 0$ et $dH = dQ$ soit en intégrant : $\Delta H = Q_p$.

La chaleur échangée à pression constante avec le milieu extérieur est égale à la variation d'enthalpie ΔH du système.

Exemple :

Une mole de N_2 considéré comme un gaz parfait passe de 20 °C à 100 °C.

Calculer la chaleur Q .

- 1- Pour une transformation isochore
- 2- pour une transformation isobare.

$$C_p = 33 \text{ J.mol}^{-1} .K^{-1} \quad R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} .K^{-1}$$

Solution :

1. Transformation isochore : (V=Cste)

$$Q_V = \text{?????}$$

$$\delta Q_V = nC_V dT \Rightarrow Q_V = \int nC_V dT = nC_V \Delta T = nC_V (T_2 - T_1)$$

2. $n = 1 \text{ mole} \quad , \Delta T = 80^\circ C \quad , C_V = C_p - R = 33 - 8.31 = 24,69$

$$Q_V = 1 \times 24,69 \times 80 = 1975,2 J$$

Transformation isobare : (P=Cste)

$$Q = Q_p = \text{?????}$$

$$Q_p = \int \delta Q_p = \int nC_p dT = nC_p \int_{T_2}^{T_1} dT = nC_p (T_2 - T_1)$$

$$n = 1 \text{ mole} \quad , \Delta T = 80^\circ C \quad , C_p = 33 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$

$$Q_p = 1 \times 33 \times 80 = 2640 J$$

$$\Delta H = Q_p = 2640 J$$

III.7.4.1. Pour un gaz parfait (Relation de Mayer)

En physique, et plus particulièrement en thermodynamique, la relation de Mayer, établie au XIX^{ème} siècle par Julius Robert von Mayer, est une formule reliant entre elles les capacités thermiques à pression constante C_p et C_v à volume constante d'un gaz parfait selon :

$$C_p - C_v = \frac{PV}{T} = nR \dots \dots \dots (III.19)$$

Relation de Mayer :

Avec :

- n : la quantité de matière (nombre de moles) ;
- R : la constante universelle des gaz parfaits.

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \dots \dots \dots (III.20)$$

Cette relation peut être généralisée aux corps réels selon :

Exemple :

Pour une mole, Mayer a trouvé :

$$C_p - C_v = 2,24 \text{ cal} \cdot K^{-1} \quad \text{et} \quad J = \frac{8,314}{2,24} = 3,7 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$$

Alors que la valeur précise de J est $4,18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$

III.7.4.2. Pour les réactions chimiques

En thermochimie, Q_p et Q_v correspondent respectivement aux chaleurs de réaction A pression constante et volume constant.

Si on réécrit $H = U + PV$ sous la forme : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ on obtient:

$$Q_p = Q_v + \Delta(PV) \dots \dots \dots (III .21)$$

Exemple :

La combustion du méthane dégage à volume constant ; 2000 kJ à 25 °C.
 Déduire la réaction ($Q_p = \Delta H$).

$$Q_v = Q_p - \Delta nRT \Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$Q_v = -2000 \text{ kJ} \quad ; \quad \Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$Q_p = -2000 + (8,314) \cdot (298) \cdot (2) \times 10^{-3} = -2004,95 \text{ kJ}$$

III.7.5. Travail adiabatique réversible .Equation de Laplace

Dans le cas d'un système thermodynamique, seule l'énergie interne varie : $dU = \delta W + \delta Q$, Le travail mécanique δW est le produit de la variation de volume dV par la pression extérieure P exercée pour ce changement de volume : $\delta W = -PdV$. Si ce processus est adiabatique, donc sans échange de chaleur : $\delta Q = 0$, d'où :

$$dU = -PdV \dots \dots \dots (III .22)$$

Considérons maintenant l'enthalpie du système ($H = U + PV$) et sa variation :

$$dH = dU + PdV + VdP \dots \dots \dots (III .23)$$

$$dH = -PdV + PdV + VdP \dots \dots \dots (III .24)$$

$$dH = VdP \dots \dots \dots (III .25)$$

Si nous supposons que ce gaz se comporte comme un gaz parfait, les variations, quantité de matière fixe, de l'énergie interne et de l'enthalpie du système ne dépendent que de la température, selon respectivement la loi de Joule et Gay-Lussac et la loi de Joule-Thomson. Il s'ensuit que :

$$dU = C_v dT \dots \dots \dots (III .26)$$

$$dH = C_p dT \dots \dots \dots (III .27)$$

Où C_p et C_v sont respectivement les capacités thermiques à volume et pression constants et T est la température. L'unité de C_p et C_v est le joule par kelvin (J/K). Nous en déduisons deux relations : par l'énergie interne : $C_v dT = -PdV$, par l'enthalpie : $C_p dT = VdP$ d'où également :

$$dT = -\frac{P}{C_v} dV = \frac{V}{C_p} dP \dots\dots\dots (III.28)$$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \dots\dots\dots (III.29)$$

Soit le coefficient γ de Laplace, ou indice adiabatique, défini par le rapport des capacités thermiques isobare et isochore :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \dots\dots\dots (III.30)$$

On réécrit la relation établie plus haut :

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \dots\dots\dots (III.31)$$

Intégrons cette relation entre deux états (P_0, V_0, T_0) et (P_1, V_1, T_1) , pour la quantité de gaz fixe, avec :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} = nR \dots\dots\dots (III.32)$$

On considèrera ici que lors de la transformation γ est constant, malgré le changement de température. On obtient :

$$\gamma \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = -\int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} \Rightarrow \gamma \times \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = -\ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) \dots\dots\dots (III.33)$$

et donc :

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma \dots\dots\dots (III.34)$$

Si l'on substitue dans (III.34) :

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{nRT_0}{V_0} \\ P &= \frac{nRT}{V} \end{aligned} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} \dots\dots\dots (III.35)$$

Si l'on substitue également dans (III.34) :

$$V_0 = \frac{nRT_0}{P_0} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma \dots\dots\dots(III.36)$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Exemple :

En définissant le coefficient γ comme étant le rapport C_p/C_v et à l'aide de la relation de Mayer, retrouver les expressions C_p et C_v en fonction de R. pour application, en considérant une transformation adiabatique.

Donner les expressions des lois de Laplace et celle travail.

Solution :

En définissant C_p et C_v comme étant respectivement les capacités calorifiques molaires à pression constante et à volume constant, on a donc : Selon la relation de

Mayer : $C_p - C_v = R$ et $\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

III.7.6. Travail adiabatique irréversible

Il n'y a aucun échange de chaleur ni de travail entre le gaz et l'extérieur. Pour le système constitué par le gaz, $\Delta U = 0$ et, si le gaz est parfait, U ne dépend que de T , et la température ne varie pas.

Si on a affaire a un gaz parfait ($PV = nRT$), comme il n'y a pas de variation de température, le produit PV doit être constant, soit : $P_i V_i = P_f V_f$

$$dW = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \Rightarrow W = P(V_i - V_f) \dots\dots\dots(III.37)$$

Exemple :

Calculer le travail effectué lorsqu'une mole de gaz parfait se détend de façon isotherme à 298 K de $P_1 = 10 \text{ atm}$ à $P_2 = 5 \text{ atm}$.

- a) Par voie réversible
- b) Par voie irréversible

Solution :

Le travail des forces de pression s'exprime par : $W = -P_{ext} .dV$

a) Par voie réversible :

$$P_{ext} = P_{int} = P_{gaz} = \frac{nRT}{V} \quad \text{Donc : } W_{rev} = - \frac{nRT}{V} .dV \Rightarrow W_{rév} = - \int \frac{nRT}{V} .dV$$

Transformation isotherme : $\Rightarrow T = \text{Cste}$ et $P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$W_{rev} = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{rev} = 1 \times 8.314 \times 298 \times \ln \left(\frac{5}{10} \right) = -1717.3 \text{ J}$$

b) Par voie irréversible :

$$P_{ext} = P_2$$

$$\delta W_{irrev} = -P_2 dV \Rightarrow W_{irrev} = -\int P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1) = P_2(V_1 - V_2) \text{ avec } V \frac{nRT}{P}$$

Donc :

$$W_{irrev} = P_2 \left(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2} \right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \Rightarrow W_{irrev} = 1 \times 8.314 \times 298 \times \left(\frac{5}{10} - 1 \right) = -1238.8 \text{ J}$$

On remarque que : $|W_{rev}| > |W_{irrev}|$

Exemple :

On comprime d'une façon adiabatique réversible deux moles de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) de 5 atm à 1 atm . Le volume initial est $V_1 = 7 \text{ L}$.

a)- Déterminer le volume final V_2 et la température finale T_2 ?

b)- Déterminer le travail échangé entre le gaz et milieu extérieur lors de cette compression ?

c)- discuter son signe

Solution :

Loi des gaz parfaits :

$$P_2V_2 = nRT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{10 \times 4.3}{2 \times 0.082} = 262.2 \text{ K}$$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{(10 \times 4.3 - 5 \times 7)}{1.4 - 1}$$

$$W = 12.5 \text{ J.atm}$$

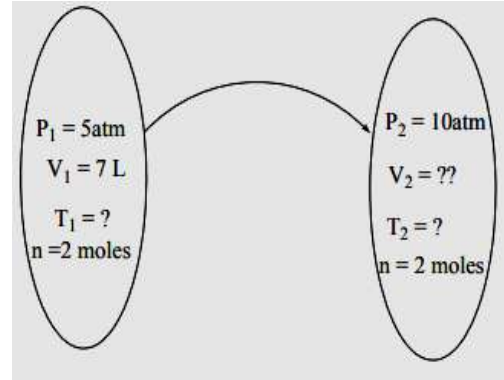
Le travail est positif car lors d'une compression le système reçoit du travail.

Compression adiabatique réversible de l'état 1 vers l'état 2 (voir le schéma suivant) :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2^\gamma = \frac{P_1}{P_2} V_1^\gamma \Rightarrow V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1$$

A.N :

$$V_2 = \left(\frac{5}{10}\right)^{\frac{1}{1.4}} \times 7 = 4.3L$$



III.8. Notion de l'enthalpie H

En physique, la variable enthalpie est une quantité liée à l'énergie d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne du système (notée U), à laquelle est ajouté le produit de la pression par le volume (noté PV).

$$H = U + PV \dots \dots \dots (III.38)$$

III.8.1. La fonction enthalpie

Considérons une transformation monobare au cours de laquelle le système passe d'un état A à un état B d'équilibres en échangeant de la chaleur Q_P et du travail uniquement par l'intermédiaire des forces de pression $W_{f,P}$. Le premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_P - W_{f,P} \dots \dots \dots (III.39)$$

U étant la fonction d'état **énergie interne** à pression constante le travail des forces de pression est égal à :

$$W_{f,P} = -P\Delta V = -P(V_B - V_A) \dots \dots \dots (III.40)$$

$$U_B - U_A = Q_P - P(V_B - V_A) \dots \dots \dots (III.41)$$

D'où :

$$Q_P = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \dots \dots \dots (III.42)$$

On définit ainsi une nouvelle fonction d'état, la fonction **enthalpie** $H(U, P, V)$:

$$H = U + PV \dots \dots \dots (III.43)$$

Il s'ensuit que :

$$Q_P = H_B - H_A = \Delta H \dots \dots \dots (III.44)$$

III.8.2. Expression différentielle de l'enthalpie

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \dots \dots \dots (III.45)$$

Appliquons le 1^{er} principe :

$$dU = \delta Q - PdV \Rightarrow dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP \dots \dots \dots (III.46)$$

III.8.3. 2^{ème} loi de Joule ; la variation de l'enthalpie des gaz parfaits

Deuxième loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, d'où :

$$H = C_p \cdot T \dots \dots \dots (III.47)$$

Appliquons le second principe pour ΔH on a :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + (P V_2 - P_1 V_1) \Rightarrow$$

$$\Delta H = n C_v (T_2 - T_1) + (n R T_2 - n R T_1) \dots \dots \dots (III.48)$$

(2^{ème} loi de Joule).

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) = m c_p (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (III.49)$$

Où :

- C_p : est la capacité thermique molaire à pression constante en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- c_p : est la capacité thermique massique à pression constante en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Puisque les deux capacités thermiques massiques sont telles que :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} \dots \dots \dots (III.50)$$

On en déduit :

$$\Delta H = \gamma \cdot \Delta U \dots \dots \dots (III.51)$$

Exemple :

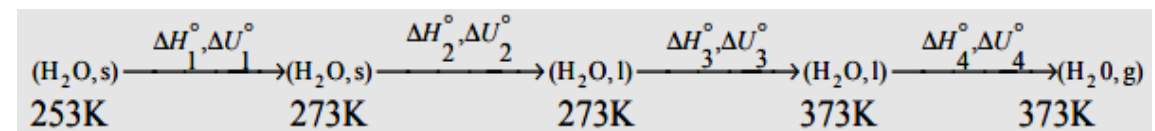
Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_p (H_2O, Solide) = 0,5 \text{ cal. } g^{-1}.K^{-1} \qquad V(H_2O, Solide) = 19,6 \text{ cm}^3 .mol^{-1}$$

$$C_p (H_2O, liquide) = 1 \text{ cal. } g^{-1}.K^{-1} \qquad V(H_2O, liquide) = 18 \text{ cm}^3 .mol^{-1}$$

Solution :



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est : $\Delta H_1^0 = \int_{253}^{273} m.C_p(H_2O, s).dT$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1^0 = 10 \times 0.5(273 - 253) = 100 \text{ cal}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H_2^0 = m.\Delta H_{\text{fusion}}^0 = 10 \times 80 = 800 \text{ cal}$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^0 = \int_{273}^{253} m.C_p(H_2O, s).dt = 10 \times 1(373 - 273) = 1000 \text{ cal}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H_4^0 = m.\Delta H_{\text{vap}}^0 = 10 \times 593 = 5930 \text{ cal}$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est : $\Delta H^0 = \sum \Delta H_i^0 = 7290 \text{ cal}$

a) $\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta(PV)$

$\Delta(PV) = P\Delta V = 0$ Car à pression constante nous avons :

$$V(s)_{273} - V(s)_{253} = 0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = \Delta U_1^0 = 100 \text{ cal}$$

b) $-\Delta U_2^0 = \Delta H_2^0 - P[V(l)_{273} - V(s)_{273}] = 800 - \left[1.013 \cdot 10^5 (-.16 \cdot 10^{-6})\right] / 4.18 \cdot 18 = 800 \text{ cal}$

c) $-\Delta U_3^0 = \Delta H_3^0 = 1000 \text{ cal}$

On néglige $\Delta(PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides)

d) $-\Delta U_4^0 = \Delta H_4^0 - P(V_g - V_l) \Rightarrow V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0.082 \cdot 373 = 16.99 \text{ L}$

$$V_g - V_l \approx V_g = 16.99 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3$$

$$\Delta U_4^0 = \Delta H_4^0 - PV_g = 5390 - \left[(1.013 \cdot 10^5 \cdot 16.99 \cdot 10^{-3})\right] / 4.18 = 4979 \text{ cal}$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau ΔU^0

est $\Delta U^0 = \sum \Delta U_i^0 = 6879 \text{ cal}$.

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

Un volume d'air (gaz parfait) occupe de 20 litres à la pression $P_1=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et sous une température $T_1 = 273 \text{ K}$ subit deux transformations définies comme suit :

1- une compression isochore : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa pression soit 3 fois sa pression initiale.

2- Dilatation isobare : l'air est chauffé jusqu'à ce que sa température soit égale à 876,1 K.

1°/ Représenter sur un diagramme de Clapeyron les deux transformations qu'à subi l'air.

2°/ Quelle est la température atteinte par l'air à la fin de la première transformation ?

3°/ Calculer la masse m d'air et déduire la variation d'énergie interne de l'air lors de la première transformation.

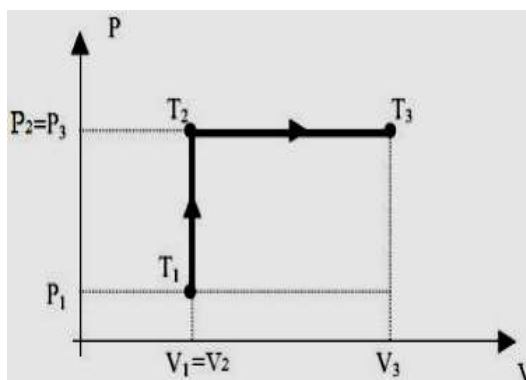
4°/ Quel est le volume occupé par l'air à la fin de la deuxième transformation ?

5° Calculer la variation d'énergie interne de l'air dans la deuxième transformation.

On donne : $R=8,32 \text{ J/K.mol}$, $\gamma=1,4$, $C_V=708 \text{ J/K.mol}$, $M=29 \text{ g/mole}$.

Corrigé

1°/ Représentation des transformations subies par l'air :



2°/ La température à la fin de la 1^{ère} transformation
« isochore »

$$P_1 V_1 = m R T_1$$

$$P_2 V_2 = m R T_2$$

$$P_2 = 3P_1 \Rightarrow m R = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

$$\text{Donc : } T_2 = \frac{P_1 V_1}{m R} = \frac{3 P_1 V_1}{P_1 V_1} = 3 T_1 = 3 \times 273,1 = 819,3 \text{ K}$$

$$3°/ \text{ La masse } m \text{ d'air : } m = \frac{P_1 V_1}{R T_1} \cdot M = \frac{101300 \times 0,02}{8,32 \times 273,1} \times 29 \cdot 10^{-3} = 26 \text{ g}$$

La variation en énergie interne lors de la 1^{ère} transformation

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = m \cdot C_V (T_2 - T_1) = 26 \cdot 10^{-3} \times 708 (2 \times 273,1) = 10 \text{ kJ}$$

4°/ Le volume de l'air à la fin de la 2^{ème} transformation (Isobare)

$$P_3 V_3 = mRT_3 \Rightarrow V_3 = \frac{mRT_3}{P_3} = \frac{\frac{P_1 V_1}{T_1} T_3}{3T_1} = \frac{V_1 T_3}{3T_1} = 21,3 \text{ L}$$

La variation en énergie interne lors de la 2^{ème} transformation

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = mC_v(T_1 - T_2) = 26.10^{-3} \times 708(873 - 819,3) = 985 \text{ J}$$

Exercice 02 :

Dans un cylindre de 200 mm de diamètre est emprisonnée une certaine masse d'azote sous une pression de 30 bars absolus et à la température de 17 °C. Le piston, qui se trouvait initialement à 100 mm du fond du cylindre, est brusquement libéré et son déplacement stoppé après une course de 100 mm.

On demande de déterminer :

1° la température finale du gaz ;

2° la variation d'énergie interne ;

3° la variation d'enthalpie ;

4° le travail utile recueilli sur la tige du piston, la pression atmosphérique du moment étant de 1 bar.

On néglige les frottements ainsi que la masse du piston.

On donne : $R=8,32 \text{ J/K.mol}$, $\gamma=1,4$, $C_p=6,94 \text{ cal/K.mole}$

Corrigé :

1°/ La détente du gaz s'effectue très rapidement, elle peut donc considérée comme adiabatique.

La température finale T_2 est donnée par : $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

$$\text{D'où : } T_2 = 290 \left(\frac{1}{2}\right)^{1,4-1} = 220 \text{ K}$$

2°/ La variation de l'énergie interne :

$$\Delta U = n.C_v.\Delta T \Rightarrow n = \frac{M}{m} = \frac{PV}{RT} = \frac{30.10^5 \times 3,14.10^{-3}}{8,32 \times 290} = 3,90 \text{ moles}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4 \Rightarrow C_v = \frac{C_p}{\gamma} = \frac{6,94}{1,4} = 4,95 \text{ cal / K.mole}$$

Alors,

$$\Delta U = 3,90 \times 4,95(-70) = -1351 \text{ cal} = -1351 \times 4,185 = -5654 \text{ Joules}$$

3°/ La variation d'enthalpie : $\Delta H = nC_p.\Delta T = 3,90 \times 6,94(-70) = -7930 \text{ joules}$

4°/ Le travail utile : Le travail utile c'est la différence entre le travail de détente du gaz $W_{1 \rightarrow 2}$ et le travail résistif W_R que le piston a effectué contre les frottements.

$$W_{\text{utile}} = W_{1 \rightarrow 2} - W_R \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} = -5654 \text{ Joules} \quad (Q_{1 \rightarrow 2} = 0: \text{ détente adiabatique})$$

$$W_R = P_1(V_1 - V_2) = 10^5(-3,14 \cdot 10^{-3}) = -3,14 \cdot 10^{+2} = 314 \text{ Joules}$$

$$\text{Donc : } W_{\text{utile}} = -5654 - (-314) = -5340 \text{ Joules.}$$

Exercice 03 :

Un réchauffeur est traversé par un débit horaire de 1000 kg d'air qui, entrant à +15 °C, sort chauffé à 75 °C, sous une pression constante de 10 bars absolus. Calculer :

1°/ la variation d'énergie interne du gaz ;

2°/ la chaleur absorbée par son échauffement ;

3°/ le travail fourni par sa dilatation.

L'air sera supposé sec et l'on prendra $\gamma = 1,4$ et $r = 287,1 \text{ J/kg.deg}$.

Corrigé

1°/ La variation de l'énergie interne du gaz :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = m \cdot C_v (T_2 - T_1) = m \frac{r}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = 1000 \frac{287,1 \times 1 (348 - 288)}{1,4 - 1} = 43065 \text{ kJ/h}$$

2°/ La chaleur absorbée par l'échauffement du gaz :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = m \cdot C_p (T_2 - T_1) = m \frac{r\gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = 1000 \cdot \frac{287,1 \times 1,4}{0,4} (348 - 288) = 60291 \text{ kJ/h}$$

3°/ Le travail fourni par la dilatation du gaz : Le volume d'air entré dans le réchauffeur,

$$V_1 = \frac{m \cdot r \cdot T_1}{P_1} = \frac{1000 \times 287,1 \times 288}{10 \cdot 10^5} = 82,685 \text{ m}^3 / \text{h}$$

Le volume d'air sortant du réchauffeur,

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 82,685 \cdot \frac{348}{288} = 99,911 \text{ m}^3 / \text{h}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = P(V_2 - V_1) = m \cdot r (T_2 - T_1) = 1000 \times 287,1 \times 1 (348 - 288) = 17226 \text{ kJ/h}$$

CHAPITRE IV:

Applications du 1^{er}

Principe de la

Thermodynamique

à la Thermochimie

IV.1. Chaleurs de réaction : Q_R ; Q_P ; Q_V

Soit Q la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur (à pression constante ou à volume constant) lors du passage du système chimique de l'état initial à l'état final.

IV.1.1. Chaleur de la réaction Q_R

On appelle chaleur de la réaction Q_R la quantité de chaleur élémentaire échangée (consommée ou libérée) par le système chimique considéré, à la température T et pour un avancement élémentaire $d\xi$ des réactions :

$$Q_R = \left(\frac{\delta Q}{\delta \xi} \right)_T \dots \dots \dots (IV.1)$$

Les réactions chimiques s'effectuent généralement à volume constant ou à pression constante pour une température T donnée :

Exemple :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$N_2 + 3H_3 = 2NH_3$$

$$a_0 - \xi \quad b_0 - 3\xi \quad c_0 + 2\xi$$

ξ Peut être négatif ou positif.

IV.1.2. Chaleur de réaction à pression constante Q_P :

Considérons le système chimique précédent en évolution. Le premier principe nous permet d'écrire, pour un avancement élémentaire $d\xi$:

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) \dots \dots \dots (IV.2)$$

$$dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP \dots \dots \dots (IV.3)$$

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP \dots \dots \dots (IV.4)$$

Comme $P = P_{ext} = Cste$, $VdP = 0$. Alors :

$$\delta H = \delta Q_P \dots \dots \dots (IV.5)$$

Nous pouvons exprimer une variation élémentaire de la fonction enthalpie $H(T, P, \xi)$ comme :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \dots \dots \dots (IV.6)$$

A T et P constantes :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \delta Q_P \dots \dots \dots (IV.7)$$

$$Q_p = \sum v_i H_{m,i} = \Delta_r H \dots\dots\dots (IV.8)$$

Avec :

- $H_{m,i}$: Enthalpie molaire du constituant
- A_i et V_i : Coefficient stœchiométrique algébrique.

Le terme $\Delta_r H$, **enthalpie de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isobare pour un avancement ξ de la réaction ramené à une mol.

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est :

$$\Delta H_T = Q_p = \xi \Delta_r H_T \dots\dots\dots (IV.9)$$

$\Delta_r H_T$: Est l'enthalpie de réaction à la température T par unité d'avancement (pour $\xi = 1$ mol).

IV.1.3. Chaleur de réaction à volume constant Q_v :

Considérant toujours la réaction précédente, nous pouvons écrire, d'une part :

$$dU = \delta Q + \delta W \dots\dots\dots (IV.10)$$

avec : $\delta W = -PdV = 0 \rightarrow (V = Cste)$

$$dU = \delta Q_v \dots\dots\dots (IV.11)$$

Et d'autre part, la différentielle de la fonction :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \dots\dots\dots (IV.12)$$

Soit à T et V constants :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi = \delta Q_p \dots\dots\dots (IV.13)$$

$$Q_v = \sum v_i U_{m,i} = \Delta_r U \dots\dots\dots (IV.14)$$

Le terme $\Delta_r U$, énergie interne de réaction, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isochore pour un avancement ξ de la réaction ramené à une mol.

Exemple :

Une mole de $N_{2(g)}$ considérée comme un gaz parfait est portée de $20^{\circ}C$ à $100^{\circ}C$.

Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les deux cas suivant :

- Lorsque la transformation est isochore.
- Lorsque la transformation est isobare.

On donne $C_{p(N_{2,g})} = 33 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

Solution :

La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

- La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R = (33 - 8.31) = 24.69 \text{ mol}^{-1} K^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = 1975.2 \text{ J}$$

La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

- La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = -2640 \text{ J}$$

IV.2. L'état standard

L'étude de l'évolution d'un système réel se fait par comparaison avec un système fictif associé appelé système standard :

- Pour un gaz ou un mélange gazeux, l'état standard est celui du gaz parfait « $PV=nRT$ » à la pression $P = 1 \text{ bar}$ et à la température T .
- Pour un constituant en phase condensée (liquide ou solide), l'état standard est celui du corps pur dans le même état physique à la température T et à $P = 1 \text{ bar}$.
- L'état standard de référence d'un élément chimique est l'état standard du corps pur simple le plus stable, dans son état physique le plus stable à la température T et $P = 1 \text{ bar}$. ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (1 N/m^2) et $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$).

Exemple :

Etat standard de références de quelques éléments à T= 25°C :

Gaz : $O_{2(g)}$, $Cl_{2(g)}$, $H_{2(g)}$.

Liquides: $Br_{2(l)}$, $Hg_{(l)}$,....

Solides: $C_{(graphite)}$, $S_{(s)}$, $Fe_{(s)}$, $Cu_{(s)}$,

IV.3. L'enthalpie standard de formation ΔH_f^0

C'est l'enthalpie de formation d'une mole d'une substance chimique dans un état standard à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence.

Exemple (à 298 K et P=1bar) :

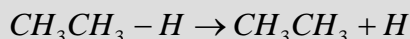


L'enthalpie de formation de corps simple dans leur état standard de référence à une température T, est égale à zéro. $\Delta H_{f,T}^0(O_2, g) = 0$ quelque soit T.

IV.4. L'enthalpie de dissociation

L'énergie de dissociation d'une liaison (D0) réfère à l'une des mesures de l'énergie d'une liaison chimique. Elle correspond au changement d'enthalpie lors d'un clivage homolytique avec des réactifs et des produits de la réaction d'homolyse à 0 K (zéro absolu).

Exemple (à 298 K et P=1bar) :



avec : $D_0 = \Delta H = 101,1 \text{ kcal/mol} = 423 \text{ kJ/mol}$

IV.5. L'enthalpie de changement d'état physique (ΔH_{fus} , ΔH_{vapo} , ΔH_{Sub})

Au cours d'un changement d'état d'un corps pur, il y a une variation d'enthalpie, Par exemple pour un corps de masse m passant de l'état 1 à l'état 2 à la température :

$$\Delta H_{1,2} = mL_{1,2} \dots \dots \dots (IV.15)$$

- $\Delta H_{1,2}$: Variation d'enthalpie en J.

- $L_{1,2}$: Enthalpie de changement d'état massique exprimée en J/kg
- m : Masse en kg

IV.5.1. Enthalpie de fusion ΔH_{fus} :

L'enthalpie de fusion est l'énergie absorbée par chaleur par un corps lorsqu'il passe de l'état solide à l'état liquide à température et pression constantes. L'enthalpie de solidification (transformation inverse de la précédente) est l'opposée de l'enthalpie de fusion :

$$\Delta H(\text{solidification}) = -\Delta H(\text{fusion}) \dots \dots \dots (IV.16)$$

IV.5.2. Enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} :

L'enthalpie de vaporisation d'un composé chimique est la différence d'enthalpie mise en jeu lors de la vaporisation d'une mole de ce composé. L'enthalpie de liquéfaction (transformation inverse de la précédente) est l'opposée de l'enthalpie de vaporisation :

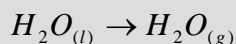
$$\Delta H(\text{liquéfaction}) = -\Delta H(\text{vaporisation}) \dots \dots \dots (IV.17)$$

IV.5.3. Enthalpie de sublimation ΔH_{sub} :

L'enthalpie de sublimation, anciennement chaleur latente de sublimation, est l'énergie absorbée par chaleur par un corps lorsqu'il passe de l'état solide à l'état gazeux à température et pression constantes. L'enthalpie de déposition (transformation inverse de la précédente) est l'opposée de l'enthalpie de sublimation :

$$\Delta H(\text{déposition}) = -\Delta H(\text{sublimation}) \dots \dots \dots (IV.18)$$

Exemple :



$$\Delta_{vap} H^0 = \Delta H_{f,(H_2O,g)}^0 - \Delta H_{f,(H_2O,l)}^0 = -214,83 + 285,84 = 44 \text{ kJ/mol}$$

Si $\Delta_{vap} H^0$ ou L_{vap}^0 vaut 44 kJ/mol , l'enthalpie de transformation inverse c-a-dire la

$$\Delta_{vap} H^0 = -\Delta_{liq} H^0$$

liquéfaction vaut -44 kJ/mol . $\Delta_{fus} H^0 = -\Delta_{sol} H^0$

$$\Delta_{sub} H^0 = -\Delta_{cond} H^0$$

IV.6. L'enthalpie d'une réaction chimique ΔH_R :

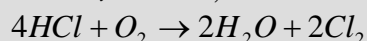
L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est une grandeur de réaction associée à l'écriture de l'équation-bilan d'une réaction chimique effectuée à température T et pression P constantes.

Elle s'exprime en joules par mole (J/mol) et correspond à la variation d'enthalpie du mélange réactionnel pour un avancement ξ de la réaction en cours égal à 1 mol. Ainsi, si on connaît l'avancement d'une réaction, on peut calculer la variation d'enthalpie ΔH associée à cette réaction d'après la relation suivante :

$$\Delta H = \int_0^{\xi} \Delta_r H \times d\xi \dots \dots \dots (IV.19)$$

Exemple :

Avec $T_i = 298 \text{ K}$, on considère la réaction :



6.....2.....3.....1

4.....1,5.....4.....2

on a $\xi_i = 0$, $\xi_f = 0,5 \text{ mol}$

$$\Delta H = \Delta_r H^0(T_i) \times 0,5 + \int_{T_i}^{T_f} 4C_{P,\text{HCl}} + 1,5C_{P,\text{H}_2\text{O}} + 2C_{P,\text{Cl}_2} dT$$

Donc

$$\text{ou } \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} 6C_{P,\text{HCl}} + 2C_{P,\text{H}_2\text{O}} + C_{P,\text{Cl}_2} dT + \Delta_r H^0(T_f) \times 0,5$$

Réaction adiabatique :

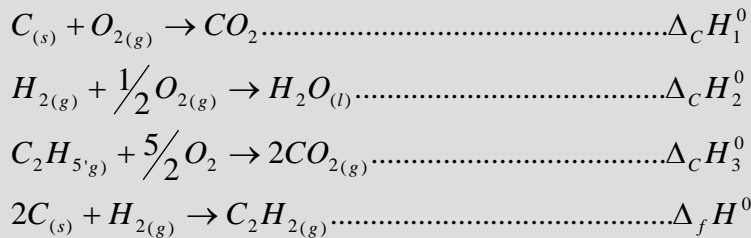
On a $T_i \neq T_f$, $Q = 0$. On veut calculer T_f : $\Delta H = 0 = \Delta_r H^0(T_i) \Delta \xi + \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$

IV.6.1. Loi de Hess

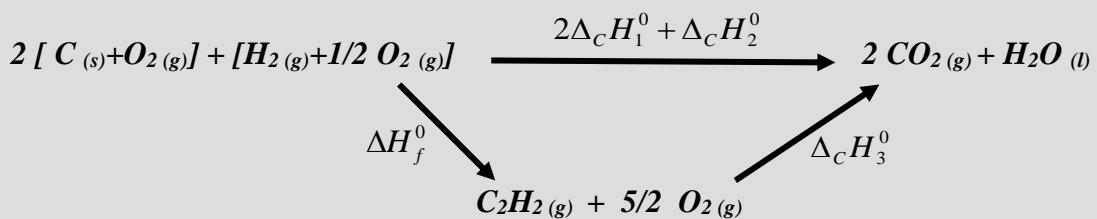
La loi de Hess est une loi de la thermochimie, élaborée par le chimiste suisse Germain Henri Hess. Elle s'énonce : L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

Exemple :

Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'acétylène gazeux en utilisant les chaleurs de combustions de C_(s) ; H_{2(g)} et de C₂H_{2(g)} :



Solution :

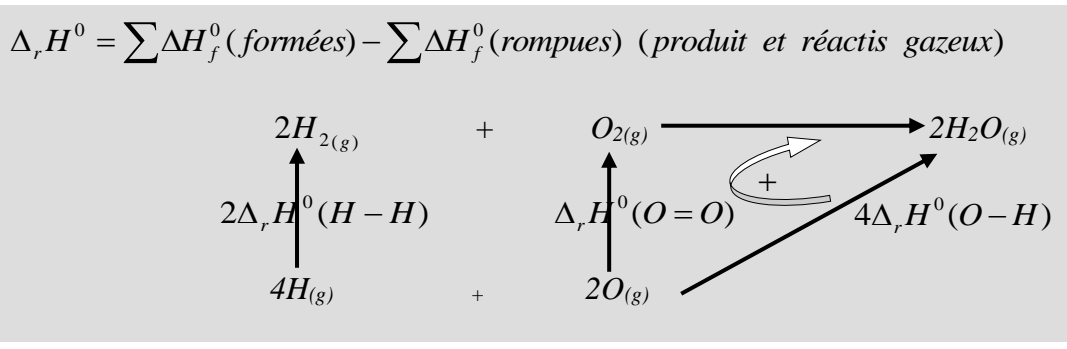


On a alors: $2\Delta_C H_1^0 + \Delta_C H_2^0 = \Delta_f H^0 + \Delta_C H_3^0$

D'où : $\Delta_f H^0 = 2\Delta_C H_1^0 + \Delta_C H_2^0 - \Delta_C H_3^0$

IV.6.2. Energie de liaison ou enthalpie de liaison

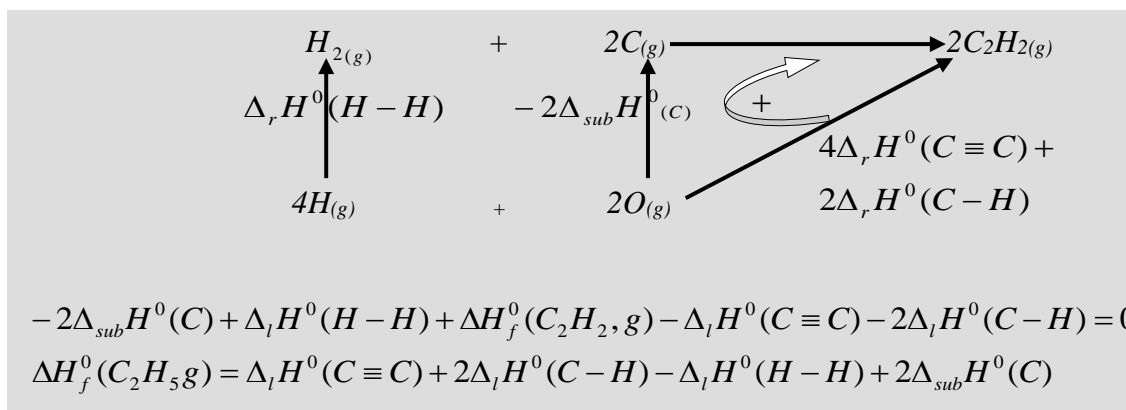
Dans le cas d'une réaction ne faisant intervenir que des corps à l'état gazeux, l'enthalpie de réaction est donnée par l'expression:



En appliquant la loi de Hess:

$$\begin{aligned}
 2\Delta_f H^{\circ}(H-H) + \Delta_f H^{\circ}(O=O) + \Delta_f H^{\circ} - 4\Delta_f H^{\circ}(O-H) &= 0 \\
 \Delta_f H^{\circ} &= 4\Delta_f H^{\circ}(O-H) - 2\Delta_f H^{\circ}(H-H) - \Delta_f H^{\circ}(O=O)
 \end{aligned}$$

Si l'un des constituants se présente à l'état solide ou liquide, il faut tenir compte

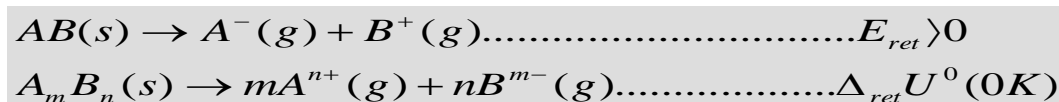


de sa transformation en gaz.

L'énergie d'une liaison dépend de son environnement dans la molécule, et varie légèrement d'une molécule à l'autre. Les valeurs des enthalpies de liaison, données par les tables thermodynamiques, sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules. Par conséquent, le calcul des enthalpies de réactions $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaisons donnent des résultats moins précis que ceux déterminés à partir des enthalpies de formation ou de combustions. Celles-ci sont, souvent, déterminées expérimentalement et pour une substance donnée.

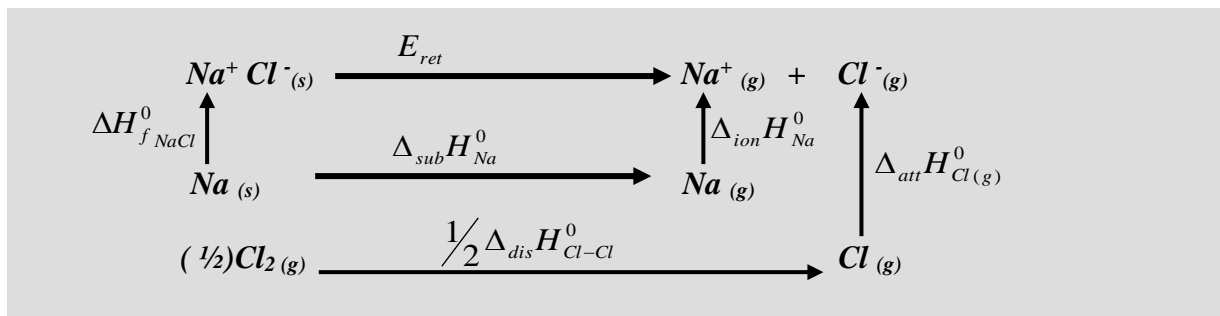
IV.6.3. Energie réticulaire (cycle de Born-Haber)

L'énergie réticulaire est l'énergie interne standard, à 0K, de la réaction de dissociation du cristal en ions à l'état gaz:



- $\Delta_{ret} H^\circ(T)$: est l'enthalpie réticulaire standard.
- E_{ret} : ne peut pas être mesurée. Elle peut être calculée grâce au cycle de Born Haber.

N.B: l'énergie réticulaire est également définie comme l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole du cristal à partir des ions à l'état gaz.



Loi de Hess:

$$\Delta_{ret} H_{NaCl}^0 - \Delta_{ion} H_{Na}^0 - \Delta_{att} H_{Cl(g)}^0 - \frac{1}{2} \Delta_{dis} H_{Cl-Cl}^0 - \Delta_{subl} H_{NaCl}^0 + \Delta H_{f,NaCl}^0 = 0$$

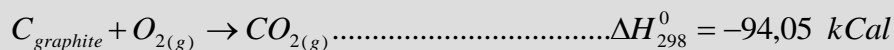
IV.6.4. L'enthalpie de formation des atomes gazeux ΔH_f (atomes, gazeux)

L'Enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse, à partir des éléments constituants à l'état de corps simples sous la pression atmosphérique (état standard). Les corps de base (corps simples) ayant une enthalpie de formation nulle. Les corps choisis sont les corps formés d'une sorte d'atomes sous la forme où ils existent à l'équilibre dans l'état de référence $O_2, H_2, Cl_2, N_2, C_{graphite}$.

$$\Delta H_f(\text{corps}) = \Delta H_{298K}^0 \dots \dots \dots (IV.20)$$

Exemple :

L'enthalpie standard de formation à T d'un composé chimique $\Delta H_f^0(T)$:



$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,CO2(g)}^0 - \Delta H_{f,(graphite)}^0 - \Delta H_{f,O2(g)}^0$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,CO2(g)}^0 = -94,05 \text{ kCal}$$

Réaction de formation de l'éthanol :



L'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état de référence est nulle.

IV.6.5. Loi de Kirchhoff.

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à un état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante T où elle absorbe une quantité de chaleur Q :

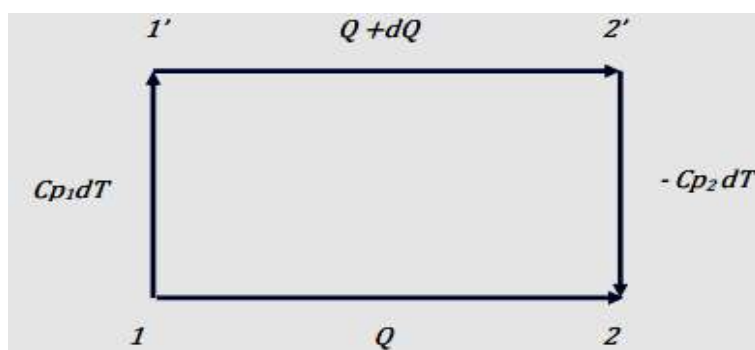


Fig.IV.1 : bilan énergétique de variation de chaleur de réaction avec la température [8].

Faisant un bilan énergétique sur ce système, on peut écrire :

$$Q = C_{p1}dT + Q + dQ - C_{p2}dT \Rightarrow dQ = C_{p2}dT - C_{p1}dT = (C_{p2} - C_{p1})dT \Rightarrow \frac{dQ}{dT} = C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p \dots \dots \dots (IV.21)$$

Si on considère que ce système thermodynamique est une réaction chimique, la quantité de chaleur (Q) n'est que la variation d'enthalpie ΔH_R° ; donc

$$\frac{d\Delta H_R^\circ}{dT} = \Delta C_p \dots \dots \dots (IV.22)$$

Loi de Kirchhoff

$$\Delta C_p = \sum C_{P\text{-produits}} - \sum C_{P\text{-réactifs}} \dots \dots \dots (IV.23)$$

Sans oublier les coefficients stœchiométriques des produits et réactifs de la réaction.

IV.6.7. Variation des chaleurs de réactions en fonction de la température

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \Delta_r C_p (T - 298) \dots \dots \dots (IV.24)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r C_p^\circ (T - 298) \dots \dots \dots (IV.25)$$

- $\Delta_r C_p^\circ$: Se calculé à partir des tables thermodynamiques.

Si C_p est fonction de T :

$$\Rightarrow \Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT \dots \dots \dots (IV.26)$$

IV.6.8. Température de flamme et pression d'explosion :

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique.

On peut alors définir deux températures particulières :

- La température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante.
- La température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant.

Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :

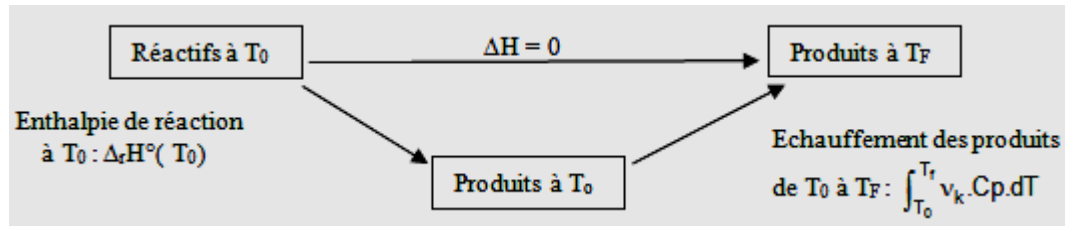


Fig.IV.2 : le cycle thermochimique pour les calculs d'enthalpies [8].

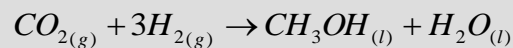
T_f est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^\circ(T) + \int_{T_0}^{T_f} \sum_K \nu_K \times C_{pK} dT = 0 \dots \dots \dots (IV.27)$$

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.

Exemple :

La réaction de formation de méthanol (CH_3OH) à pression constante dégage une quantité de chaleur de l'ordre de $49,5 \text{ kJ/mol}$ à $298,15 \text{ K}$.

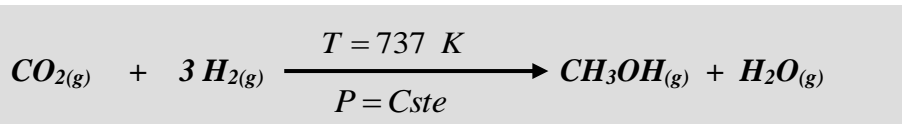


Déterminer la température maximale que peut atteindre une flamme de méthanol brûlant à une pression constante. On donne :

Composés	$CO_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_3OH_{(l)}$	$CH_3OH_{(g)}$
$\Delta H_{f,298}^0 \text{ (kCal/mol)}$	-94,054	00	-68,315	-57,796	-57,23	-48,27
$C_{p,298}^0 \text{ (Cal/mol.K)}$	8,87	6,89	17,997	8,025	19,25	10,49

Solution :

La température maximale T_{flamme} que peut atteindre une flamme de méthanol brûlant à pression constante suivant la réaction :



On admet que la chaleur dégagée est attribuée aux gaz formés :

$$-\Delta H_{773}^0 = \int_{773}^{T_{flam}} (C_{P,CH_3OH(g)} + C_{P,H_2O(g)}) dT$$

Il faut déterminer en premier ΔH_{773}^0 en applique la loi de Kirchoff :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT$$

Avec :

$$\Delta C_p = \sum_i \theta_i C_p(\text{produits}) - \sum_i \theta_i C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = C_{P,CH_3OH(g)} + C_{P,H_2O(g)} - C_{P,CO_2(g)} - 3 \times C_{P,H_2(g)}$$

$$\Delta C_p = 19,15 + 8,025 - 8,87 - 3 \times 6,89$$

$$\Delta C_p = -2,365 \text{ cal / K} = -9,88 \text{ J / K}$$

$$\Delta H_{733}^0 = -49,5 - 9,88 \cdot 10^{-3} \times (733 - 298) = -54,193 \text{ kJ}$$

$$-\Delta H_{733}^0 = \int_{733K}^{T_{flam}} [(C_{P,CH_3OH(g)} + C_{P,H_2O(g)})] dT \Rightarrow 54,193 = (10,49 + 8,025) \times 4,18 \cdot 10^{-3} (T_{flam} - 733)$$

$$T_{flam} = 1472,97 \text{ K}$$

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

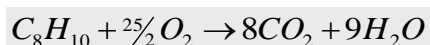
1° Écrire la réaction de combustion complète de l'octane C_8H_{18} (un des constituants de l'essence).

2° Écrire la réaction de combustion incomplète de l'octane C_8H_{18} en admettant que celle-ci ne fournisse que du monoxyde de carbone et de l'eau.

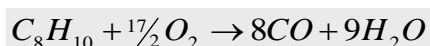
3° Comparer les deux réactions et conclure quant à une des causes de formation du monoxyde de carbone.

Corrigé

1°/ La réaction complète de l'Octane:



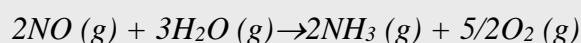
2°/ La réaction incomplète de l'Octane:



3°/ On constate que la réaction incomplète de l'octane est la cause de production du monoxyde de carbone.

Exercice 02 :

On considère la réaction d'oxydation en phase gazeuse de l'ammoniac en monoxyde d'azote par le dioxygène selon :



1°/ Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

2°/ Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression de 5 bars; le mélange initial stœchiométrique est introduit à 298 K.

Calculer la température atteinte en fin de réaction.

Données : • Enthalpies standard de formation en $kJ \cdot mol^{-1}$ à 298 K :

$$\Delta H_f^0(NH_3)_{(g)} = -46,19$$

$$\Delta H_f^0(H_2O)_{(g)} = -241,83$$

$$\Delta H_f^0(NO)_{(g)} = 90,37$$

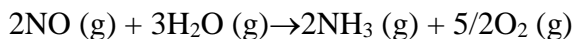
Capacité standard à pression constante en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$:

$$C_p(\text{gaz diatomiques}) = 27,2 + 0,004 \cdot T ;$$

$$C_p(H_2O) = 34,3 + 0,008 \cdot T$$

Corrigé

On évalue la variation d'enthalpie de combustion (réaction) ensuite on en déduit la température de combustion. L'équation de réaction est la suivante :



Dans cette application, les capacités thermiques à pression constante sont fonction de la température

1°/ L'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H_0 = 2\Delta_f H_0(\text{NO}) + 3\Delta_f H_0(\text{H}_2\text{O}) - \left[2\Delta_f H_0(\text{NH}_3) + \frac{5}{2}\Delta_f H_0(\text{O}_2) \right] = -452,37 \text{ kJ/mol}$$

2°/ La température de combustion :

$$\Delta_r H_0 = \int_{298}^T 2.C_p(\text{NO}) + 3.C_p(\text{H}_2\text{O}).dT$$

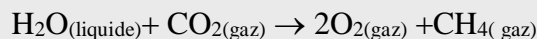
Soit à résoudre l'équation résultante de l'intégration :

$$0,016.T^2 + 157,3.T - 500,7.10^{+3} = 0$$

La résolution de l'équation précédente donne : $T=2531 \text{ K}$.

Exercice 03 :

Calculer $\Delta_r H_0$ de la réaction donnée par l'équation suivante :



Sachant qu'à une température de 298 K, on :

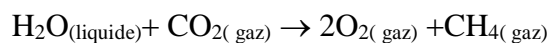
$$\Delta_f H_0(\text{CH}_4)_{\text{gaz}} = -74,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_0(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} = -393,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_0(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = -284,2 \text{ kJ/mol}$$

Corrigé

Etant donnée la réaction suivante :



L'enthalpie standard de réaction est donnée par :

$$\Delta_r H_0 = \Delta_f H_0(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} + 2\Delta_f H_0(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} - \left[\Delta_f H_0(\text{CH}_4)_{\text{gaz}} + 2\Delta_f H_0(\text{O}_2)_{\text{gaz}} \right] = -886,8 \text{ kJ/mol}$$

Exercice 04 :

On désire calculer le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du mélange CO , CH_4 combustible utilisé pour le chauffage d'une chaudière utilisée pour chauffer et transformer de l'eau liquide en vapeur, vapeur destinée aux turbosoufflantes alimentant en air un haut-fourneau.

Partie 01 : Le monoxyde de carbone CO

1°/ Ecrire l'équation de la réaction entre le monoxyde de carbone CO et le dioxygène de l'air O_2 sachant qu'il se forme du dioxyde de carbone CO_2 .

2°/ Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ à 298 K associée à cette réaction pour une mole de monoxyde de carbone CO .

3°/ Calculer le pouvoir calorifique inférieur (PCI) pour la combustion de CO en $kJ.m^{-3}$.

Partie 02 : Le méthane CH_4

1°/ Ecrire l'équation de réaction complète du méthane CH_4 et le dioxygène O_2 .

2°/ En déduire l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ pour une mole de méthane.

3°/ Calculer son PCI en kJ/m^3 .

Partie 03 : Etude du mélange combustible ($CO+CH_4$)

La chaudière utilise comme combustible le mélange ($CO+CH_4$), constitué de 60% de CO et 40% de CH_4 .

Calculer le pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un mètre cube de ce mélange combustible.

Données : Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^0$ à 298 K d'espèces chimiques gazeuses en kJ/mol :

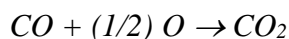
Espèces	CO (gaz)	O_2 (gaz)	CO_2 (gas)	CH_4 (gaz)	H_2O (gaz)
$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	-110,4	0	-393,1	-74,80	-241,6

Volume molaire à 298 K : $V_m=24,5.10^{-3} m^3 /mol$.

Corrigé

1 ère partie : Le monoxyde de carbone CO

1°/ Equation de réaction :



2°/ Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$, s'écrit :

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_f^0(CO_2) - \left[\frac{1}{2} \Delta H_f^0(O_2) + \Delta H_f^0(CO) \right] = -282,7 \text{ kJ/mol}$$

3°/ Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) pour la combustion de CO :

Une mole de monoxyde de carbone donne 282,7 kJ ; donc, son pouvoir calorifique molaire est :

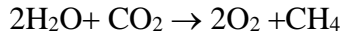
$$P_{Cmol}=282,7 \text{ kJ/mol}$$

Pour obtenir le PCI volumique (cas d'un combustible gazeux), on a :

$$PCI_{vol} \left[\frac{kJ}{m^3} \right] = \frac{PCI_{mo} (kJ/mol)}{V_m (m^3/mol)} = \frac{282,7}{24,5 \cdot 10^{-3}} = 11,5 \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^3$$

2^{ème} partie : Le méthane CH₄

1° Equation de réaction :



2° Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$, pour une mole de méthane s'écrit :

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_f^0(CO_2) + 2\Delta H_f^0(H_2O) - [2\Delta H_f^0(CH_4)] = -801,5 \text{ kJ/mol}$$

3° Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) pour la combustion de CH₄ :

Une mole de méthane donne 801,5 kJ ; donc, son pouvoir calorifique molaire est :

$$P_{Cmol} = 801,5 \text{ kJ/mol}$$

Pour obtenir le PCI volumique (cas d'un combustible gazeux), on a :

$$PCI_{vol} \left[\frac{kJ}{m^3} \right] = \frac{PCI_{mo} (kJ/mol)}{V_m (m^3/mol)} = \frac{801,5}{24,5 \cdot 10^{-3}} = 32,714 \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^3$$

Partie 03 : Etude du mélange combustible (CO+CH₄)

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) pour la combustion du mélange (CO+CH₄) :

Compte tenu de la composition volumique du mélange combustible, on a :

$$PCI_{vol}(\text{mélange}) = \frac{60}{100} PCI_{vol}(CO) + \frac{40}{100} PCI_{vol}(CH_4)$$
$$PCI_{vol}(\text{mélange}) = \frac{60}{100} \times 11,5 \cdot 10^3 + \frac{40}{100} \times 32,714 \cdot 10^3 = 20,0 \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^3$$

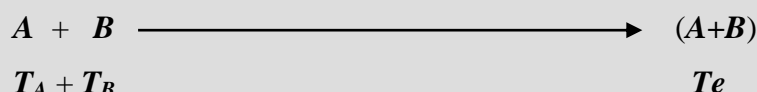
CHAPITRE V:

2^{ème} Principe de la

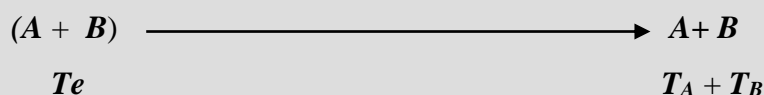
Thermodynamique

V.1. Introduction :

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée. L'expérience montre que lorsqu'on met en contact un corps chaud *A* à la température T_A avec un corps froid *B* à la température T_B ; tout de suite le corps *A* se refroidit tandis que le corps *B* se réchauffe et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température (équilibre thermique).



La transformation inverse ci-dessous, n'est pas interdite par le premier principe ; d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.



V.2. Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels

Le terme technique qui désigne une transformation naturelle est transformation spontanée. Une transformation spontanée est une transformation qui se produit sans influence extérieure. L'expérience montre que les transformations spontanées se font dans un certain sens. On appelle transformation réversible une transformation telle qu'il est constamment possible d'inverser le sens de la transformation en repassant par les mêmes états que ceux de la transformation directe. L'expérience montre qu'il en est tout autrement dans la réalité. Considérons les transformations suivantes :

- Un corps chaud est mis en contact avec un corps froid. De la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'obtention d'une même température dans les deux cas :



La transformation inverse n'est pas interdite dans le premier principe et pourtant on ne l'observe jamais



- Mélanger deux gaz différents dans un récipient. Il est impossible de séparer les deux gaz spontanément dans deux récipients différents.
- Le mélange à 100 °C, de C et O₂ conduit au dioxyde de carbone.



La réaction inverse ne redonne jamais à 100 °C, C et O₂. Pourtant cette réaction inverse est parfaitement concevable d'après le premier principe.

Le 1^{er} principe fournit le bilan énergétique d'une transformation sans fournir d'information sur le genre de processus qui a lieu. Il ne permet pas non plus de prédire quel sera l'état du système dans des conditions données.

Le 2^{ème} principe permet de répondre à toutes ces questions.

V.3. Enoncés du second principe de la thermodynamique

Est-ce qu'un système peut revenir à son état initial ??

- Si je fais intervenir une machine frigorifique, les deux corps seront ramenés à leurs états initiaux.
- On peut séparer les deux gaz en condensant l'un deux puis on le réinjecte dans son récipient.
- On peut également décomposer le CO₂ en C et O₂ à très haute *T* puis effectuer un refroidissement brusque à 100 °C.

En conclusion : Ce retour n'a été possible que grâce à l'intervention du milieu extérieur. Le système n'est donc pas isolé. L'univers est donc un système isolé sans milieu extérieur. Ces faits font la base du second principe de thermodynamique : Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial

V.4. Notion d'entropie

V.4.1. Introduction de la fonction entropie *S* d'un système

L'idée-clé qui explique les transformations spontanées est que le désordre de l'énergie et de la matière a tendance à augmenter. (Voir les exemples précédents). En thermodynamique, c'est l'entropie *S* qui mesure le désordre d'un système. Si l'énergie interne est une mesure de la quantité d'énergie, l'entropie est une mesure de la façon dont cette énergie est stockée. Une entropie peu élevée correspond à un faible désordre ; une entropie élevée correspond à un désordre important. Le concept d'entropie, fonction d'état *S*, a été inventé par Clausius en 1854 sur des bases

purement mathématiques. La variation dS de cette fonction au cours d'une transformation infinitésimale réversible s'exprime par la formule :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \dots\dots\dots(V.1)$$

$$\text{Avec : } \Delta S_{(Total)} = \Delta S_{(système)} + \Delta S_{(milieu-extérieur)} \Rightarrow \Delta S_{(total)} \geq 0 \dots\dots\dots(V.2)$$

Pour un processus réversible $\Rightarrow \Delta S_{Total} = 0$

Pour un processus irréversible $\Rightarrow \Delta S_{Total} > 0$

Exemple :

On chauffe, une cuisinière, 1L d'eau de 290K à 363K. On suppose que la température de plaque de la cuisinière est à $T=1000K$.

Calculer la variation d'entropie de cette masse d'eau au cours de cette transformation irréversible ?

Calculer l'entropie $S_{échange}$ de la part de l'eau.

En déduire le degré d'irréversibilité $S_{créé} / \Delta S$

Capacité thermique de l'eau $C_0 = 4,18 J / K . g$

Solution :

$$\Delta S_{eau} = m_C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad , \quad S_{échange} = m_C \frac{T_2 - T_1}{T_{plaque}} \quad ,$$

$$S_{créé} = \Delta S_{EAU} - S_{échange} = m_C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - m_C \frac{T_2 - T_1}{T_{plaque}} \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 290K \\ T_2 = 363K \\ T_{plaque} = 1000K \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{eau} = 983.5 J . K^{-1} \quad , \quad S_{échangé} = 305 J . K^{-1} \quad , \quad S_{créé} = 633 J . K^{-1} \geq 0 \Rightarrow \text{irréversible}$$

V.4.2. Expression générale du second principe de la thermodynamique

«Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale du système et du milieu extérieur »

$$\Delta S_{rév} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = 0 \dots\dots\dots(V.3)$$

$$\Delta S_{rév} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \dots\dots\dots(V.4)$$

L'entropie est une grandeur extensive qui se mesure en $J \text{ mol}^{-1} . K^{-1}$. On dit que l'entropie est une mesure du désordre de la matière :

désordre ↗ ⇒ S ↗ ⇒ ΔS > 0

Transformations réversibles	Transformations irréversibles
$dU = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév}$	$dU = \delta Q_{irr} + \delta W_{irr}$
$dS = \delta Q_{rév} / T$	$dS > \delta Q_{rév} / T$

Exemple :

L'expansion d'un gaz de V_1 à V_2 par la voie réversible et irréversible à $T=Cste$.

1)- calcule du travail

a) la transformation est lente

$$W_{rev} = -\int P_{ext} dV = -nRT \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \dots \dots \dots (V.5)$$

b) la transformation est rapide.

$$W_{irr} = -\int P_{ext} dV = -\int P_2 dV = -P_2 \int dV = -P_2 (V_2 - V_1) \dots \dots \dots (V.6)$$

2)- calcule de la variation l'entropie

a) $Q_{rév} = -W_{rév}$ (par l'application du 1^{ère} principe), $dS_{syst} = \delta Q_{rév} / T$

b) $Q_{irr} = -W_{irr}$ (par l'application du 1^{ère} principe), $dS_{ext} = \delta Q_{irr} / T$

$$\Delta S_{sys} = Q_{rév} / T = nR \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

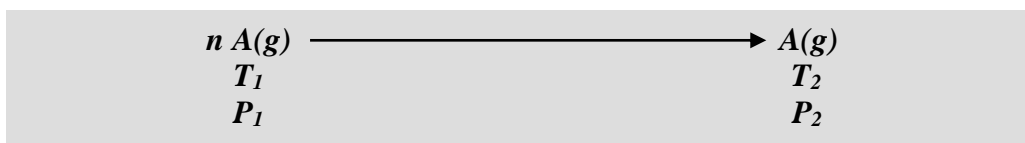
$$\Delta S_{ext} = Q_{irr} / T = -W_{irr} / T$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = -nR \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \text{ (transformation réversible)}$$

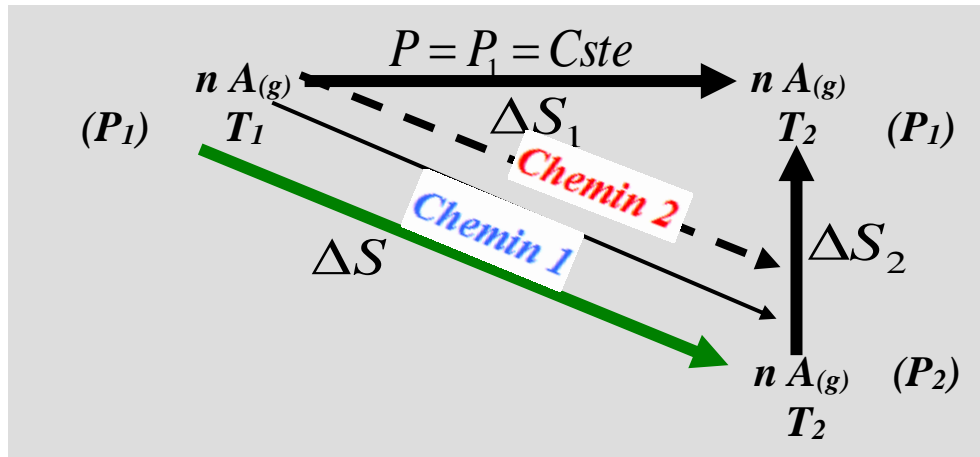
$$\Delta S_{univ} = nR \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - P_2 (V_2 - V_1) > 0 \text{ (transformation irréversible)}$$

V.4.3. la fonction entropie S dépend de p et de T ; S =f(p,T)

S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P.



On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



ΔS étant une fonction d'état, on a : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n.C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \dots\dots\dots(V.7)$$

Exemple :

Sur un piston, de section 10cm^3 , de masse négligeable, enfermant 1mole d'hélium dans un cylindre à parois conductrice de chaleur, on dépose une masse $m=10\text{kg}$. Ce gaz parfait, initialement à la pression $P_1=1\text{bar}$, est comprimé de façon monotherme et irréversible du fait de frottements, à la température de $T=300\text{K}$. Le piston se stabilise à une certaine hauteur lorsque sa pression est P_2 et son volume V_2 .

- Calculer le rapport des pressions finales et initiales $x = P_2/P_1$
- Effectuer le bilan énergétique
- En déduire le travail et la chaleur reçus par le gaz en fonction de x et T .

Solution :

$$x = 1 + \frac{m \cdot g}{P_1 S} = 1.98 \quad , \quad \delta W = -P_{ext} dV \Rightarrow RT_1(x-1) = -Q = 2.44\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = -R \cdot \ln(x) = -5.68\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad ; \quad S_{reçu} = -R(x-1) = -8.14\text{J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

si la transformation est irréversible : $W = -nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = nRT_1 \cdot \ln(x)$

$$W = -Q = nRT_1 \cdot \ln(x) = 2.7\text{kJ} \quad ; \quad \Delta S = -R \cdot \ln(x) = S_{reçu} = -5.68\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

V.4.4. L'entropie d'un solide

Il vient donc pour une mole de solide pur dans son état standard :

$$S_{solide,T} = \int_0^T \frac{C_{P,solide}}{T} dT \dots\dots\dots(V.8)$$

Cela si le composé i reste à l'état solide dans l'intervalle de température de 0 à T (K). Si au contraire le composé i passe à l'état liquide à T_{fus} (K) et bout à T_{eb} (K), alors il vient :

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P.solide}}{T} dT + \Delta_{fus} S_{T.fus} + \int_{T.fus}^{T.eb} \frac{C_{P.liquide}}{T} dT + \Delta_{eb} S_{T.eb} + \int_{T.eb}^T \frac{C_{P.gaz}}{T} dT \dots\dots\dots(V.9)$$

Ou $\Delta_{fus} S_{T.fus} = \text{entropie de fusion} = \frac{\Delta_{fus} H_{T.fus}}{T_{fus}}$

Et $\Delta_{eb} S_{T.eb} = \text{entropie d'ébullition} = \frac{\Delta_{eb} H_{T.eb}}{T_{eb}}$

Exemple :

Un métal de masse m= 1kg, de capacité massique C= 880 J/kg. K et de température initiale T₀= 27°C, est mis en contact brutalement, à pression constante, avec un thermostat de température T₁= 100°C ; on attend que le métal soit en équilibre thermique avec la source de chaleur.

1. Calculer la variation d'entropie du métal.
2. Calculer la création d'entropie S_{créé}.

Solution :

1/.On peut alors écrire pour une transformation isobare:

$$dS = \frac{dQ}{T} = m.C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = m.C_p . \ln \frac{T_1}{T_0} = 191.5 J / K.$$

2/. Par ailleurs, le métal a reçu de la part du thermostat la quantité de chaleur :

$$Q = m.C_p(T_1 - T_0)$$

$$S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_{\text{source}}} = \frac{m.C_p(T_1 - T_0)}{T_1}$$

D'après le second principe, on écrit :

$$\Delta S = S_1 - S_0 = m.C_p . \ln \frac{T_1}{T_0} = S_{\text{échange}} + S_{\text{créé}} = \frac{m.C_p(T_1 - T_0)}{T_1} + S_{\text{Créé}}$$

$$S_{\text{créé}} = m.C_p \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \right) = +19.3 J / K$$

L'entropie créée est positive, puisque la transformation est irréversible.

V.4.5. L'entropie d'un liquide

- Pour le solide avec $0(K) \leq T \leq T_{fus}$

$$S_{sol}(P,T) = n \int_0^T \frac{C_{P,sol}}{T} dT \dots \dots \dots (V.10)$$

- Pour le liquide avec $T_{fus} \leq T \leq T_{vap}$

$$S_{liq}(P,T) = n \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P,sol}}{T} dT + n \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \int_0^{T_{vap}} \frac{C_{P,liq}}{T} dT + n \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + n \int_{T_{vap}}^T \frac{C_{P,gaz}}{T} dT \dots (V.11)$$

- pour un gaz : $T \geq T_{vap}$

$$S_{gaz}(P,T) = n \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P,sol}}{T} dT + n \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \int_0^{T_{vap}} \frac{C_{P,liq}}{T} dT + n \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + n \int_{T_{vap}}^T \frac{C_{P,gaz}}{T} dT \dots (V.12)$$

Exemple :

Des petits billes de verre de masse totale $m_1 = 50g$ sont placées dans un four maintenu à une température $T_1 = 80^\circ C$. Elles sont ensuite plongées dans un calorimètre contenant une masse $m_2 = 100g$ d'eau à la température $T_2 = 20^\circ C$.

Les transferts thermiques s'effectuent à l'intérieure de l'enceinte adiabatique constituant le calorimètre sous la pression atmosphérique.

1. Calculer la température d'équilibre finale T_f
2. Déterminer la variation d'entropie du verre et l'entropie créée dans le calorimètre.

Données : on donne les capacités thermiques concernées :

- Eau (massique) : $C_{eau} = 4,18 J / K.g$.
- Verre (massique) : $C_{verre} = 8,7 \cdot 10^2 J / K. kg$.
- Calorimètre : $C = 150 J / K$

Solution :

1. Bilan d'enthalpie...

$$T_f = \frac{m_1 C_{verre} T_1 + (m_2 C_{eau} + C) T_2}{m_1 C_{verre} + m_2 C_{eau} + C} = 297.2K = 24.2^\circ C$$

$$dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T} = C \frac{dT}{T}$$

2. Phase condensée :

$$\Delta S_{verre} \approx m_1 C_{verre} \ln \frac{T_f}{T_1} = -7.5 J.K^{-1}$$

$$\text{De même : } \Delta S_{eau+cal} \approx (m_2 C_{eau} + C) \cdot \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) = 8.1 J.K^{-1}$$

Ensemble isolé, donc : $\Delta S_{totale} = \Delta S_{crée} = \Delta S_{eau+cal} + \Delta S_{verre}$

$$\Delta S_{totale} = (m_2 C_{eau} + C) \ln \frac{T_f}{T_2} + m_1 C_{verre} \ln \frac{T_f}{T_1} = 0.6 J.K^{-1}$$

V.4.6. L'entropie d'un gaz parfait

1^{er} principe sous forme différentielle : $dU = \delta Q + \delta W$

Pour une transformation réversible : $\delta Q = TdS$ $\delta W = -PdV$

On a donc identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots(V.13)$$

Au cours d'une transformation élémentaire et réversible on a :

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV \dots\dots\dots(V.14)$$

Soit pour l'entropie

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{(dU + PdV)}{T} \dots\dots\dots(V.15)$$

- Transformation isochore (V=Cste)

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{mC_v dT}{T} \Rightarrow \text{ soit } , \Delta S = mC_v \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \dots\dots\dots(V.16)$$

- Transformation isobare (P=Cste)

$$dS = \frac{(dH - VdP)}{T} = \frac{mC_p dT}{T} \Rightarrow \text{ soit } , \Delta S = mC_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \dots\dots(V.17)$$

- Transformation isotherme (T=Cste)

$$dS = \frac{PdV}{T} = nR \left(\frac{dV}{V}\right) \Rightarrow \Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \dots\dots\dots(V.18)$$

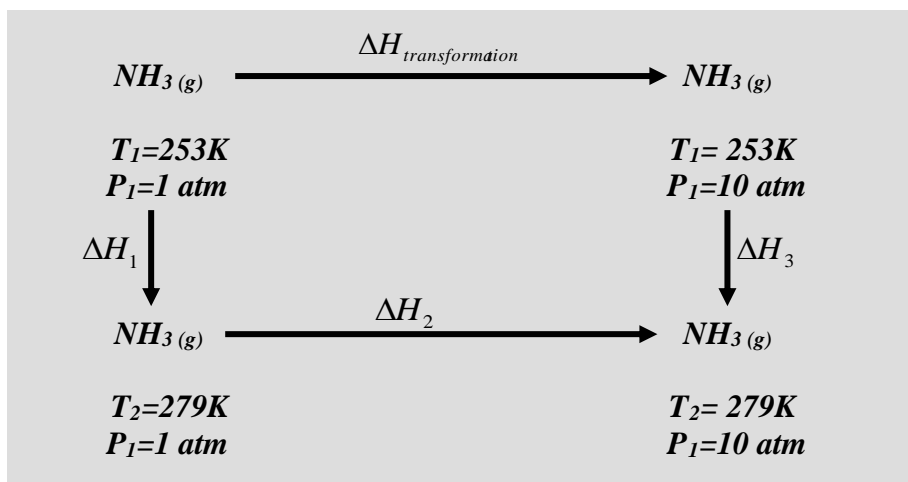
Car à (T=Cste) et pour un gaz idéal : $\Delta U = \Delta H = 0$

Exemple :

L'ammoniac se liquéfie à 24°C sous 10 atm, on condense 1 mole d'ammoniac gazeux (P=1 atm, T= -20°C) en 1 mole d'ammoniac liquide (P= 1atm, T= 24°C), l'ammoniac se comporta comme un gaz parfait et on suppose que le volume de la phase liquide devant celui de la phase gazeuse ; dans ces conditions. Calculer la variation ΔU , la variation d'entropie et la variation d'enthalpie : ΔH pour la transformation ci-dessus.

$$C_p(NH_3) = 24,65 \text{ J K.mol} ; \Delta H^0 = 19,825 \text{ J / mol}$$

Solution :



1. Chauffage isobare ($P_1=1\text{atm}$) de $T_1=253$ à $T_2=297\text{K}$

La variation d'enthalpie $\Delta H_1 = n C_{P(\text{NH}_3)} (T_2 - T_1)$

Soit $\Delta H_1 = 1.24, 65 (297-253) = 1084,6\text{J}$

La variation de l'énergie interne : $\Delta U = n C_V (T_2 - T_1) = n (C_{P(\text{NH}_3)} - R) (T_2 - T_1)$

Soit $\Delta H_1 = 1.(24,65-8,32)(297-253) = 718,52\text{J}$

La variation d'entropie : $\Delta S_1 = n C_{P(\text{NH}_3)} \ln \frac{T_2}{T_1}$

$\Delta S_1 = 1.24, 65 \ln (297 / 253) = 3,95 \text{ J/K}$

2. Transformation isotherme réversible ($T_2=297\text{K}$) de $P_1=1$; $P_2=10\text{atm}$

La variation d'enthalpie et la variation de l'énergie internes n'ont nulles (T

constante) la variation d'entropie : $\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

$\Delta S_1 = 1.8, 32 \ln (1 / 10) = 19,16 \text{ J/K}$

3. Changement d'états à T et P constantes ($T_2=297\text{K}$; $P_2=10\text{atm}$)

$\Delta H = n \Delta H^\circ = -19825\text{J}$

$\Delta U_3 = \Delta H_3 + RT_2 = -19825 + 8,32.297 = -17354\text{J}$

Soit $\Delta S_3 = \Delta H_3 / T_2$

$\Delta S_3 = -19825 / 297 = 66,75\text{J/K}$

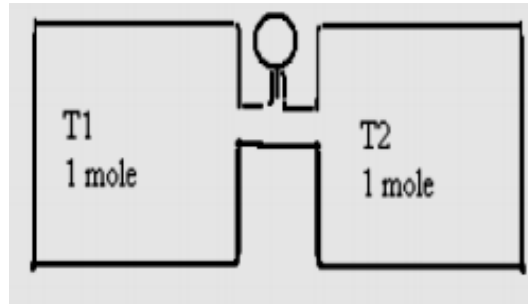
$\Delta S_{\text{Transformation}} = 3,95 - 19,16 - 66,75 = -82\text{J/K}$

$\Delta H_{\text{Transformation}} = 1084,6 + 0 - 19825 = 18740\text{J}$

$\Delta U_{\text{Transformation}} = 17354 + 0 - 718,52 = -16635,5\text{J}$

V.4.7. L'entropie d'un mélange de gaz parfaits

V.4.7.1. Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes



Pour chacun des compartiments on a $dU = \delta Q + 0 = C_v dT$ car les parois indéformables. Si on considère une transformation équivalente réversible pour chacun des compartiments, on a $dS_{rév} = C_v dT$. On sait que le système va s'équilibrer à la température $\frac{T_1 + T_2}{2}$.

D'où :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \cdot \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right) \dots \dots \dots (V.19)$$

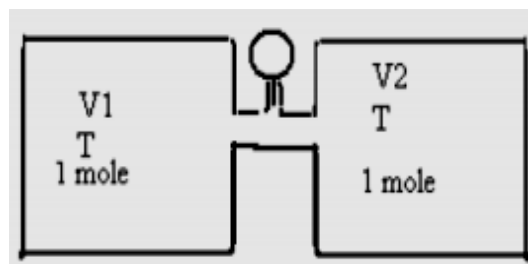
$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \cdot \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2}\right) \dots \dots \dots (V.20)$$

Ainsi :

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_v \cdot \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 * T_2}\right) \dots \dots \dots (V.21)$$

Donc, on voit bien que pour toutes températures T_1 et T_2 , l'entropie du système totale (isolé), augmente, car la transformation est réversible.

V.4.7.2. Mise en contact de deux gaz parfaits à des températures identiques



Isotherme :

$$\Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \dots \dots \dots (V.22)$$

On sait que : $V_f = V_1 + V_2$ et que :

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \dots \dots \dots (V.23)$$

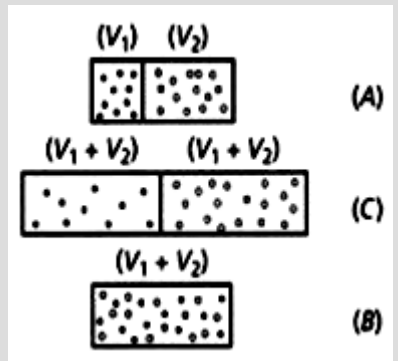
Ainsi on obtient :

$$\Delta S_T = R \left[\ln \frac{V_f}{V_1} + \ln \frac{V_f}{V_2} \right] = R \left[\ln \frac{V_f}{V_1} \times \frac{V_f}{V_2} \right] = R \left[\ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2} \right] \dots \dots \dots (V.24)$$

Exemple :

Soient n_1 moles d'un gaz parfait G_1 dans un volume V_1 et n_2 moles d'un gaz parfait G_2 dans un volume V_2 juxtaposé, sous la même pression P et la même température T l'ensemble constituant un système isolé (**fig. A**). On retire la cloison qui les sépare.

Réalise (**fig.B**) est idéal on néglige les interactions entre les molécules de G_1 et de G_2 .



1. Exprime les pressions partielles de G_1 et G_2 dans le mélange, respectivement P_1 et P_2 en fonction de P , V_1 et V_2 .
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant la diffusion d'un gaz dans l'autre en fonction de n_1 , n_2 , V_1 et V_2 on envisagera par ce calcul un état intermédiaire C où les gaz sont séparés sous les pressions P_1 et P_2 à la température T , ils occupent alors chacun un volume V_1+V_2 (**fig.C**). commenter le signe de cette variation.

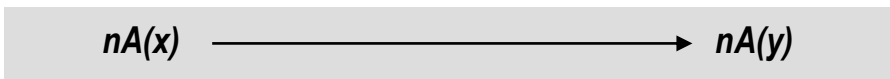
Solution :

$$1) : P_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} P$$

$$2) : \Delta S_{AB} = R \left(n_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0$$

V.4.8. L'entropie de changement d'état physique (ΔS_{fus} , ΔS_{vap} , ΔS_{sub} , ...)

Considérons l'équation bilan de la réaction de changement d'état physique (de l'état x à l'état y) :



Pendant toute la durée du changement d'état effectué de façon réversible, à pression constante, la température du système reste constante.

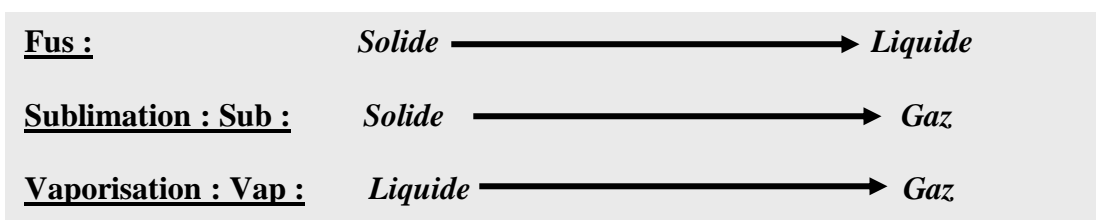
$$\Delta_r S = \Delta_{ce} S = \frac{\Delta_{ce} H}{T_{ce}} \dots \dots \dots (V.25)$$

- (*c.e.* = changement d'état).
- $\Delta_{c.e.}H$ = enthalpie molaire de changement d'état ou chaleur latente molaire du changement d'état à $P = Cste$.
- $T_{c.e.}$ = température de transformation à laquelle les deux états sont en équilibre

A l'état standard, on a :

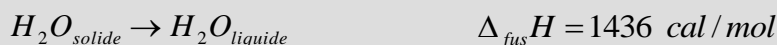
$$\Delta_r S = \Delta_{c.e.} S^\circ = \frac{\Delta_{c.e.} H^\circ}{T_{c.e.}} \dots \dots \dots (V.26)$$

Changement d'état (c.e.) Fusion :



Exemple :

Lors de la fusion d'une mole de glace à 273,15 K sous une pression d'une atmosphère :



La variation d'entropie est positive et correspond à un état initial plus ordonné que l'état final :

$$\Delta S = \frac{\Delta_{fus}H}{T} = \frac{1436}{273,15} = 5,257 \text{ cal/mol.K}$$

V.4.8.1. Entropie du mélange :

$$\Delta S = -R \sum n_i \cdot \ln X_i \dots \dots \dots (V.27)$$

Ou n_i : est le nombre de moles du constituant i

X_i : est la fraction molaire du constituant i

Exemple :

Quelle est la variation d'entropie qui accompagne la préparation de mélange constitué par 1 mole de $O_{2(g)}$ et de 2 moles de $H_{2(g)}$. On suppose qu'il y a absence de réaction chimique et que le processus est réversible.

Solution :

$$\Delta S = -8,314(1 \times \ln(0,33) + 2 \times \ln(0,66))$$

$$\Delta S = 15,55 \text{ J/K}$$

V.4.9. L'entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles

Trouver la variation d'entropie du système et du milieu extérieur dans le cas d'une transformation adiabatique réversible.

Transformation adiabatique \Rightarrow chaleur absorbé par le système est nulle $Q=0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{système}} = \frac{Q}{T} = 0 \dots \dots \dots (V.28)$$

Le milieu extérieur ne transfère pas $Q \Rightarrow \Delta S_{(\text{milieu extérieur})} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = 0$

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = Cste$$

Toute transformation adiabatique réversible est en même temps isentropique. Cherchons la variation d'entropie dans le cas de cette expérience. C'est –à dire en considérant une transformation irréversible adiabatique sur un gaz parfait comme la transformation est adiabatique ($S_{ech} = 0$) irréversible ($S_{Cr}) > 0$.

On peut conclure que :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{Cr} > 0 \dots \dots \dots (V.29)$$

L'entropie étant une fonction d'état elle ne dépend pas du chemin parcouru entre A et B. pour calculer la variation d'entropie ΔS , nous allons donc considérer la transformation réversible associée qui passe par le même état initial (V_A, T_A) et le même état final ($V_B, T_B = T_A$).

$$dS = \delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_A} \dots \dots \dots (V.30)$$

On obtient donc :

D'après le 1^{er} principe : $\delta Q = dU - \delta W = -\delta W = P.dV$ (car la transformation est isoénergétique et réversible). D'où $dS = P \frac{dV}{T} = nR \cdot \frac{dV}{V}$ (d'après la loi des gaz

parfaits). On intègre et on obtient finalement :

$$\Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \dots \dots \dots (V.31)$$

Exemple :

1. Soit 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.
 - a. Calculer la variation d'entropie ΔS ?
 - b. Calculer l'entropie créée.
2. Même question que celle de **1-a**, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

On donne $C_v = 5 \text{ cal / mol. K}$

Solution :

$$1. \Delta S_{\text{systeme}} = \Delta S_{\text{échange}} + \Delta S_{\text{créée}}$$

Quelque soit la transformation : $dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T}$

-Pour une transformation réversible $\Delta S_{\text{créée}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{échangée}}$

- Pour une transformation irréversible $\Delta S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} > \Delta S_{\text{échangée}}$

a)- la variation d'entropie du gaz parfait lors de détente isotherme irréversible :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne $dU = n.C_v.dT = 0$ car $T = \text{Cste}$ (transformation isotherme).

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

$$dS = \frac{P.dV}{T} = \frac{nRT.dV}{T} = \frac{nR.dV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_{1, \text{sys}}^0 = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,2 \cdot \ln \frac{50}{30} = 2,04 \text{ cal / K}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_{1, \text{échangée}}^2 = \frac{Q_{\text{irré}}}{T} = \frac{W_{\text{irre}}}{T} = P_{\text{final}} \frac{\Delta V}{T} \Rightarrow \Delta S_{1, \text{échangée}}^2 = nR \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1, \text{échangée}}^2 = nR \frac{\Delta V}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{1, \text{échangée}}^2 = 2,2 \cdot \frac{20}{50} = 1,6 \text{ cal / K}$$

b)- entropie créée : $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{échangée}}$

$$\Delta S_{1, \text{créée}}^2 = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal / K}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = n \left(\frac{C_v \cdot dT}{T} + \frac{RT \cdot dV}{V} \right)$$

$$2- \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = 2 \times \left(5 \ln \frac{290}{300} + 2 \ln \frac{50}{30} \right) = 1,7 \text{ cal} / K$$

V.4.10. Création d'entropie due aux transformations irréversibles

Cette fonction mesure le manque d'information, et ne peut qu'augmenter pour un système isolé et fermé. Que devient ce principe si le système n'est plus isolé, c'est à dire si il y a des échanges avec l'extérieur, par exemple par transfert calori...que ? En réalité, l'entropie peut aussi s'échanger avec l'extérieur. Il devient donc nécessaire, pour effectuer des bilans d'entropie de système non isolés, de séparer les deux variations d'entropie : les gains de S dûs à l'irréversibilité éventuelle des phénomènes notés $S_{crée}$ (et toujours positifs), et les variations d'entropie dues à l'échange avec l'extérieur notés S_{ech} (positifs ou négatifs) :

$$\Delta S_{sys} = S_{ech} + S_{crée} \dots\dots\dots(V.32)$$

$S_{crée} \geq 0$ nécessairement, alors que $S_{crée}$ ou S_{ech} peuvent avoir n'importe quel signe.

V.4.11. Bilan entropique 1

Nous allons donner ici seulement une méthode possible pour effectuer des bilans d'entropie. S , S_{ech} , $S_{crée}$ lors ΔE_{ff} effectuer un bilan d'entropie signifie effectuer le calcul des divers termes d'une évolution quelconque et conclure sur son caractère réversible ou non. La première étape S du système, c'est à dire la variation d'entropie globale. Pour cela, il faut Δ consiste à calculer partir de :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \dots\dots\dots(V.33)$$

Ou :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T} \dots\dots\dots(V.34)$$

uis intégrer la relation choisie.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{1}{T} C_v dT + \frac{P}{T} dV \dots\dots\dots(V.35)$$

La première relation est utilisée préférentiellement si l'on souhaite exprimer

l'entropie en fonction du volume (intégration dV), et la second en fonction de la pression (intégration dP).

C_v peut être considérée comme une constante, alors que $\frac{P}{T}$ ne l'est pas. D'après la

loi des gaz parfaits $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ donc :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \dots\dots\dots(V.36)$$

Soit

$$\Delta S = C_v \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \dots\dots\dots(V.37)$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{1}{T} C_p dT - \frac{V}{T} dP = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \dots\dots\dots(V.38)$$

Deuxième cas :

$$\Delta S = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) - nR \cdot \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right) \dots\dots\dots(V.39)$$

Exemple :
 Un GP coefficient $\gamma = 1,4$ est initialement dans les conditions $P_0 = 1\text{bar}$, $V_0 = 1\text{L}$ et $T_0 = 20^\circ\text{C}$.
 On réalise une transformation qui amène ce gaz à la température $T_1 = 50^\circ\text{C}$ et le laisse au volume $V_1 = V_0 = 1\text{L}$.
 Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS de ce gaz au cours de la transformation.
 Sachant que la transformation est isochore et qu'elle a lieu par mise en contact avec un thermostat à la température $T_1 = 50^\circ\text{C}$, calculer l'entropie échangée S , et l'entropie créée $S_{\text{créée}}$.

Solution :

1. $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = 0.083 \text{ J.K}^{-1}$

2. $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1}\right) = 0.079 \text{ J.K}^{-1}$

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = \frac{nR}{(\gamma - 1)} \left[\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{\Delta T}{T_1} \right] = 0.004 \text{ J.K}^{-1}$$

V.4.12. Critères d'évolution d'un système isolé ($dS_{crée} \geq 0$)

Une autre formation est possible comme l'avons vu précédemment, en considérant l'entropie du milieu extérieur. Cette formation est totalement compatible avec la précédant :

$$\Delta S_{globale} = S_{création} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ech} \dots\dots\dots(V.40)$$

En effet $S_{échange}$ correspond à l'entropie échangée par le système extérieur. Si l'on se place du côté du milieu extérieur le signe s'inverse d'après la règle des signes et donc :

$$\Delta S_{ext} = -S_{échange} \dots\dots\dots(V.41)$$

Ensuite :

$$\Delta S_{syst} = -\Delta S_{ext} - S_{création} \dots\dots\dots(V.42)$$

D'où :

$$S_{création} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \dots\dots\dots(V.43)$$

Transformation réversible : $\Delta S_{sys} = S_{échange} = \frac{Q(rév)}{T}$ puisque l'entropie créée = 0

Transformation irréversible : $\Delta S_{sys} = \frac{Q(irrév)}{T} + S_{création}$

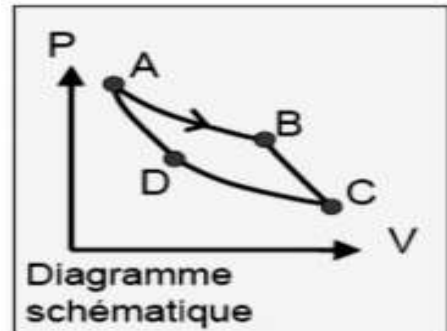
$$\Delta S_{sys} > \frac{Q(irrév)}{T}$$

V.5.Machines thermiques

On a vu qu'un système thermodynamique peut subir des transferts de chaleur ou de travail. On aimerait ici utiliser des sources de chaleur pour produire un travail, donc une puissance motrice. Terminologie : un système effectue une transformation cyclique (ou cycle) lorsqu'il revient après contacts et échanges avec le milieu extérieur dans un état final identique à son état initial. Si le cycle peut se reproduire indéfiniment, on appelle alors le système machine. Si la machine ne reçoit de l'extérieur que de la chaleur ou du travail mécanique, elle est appelée machine thermique (exemple : réfrigérateur). Si au contraire elle fournit un travail, c'est un moteur thermique (exemple : moteur de voiture ou centrale électrique). On appellera « monotherme » un moteur en contact avec une source de chaleur unique, et « ditherme » celui en contact avec deux sources de chaleur.

V.5.1. Applications du cycle de Carnot : moteurs thermiques ; machines frigorifiques, Le rendement thermique d'une machine

Par définition, un cycle de Carnot est un cycle ditherme décrit de manière réversible. (Il fonctionne entre deux réservoirs thermiques et toutes les transformations sont réversibles). Le plus souvent on le réalise par deux étapes adiabatiques et deux étapes isothermes.



Considérons comme fluide un gaz parfait. Expansion isotherme (A→B):

$$W_{AB} = -nRT_{ch} \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} ; dU = 0 = \delta Q + \delta W \text{ (loi de joule)} \Rightarrow Q_{ch} = -W_{AB} = nRT_{ch} \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Compression isotherme (C→D): $W_{CD} = -nRT_{fr} \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}$

et $Q_{fr} = -W_{CD} = -nRT_{fr} \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}$ BC est une Expansion adiabatique ($Q_{BC} = 0$) ;

W_{BCDA} est une Compression adiabatique ($Q_{DA} = 0$) ; W_{DA} . Le travail utile du cycle est donné par : $W_{Cycle} = Q_{Cycle} = -(Q_{ch} + Q_{fr})$

$$\Rightarrow W_{Cycle} = -\left(nRT_{ch} \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \right) + \left(nRT_{fr} \cdot \ln \frac{V_C}{V_D} \right) \dots \dots \dots (V.44)$$

Pour simplifier cette expression, il faut utiliser la propriété que V_B et V_C sont deux états d'une transformation adiabatique. (V_A et V_D) aussi Pour les transformations adiabatiques nous avons : $TV^{\gamma-1} = Cste$.

Alors :

$$T_{ch} V_B^{\gamma-1} = T_{fr} V_C^{\gamma-1} \dots \dots \dots (V.45)$$

Et

$$T_{ch} V_A^{\gamma-1} = T_{fr} V_D^{\gamma-1} \dots \dots \dots (V.46)$$

En divisant (V.45)/(V.46) :

$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} = Cste \dots \dots \dots (V.47)$$

Et du fait qu'il s'agit de deux transformations adiabatiques entre les mêmes températures on a :

$$\frac{Q_{ch}}{T_{ch}} = \frac{Q_{fr}}{T_{fr}} \Rightarrow \frac{Q_{ch}}{T_{ch}} + \frac{Q_{fr}}{T_{fr}} = 0 \dots \dots \dots (V.48)$$

Le système a effectué un cycle réversible au cours duquel il a échangé une chaleur Q_{ch} avec une source de température T_{ch} , une chaleur Q_{fr} avec une source de température T_{fr} . Nous avons trouvé une expression qui peut être généralisée à un cycle réversible quelconque du gaz parfait.

On aura donc : $\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$ et cette relation s'écrit pour le cycle réversible :

$$\oint \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0 \dots \dots \dots (V.49)$$

Cette relation est l'expression différentielle du 2^{ème} principe de la thermodynamique.

Exemple :

Un gaz diatomique subit un cycle de transformations quasi-statiques dithermes dit de Carnot : soit (i) la succession d'une compression isotherme **AB** à la température T_2
(ii) une compression adiabatique **BC**
(iii) une détente isotherme **CD**
(iv) une détente adiabatique **DA**

Les données : $P_A = 1 \text{ bar}$; $T_2 = 25^\circ\text{C}$; $V_C = 1,5 \text{ L}$; $P_C = 10 \text{ bars}$; $T_1 = 250^\circ\text{C}$ et $\gamma = 1,4$.

Déterminer les coordonnées dans un diagramme (**P, V**) des quatre points du cycle.

Tracer le cycle dans le diagramme de Clapeyron (échelle d'abscisse : 2cm/ 1L ; échelle des ordonnées : 1cm / 1bar).

Calculer les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 et le travail W reçus par le gaz au cours du cycle et préciser leurs signes.

De quel type de machine thermique s'agit-il ?

Donner les expressions de l'efficacité η de cette machine dithermique en fonction de W , Q_1 , Q_2 puis en fonction des températures T_1 et T_2 en remarquant la relation liant les volumes des quatre points du cycle.

Quel principe permet et de retrouver cette dernière expression pour η ?

Calculer cette efficacité.

Solution :

La donnée du volume, pression et température du gaz au point C définit complètement les variables thermodynamiques du gaz en particulier son nombre de moles. Le volume V_A au point **A** du cycle dépend de ce nombre de moles suivant la

loi des gaz parfaits. Ainsi : $\frac{P_A V_A}{T_2} = \frac{P_C V_C}{T_1}$, Soit $V_A = \frac{P_C V_C}{P_A} \times \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow V_A = 8.5L$.

Le point **B** est défini par son appartenance à l'isotherme passant par **A**, et 'adiabatique passant par **C**. Ainsi, $P_B V_B = P_A V_A$ et $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$. L'élimination de P_B entre les deux équations permet d'obtenir l'expression de V_B :

$$V_B = \left(\frac{P_C V_C^\gamma}{P_A V_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow V_B = 6.1L$$

La pression du gaz en **B** vaut $P_B = \frac{P_A V_A}{V_B} = 1.4bars$. Les coordonnées (P, V) du point **D**

peuvent s'obtenir à partir de la même technique que celle utilisée pour le point **B**.

On peut également se rappeler que pour une transformation adiabatique, le produit $TV^{\gamma-1}$

est constant. Ainsi : $T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 2.1L$.

Les points C et D étant à la même température, $P_D V_D = P_C V_C \Rightarrow P_D = 7.2bars$

Le tracé du cycle dans le diagramme de Clapeyron est donné sur la **figure V.1** ci-dessous.

1. Les échanges de chaleur ont lieu au cours des compressions et détentes isothermes. La variation d'énergie interne du gaz parfait étant nulle au cours de ces transformations, et

celles-ci étant supposées quasi-statiques, on a : $\delta Q = PdV = nRT \frac{dV}{V}$

Après intégration, on obtient sur l'isotherme : $T_1 : Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = P_C V_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}$

De même sur l'isotherme T_2 : $Q_2 = P_A V_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$

A.N : $Q_1 = 511J$; $Q_2 = -286J$. Avec : Q_1 est la chaleur reçue par le gaz de la source chaude, et Q_2 est la chaleur donnée par le gaz à la source froide.

Au cours du cycle : $\Delta U = 0 = Q_1 + Q_2 + W$, d'où $W = -Q_1 - Q_2 = -225J$

cette machine thermique est donc un moteur thermique, du travail étant fourni par le gaz au cours d'un cycle.

2. Cette machine étant un moteur thermique, son rendement est évalué par ;

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

3. Relation liant les volumes des quatre points du cycle :

Cette relation aurait pu être obtenu et exploitée à la question 1).

En se rappelant qu'au cours des transformations adiabatiques $TV^{\gamma-1}$ est constant, on a

: $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$ et $T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$. Or, $T_B = T_C$ et $T_D = T_A$.

Donc, en multipliant les deux expressions de $TV^{\gamma-1} = Cste$, on

obtient $(V_A V_C)^{\gamma-1} = (V_B V_D)^{\gamma-1}$, soit $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$. En reprenant les expressions littérales

$$\text{pour } Q_1 \text{ et } Q_2 \text{ obtenues plus haut, il vient : } \eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{P_A V_A \cdot \ln \frac{V_A}{V_B}}{P_C V_C \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Pour retrouver cette expression, on peut également s'appuyer sur le second principe de la thermodynamique. Selon ce principe, la variation d'entropie du système au cours du cycle (qui est nulle) vérifie $\Delta S = 0 \geq \frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$, d'où $\frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_2}{T_1}$. Il y a égalité dans le cas

réversible, ce qui est le cas ici. Donc on peut écrire également $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 43\%$.

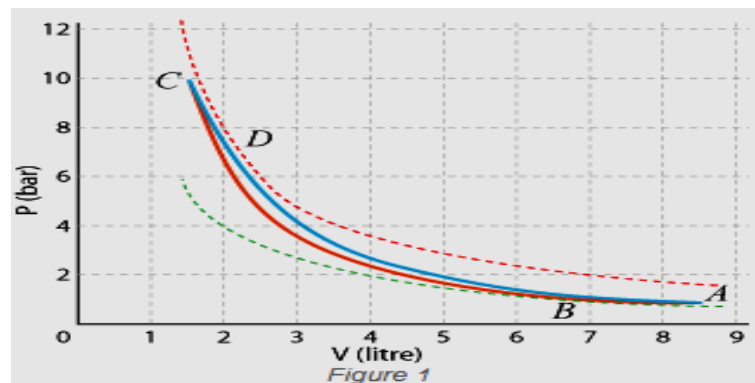


Fig.V.1 : Cycle de Carnot dans le diagramme de Clapeyron [10].

V.5.2. Application à quelques cycles moteurs

V.5.2.1. Cycle de Joule (ou cycle de Brayton)

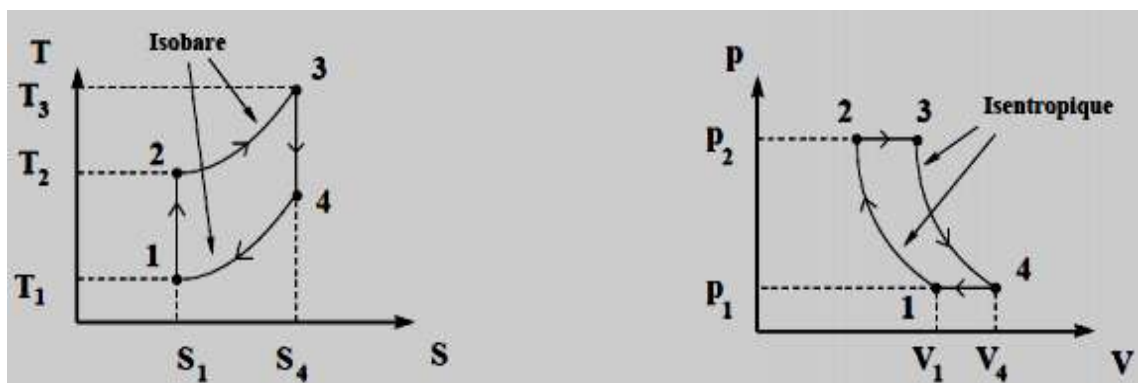


Fig.V.2 : Cycle de Brayton d'un moteur dans les diagrammes (T,S) et (P,V) [11].

D'après le 1^{er} principe. Si l'on suppose que le gaz est un gaz parfait, on a :

$$Q_C = \Delta H_{2 \rightarrow 1} = C_P (T_3 - T_2) > 0 \text{ et } Q_F = \Delta H_{4 \rightarrow 1} = C_P (T_1 - T_4) < 0$$

D'où le l'efficacité du cycle :

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \dots\dots\dots(V.50)$$

Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont des isentropiques donc :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \quad \text{et}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_3}{P_4} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \dots\dots\dots(V.51)$$

D'après l'équation (V.50). on en déduit que :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \dots\dots\dots(V.52)$$

De plus, on a :

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} = \frac{T_1}{T_2} \dots\dots\dots(V.53)$$

V.5.2.2. Cycle d'Otto (ou cycle de Beau de Rochas)

C'est un cycle théorique des moteurs à combustion interne à allumage commandé. Exemple du moteur à essence. Ce cycle appelé cycle de Beau Rochas ou Otto (1862) est aussi dit cycle de moteur à essence.

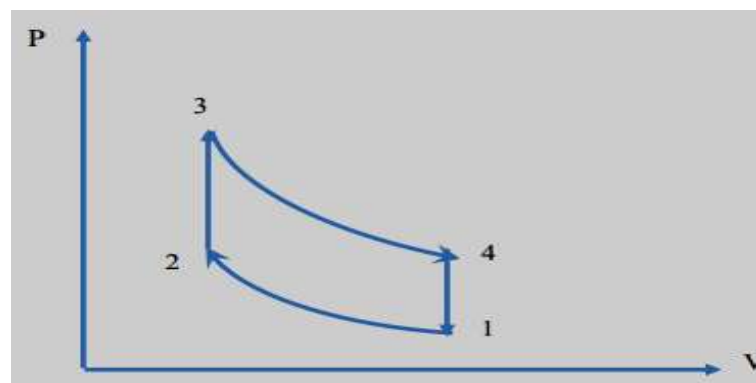


Fig.V.3 : Cycle théorique de Beau Rochas [7].

Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

- $1 \rightarrow 2$: compression adiabatique du mélange (air-carburant). Le rapport de

compression (V_1/V_2) est entre 4 et 10.

- 2→3 : Combustion (apport de chaleur) isochore.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : refroidissement (mise à l'atmosphère) isochore. •

V.5.2.3. Cycle Diesel d. Cycle de Stirling :

Le moteur Diesel est conçu par Rudolf Diesel (1893-1897). Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est spontané au contraire du moteur à essence. Le cycle théorique du moteur Diesel est composé de quatre transformations réversibles représenté dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous :

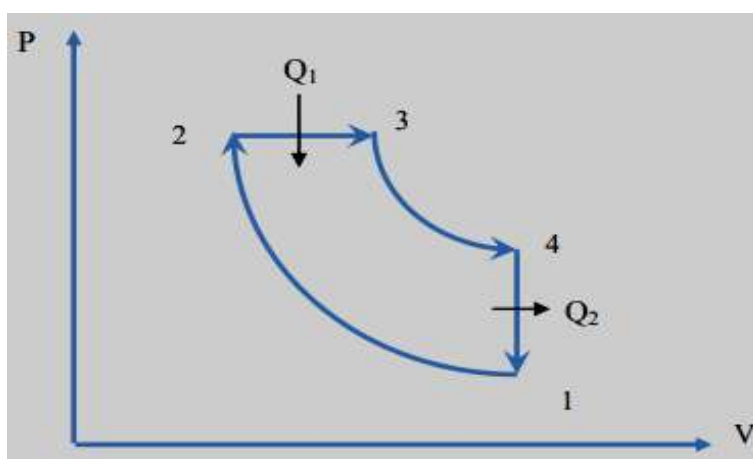


Fig.V.5 : Cycle de moteur de Diésel [7].

- 1→2 : compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air. Le rapport de compression (V_1/V_2) est entre 14 et 25.
- En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température $T_2 < T_i$ (température d'inflammation du carburant).
- 2→3 : combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : mise à l'atmosphère par échappement (refroidissement) isochore.

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

On chauffe 10 g de dioxygène de 20 à 100 °C sous pression constante.

Calculer la variation d'entropie correspondante.

On donne : $C_p[O_{2(g)}] = 29,26 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$.

Corrigé

Pour une transformation isobare, la variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int m.C_p \frac{dT}{T} = m.C_p . \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S = 10.10^{-3} \times 29,26 . \ln \frac{100}{20} = 0,47 \text{ J / K}$$

Exercice 02 :

Une masse de 1 kg de dioxyde de carbone CO₂ décrit un cycle de Carnot entre les pressions limites 2 et 16 bars.

1°/ Les valeurs de P , V , T et S aux quatre points du cycle, on prendra $S=0$ pour $T=0$ et $P=1 \text{ bar}$.

2°/ Les quantités de chaleur et de travail échangés avec le milieu extérieur.

3°/ Le travail fourni par le gaz le long du cycle.

4°/ Le rendement thermique du cycle.

5°/ Représenter le cycle des transformations sur les diagrammes (p , V) et (T , S).

On donne : $\gamma=1,3$, $r_{CO_2}=189 \text{ J/kg.K}$, $C_p= 0,196 \text{ kcal/kg.K}$.

Corrigé

1°/ Calcul de P , V , T et S aux quatre points du cycle de Carnot:

Au point 1 :

$$P_1 V_1 = m.r.T_1 \Rightarrow V_1 = \frac{m.r.T_1}{P_1} \Rightarrow V_1 = \frac{1,289 \times 290}{2.10^5} = 0,274 \text{ m}^3$$

$$S_1 = C_p . \ln T_1 . P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - C_p \ln T_0 = 0,883 \text{ kcal / kg}$$

Au point 2 :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = m.r.T_2 \Rightarrow V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = 0,274 . \frac{2}{4} = 0,137 \text{ m}^3$$

$$S_2 = 0,196 \left(\ln 290 - \ln 4 . \frac{3}{13} \right) - 0,196 = -0,852 \text{ kcal / kg}$$

Au point 3 :

$P_3 = 16$ bars.

$$T_3 = T_2 \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 399,3K \quad S_2 = S_3 \text{ (Verification)}$$

$$V_3 = V_1 \cdot \frac{P_1 T_3}{P_3 T_1} = 0,047m^3$$

$$S_3 = 0,196 \times 2,3 \left(\ln 399,3 - \frac{3}{13} \ln 16 \right) - 0,1968 = 0,852 kcal/kg$$

Au point 4

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} = 4 \quad \text{D'où :} \quad \frac{P_4}{P_1} = \frac{P_4}{P_2} = 4 \Rightarrow P_4 = 4P_1 = 8bars$$

D'où :

$$V_4 = V_3 \cdot \frac{V_1}{V_2} = 2 \cdot V_3 = 0,094m^3$$

$$S_4 = 0,883 = S_1$$

2°/ Calcul des quantités de chaleurs et des travaux échangés :

Pour la transformation isotherme 1-2, on :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Pour la transformation isentropique 2-3, on : $Q_{2 \rightarrow 3} = 0$ (Compression adiabatique)

$$W_{1 \rightarrow 2} = m \cdot c_v (T_3 - T_2) = \frac{m \cdot r}{\gamma - 1} (T_3 - T_2) = 68,86 \text{ kJ}$$

Pour la transformation isotherme 3-4, on :

$$Q_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = P_3 V_3 \ln \frac{P_4}{P_3} = -52,298 \text{ kJ}$$

Pour la transformation isentropique 4-1, on :

$$W_{4 \rightarrow 1} = m \cdot c_v (T_1 - T_4) = \frac{m \cdot r}{\gamma - 1} (T_1 - T_4) = -68,86 \text{ kJ}$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = 0 \text{ (Compression adiabatique)}$$

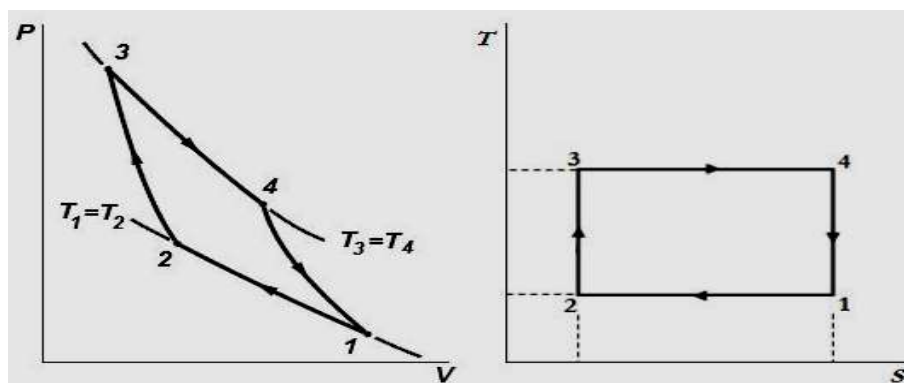
3°/ Le travail fourni par le gaz le long du cycle :

$$W_{cycle} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} = -14,3 \text{ kJ}$$

4°/ Le rendement thermique du cycle :

$$\eta = \frac{W_{cycle}}{Q_{consommée}} = \frac{W_{cycle}}{Q_{3 \rightarrow 4}} = \frac{-14,3}{52,29} = 0,274$$

5° Représentation du cycle thermodynamique en diagrammes (P, V) et (T, S) :



Exercice 03 :

Un métal de masse $m=1 \text{ kg}$, de capacité massique $C=880 \text{ J/kg.K}$ et de température initiale $T_0=27 \text{ }^\circ\text{C}$, est mis en contact brutalement, à pression constante, avec un thermostat de température $T_1=100 \text{ }^\circ\text{C}$; on attend que le métal soit en équilibre thermique avec la source de chaleur.

- 1° La transformation est-elle réversible ?
- 2° Calculer la variation d'entropie du métal.
- 3° Calculer la création d'entropie $S_{Créée}$.

Corrigé :

1° Non, le fait d'avoir un gradient thermique important est une cause fondamentale d'irréversibilité (pas de retour possible à l'état initial).

2° La transformation réelle est donc irréversible, mais l'état initial et l'état final du système (métal) sont parfaitement déterminés : l'entropie étant une fonction d'état, on peut alors imaginer une transformation réversible fictive, partant du même état initial et arrivant au même état final, qui conduira à la même variation d'entropie pour le métal choisi comme système. On peut alors écrire pour une transformation isobare:

$$dS = \frac{dQ}{T} = m.C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = m.C_p \cdot \ln \frac{T_0}{T_1} = 191,5 \text{ J / K}$$

3° Par ailleurs, le métal a reçu de la part du thermostat la quantité de chaleur :

$$Q = m.C_p(T_1 - T_0)$$

$$S_{échangée} = \frac{Q}{T_{source}} = \frac{m.C_p(T_1 - T_0)}{T_1} \quad \text{D'après le second principe, on écrit :}$$

$$\Delta S = S_1 - S_0 = m.C_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_0} = S_{échangée} + S_{créé} = \frac{m.C_p(T_1 - T_0)}{T_1}$$

$$S_{créé} = m.C_p \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \right) = 19,3 \text{ J / K}$$

L'entropie créée est positive, puisque la transformation est irréversible.

Exercice 04 :

Un réservoir d'air comprimé servant au démarrage d'un moteur Diesel à une capacité de $0,5 \text{ m}^3$. Il est entièrement vide à l'arrêt, $P_1=0 \text{ bar}$, on le remplit à l'aide d'une batterie de trois bouteilles d'air comprimé de 30 litres chacune et sous pression de 100 bars.

Le remplissage s'effectue lentement et la température de l'ensemble (réservoir, batterie de bouteilles) reste inchangée à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calculer l'augmentation d'entropie au cours du remplissage.

On donne : $P_1= 0 \text{ bar}$, $V_1= 0,5 \text{ m}^3$, $T_1=293 \text{ K}$.

$P_2=100 \text{ bar}$, $V_2= 0,09 \text{ m}^3$, $T_2=293 \text{ K}$.

Corrigé :

La pression finale dans l'ensemble (réservoir-bouteilles) est donnée par la loi de Dalton

$$P_1V_1 + P_2V_2 = P_{\text{finale}}(V_1 + V_2)$$

$$\text{D'où : } P_{\text{finale}} = \frac{P_1V_1 + P_2V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0 + 100 \times 0,09}{0,5 + 0,09} = 15,25 \text{ bar}$$

La masse de l'air comprimé est
:

$$m = \frac{P_2V_2}{rT_2} = \frac{100 \cdot 10^5 \times 0,09}{287,1 \times 293} = 10,7 \text{ kg}$$

L'augmentation d'entropie de l'air au cours du remplissage :

$$\Delta S = S_f - S_2 = m \cdot r \ln \frac{P_2}{P_{\text{finale}}} = 10,7 \times 287,1 \cdot \ln \frac{100}{15,25} = 5777,11 \text{ J / K}$$

Exercice 05 :

On considère une machine à vapeur qui fonctionne entre $T_1=250 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_2 =550 \text{ }^\circ\text{C}$.

1°/ Rappeler la définition de l'efficacité η des moteurs thermiques.

2°/ Exprimer η en fonction des quantités de chaleur Q_1 et Q_2 échangées par le gaz avec les sources chaudes et froides aux températures T_1 et T_2 respectivement.

3°/ Donner l'expression de cette efficacité dans le cas d'un cycle dithermes réversible en fonction des températures du problème.

En pratique, un tel moteur aura une efficacité valant 70% de cette efficacité maximale. Combien vaut-elle numériquement ?

Corrigé

1°/ Pour les moteurs thermiques, l'efficacité (rendement) est définie par : $\eta = \frac{|W|}{Q_1}$

2°/ L'efficacité en fonction des quantités de chaleur échangées : Pour un cycle, la variation d'énergie interne est nulle, d'où : $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$

Soit :

$$|W| = Q_1 + Q_2$$

On en déduit : $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

3°/ La variation d'entropie du gaz en contact avec deux sources de chaleur est : $\Delta S \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$
Puisqu'il y a réversibilité, il y a égalité et puisqu'il y a cycle, la variation d'entropie est nulle. Soit :

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

On en déduit : $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$

L'efficacité maximale (rendement) dite de Carnot d'un cycle dithermes réversible vaut donc :

$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ L'efficacité réelle (le rendement) du moteur vaut :

$$\eta_r = \frac{70}{100} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{70}{100} \left(1 - \frac{523}{823} \right) = 0,255$$

CHAPITRE VI:

3^{ème} Principe et

Entropie Absolue

VI.1. Enoncé du 3^{ème} Principe, l'entropie absolue à zéro Kelvin (0K)

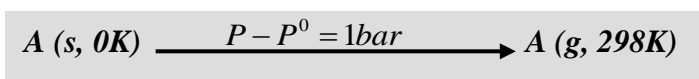
Le 3^{ème} principe de la thermodynamique annonce que : Au zéro absolu (0K) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle :

$$S_{0K} = 0 \dots \dots \dots (VI.1)$$

Ce principe également appelé « hypothèse de Nernst » affirme qu'au 0K, il règne un ordre parfait c à d : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

VI.2. L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S_{A,298K}^0$

L'entropie absolue standard $S_{A,298K}^0$ d'un corps pur A à la température de 298 K est la variation d'entropie ΔS de la transformation suivante effectuée dans des conditions réversibles et sous la pression de 1 bar. Si l'on suppose que l'espèce A est dans l'état gazeux à 298 K, on peut écrire :



$$\Delta S = S_{A,g,298K}^0 - S_{A,s,0K}^0 \dots \dots \dots (VI.2)$$

Tant que : $S_{A,s,298K}^0 = 0$ on a constaté que :

$$\Delta S = S_{A,g,298K}^0 \dots \dots \dots (VI.3)$$

La variation d'entropie est égale à l'entropie de l'état final diminuée de celle de l'état initial qui est nul (troisième principe). Les entropies absolues standard s'expriment en J mol⁻¹.

Exemple :

$$S_{298}^0 (C_{graphite}) = 1,37 \text{ cal / K.mol}$$
$$S_{298}^0 (C_{diamant}) = 0,6 \text{ cal / K.mol}$$
$$S_{298}^0 (H_2O_{(l)}) = 16,73 \text{ cal / K.mol}$$
$$S_{298}^0 (Ca_{(s)}) = 9,95 \text{ cal / K.mol}$$
$$S_{298}^0 (O_{2(g)}) = 34,6 \text{ cal / K.mol}$$

VI.3. L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (TK)

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T.

$$\overbrace{\Delta_r S^0}^A = S_{final}^0 - S_{initial}^0 = S_T^0(A) - 0 - S_T^0(A)$$

$\left. \begin{array}{l} \text{état initial} \\ T_{initiale} = 0K \end{array} \right\} \text{entropie molaire absolue} \\ \left. \begin{array}{l} \text{état final} \\ T_{finale} = T \end{array} \right\} \text{La température } T$

$\left. \begin{array}{l} S_o^0(A) - 0 - S_T^0(A) \\ \text{entropie molaire à} \\ \text{zéro Kelvin (T= 0K)} \end{array} \right\}$

VI.4. L'entropie absolue molaire standard S_T d'un (solide, liquide, gaz) pur

Il est possible de matérialiser sur un diagramme l'évolution de l'entropie d'un corps pur en fonction de T. Comme son entropie est nulle à zéro kelvin, on peut ainsi calculer sa valeur absolue. L'entropie est la seule fonction d'état thermodynamique, calculable. Le 3^{ème} principe qui détermine une origine pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur à toute température. A (P=Cste) :

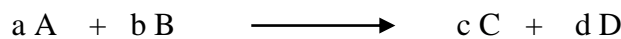
$$\Delta S_m = S_{m,T} - S_{m,T=0} = S_{m,T} = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^T \frac{C_P dT}{T} \dots\dots\dots (VI.4)$$

L'entropie molaire absolue d'un corps pur à une température T quelconque peut donc être calculée à partir de l'état initial (T=0, S₀=0) jusqu'à la température T.

On prendra en compte les transformations suivantes pour déterminer par exemple l'entropie d'un corps pur à l'état gazeux :

$$S_T = \int_0^{T.fus} \frac{C_P(S).dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T.fus}^{T.eb} \frac{C_P(l).dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T.eb}^T \frac{C_P(g).dT}{T} \dots\dots\dots (VI.5)$$

VI.5. La variation d'entropie d'une réaction chimique ΔS_R



Le calcul de la variation d'entropie qui accompagne une réaction chimique effectuée, sous une pression de 1 atmosphère, à la température T est :

$$\Delta S_T = cS_T(C) + dS_T(D) - aS_T(A) - bS_T(B)$$

Dans les conditions standards à 298 K, la variation de l'entropie ΔS_{298}^o est :

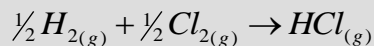
$$\Delta S_T = \sum S_T(\text{produits}) - \sum S_T(\text{réactifs}) \dots\dots\dots (VI.6)$$

Dans les conditions standards à 298 K, la variation de l'entropie ΔS_{298}^o est :

$$\Delta S_{298}^o = \sum S_{298}^o(\text{produits}) - \sum S_{298}^o(\text{réactifs}) \dots\dots\dots (VI.7)$$

Exemple :

Soit à déterminer la variation de l'entropie $\Delta S_{f,298}^0$ au cours de la réaction de formation d'une mole d'acide chlorhydrique selon la réaction suivante effectuée à 298 K, sous une pression de l'atmosphère :



Solution :

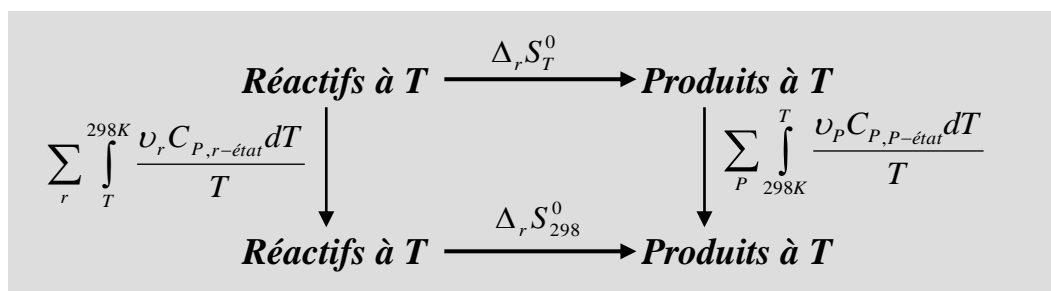
$$\Delta S_{f,298}^0(HCl) = S_{298}^{00}(HCl) - \frac{1}{2} S_{298}^0(Cl_2) - \frac{1}{2} S_{298}^0(H_2)$$

$$\Delta S_{f,298}^0(HCl) = 44,6 - 26,6 - 15,6 = 2,4 \text{ u.e}$$

VI.6. La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T ; $\Delta S_R(T)$

Comment fait-on pour déterminer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_T^0$ à une température T à partir de l'entropie standard $\Delta_r S_{298K}^0$, Les réactifs et les produits sont dans le même état physique à 298 K et à la température T.

On utilise le cycle de Hess suivant :



Les flèches horizontales correspondent aux réactions chimiques effectuées aux températures T et 298 K. Les entropies mises en jeu sont les entropies standard de la réaction à ces températures. Comme l'entropie est une fonction d'état, on peut déduire de ce cycle l'entropie standard de la réaction à la température T.

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298K}^0 + \sum_P \nu_P C_{P,P-état} \ln \frac{T}{298} - \sum_r \nu_r C_{P,r-état} \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta S_{298}^0 + \left(\sum_i \pm \nu_i C_{P_i-état} \right) \ln \frac{T}{298}$$

+ pour un produit
- pour un réactif

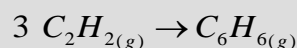
L'expression obtenue en supposant les capacités calorifiques molaires à pression constante indépendantes de la température est la suivante :

$$\Delta_r S_{T_2}^0 = \Delta_r S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0 \frac{dT}{T} \dots\dots\dots(VI.8)$$

L'influence de la température sur l'entropie standard de réaction loi de Kirchhoff relative à l'entropie :

Exemple :

Soit la réaction :



Calculer ΔS_{298}^0 et ΔS_{773}^0 de cette réaction.

On donne à 25°C : $S_{298}^0(C_2H_{2(g)}) = 48 \text{ cal/mol.K}$, $S_{298}^0(C_6H_{6(g)}) = 64,4 \text{ cal/mol.K}$

$C_P(C_2H_{2(g)}) = 10,5 \text{ cal/mol.}^\circ\text{C}$ et $C_P(C_6H_{6(g)}) = 19,54 \text{ cal/mol.}^\circ\text{C}$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n_i S_{298}^0(\text{produits}) - \sum n_i S_{298}^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(C_6H_{6(g)}) - 3S_{298}^0(C_2H_{2(g)}) = 64,4 - 3 \times 48 = -79,6 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{773}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{773} \frac{\Delta C_P}{T} dT = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_P \ln \frac{773}{298}$$

$$\Delta C_P = C_P(C_6H_{6(g)}) - 3C_P(C_2H_{2(g)}) = 19,54 - 3 \times 10,51 = -11,99 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{773}^0 = -79,6 - 11,99 \ln \frac{773}{298} = -91,03 \text{ cal/K}$$

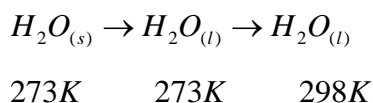
Exercices Corrigés

Exercice 01 :

L'étain (Sn) existe sous deux formes allotropiques, l'étain blanc et l'étain gris.
Quelle est la forme la plus stable à 25°C, sachant que l'entropie molaire standard absolue (S_{298}^0) de l'étain blanc est égale à $26,33 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et que celle de l'étain gris est égale à $25,75 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et que la variation de l'enthalpie ΔH_{298}^0 due à la transformation d'étain blanc en étain gris est égale à $2,21 \text{ kJ.mol}$

Corrigé :

1. L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298K est $\Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$



$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = S_{273}^0(\text{H}_2\text{O}, s) + \Delta S_{273}^0(\text{fusion}) + \Delta S^0(\text{d'échauffement})$$

$$\Rightarrow S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = S_{273}^0(\text{H}_2\text{O}, s) + \frac{\Delta H_{273}^0(\text{fusion})}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} n_2 C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 10,28 + (1440/273) + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) dT$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 10,28 + (1440/273) + 11,2 \ln + (298/273) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273) = 16,71 \text{ u.e}$$

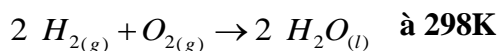
L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298 K $\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$ est :

$$\Delta S_{r,298}^0 = \Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) - S_{298}^0(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{O}_2, g)$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 16,17 - 31,21 - \frac{1}{2}(49,00) = -39,00 \text{ u.e}$$

3. a) Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards de formation :



$$\Delta S_{r,298}^0 = 2\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) - 2\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2, g) - \Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2, g)$$

$$\Delta S_{r,298}^0 = 2\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$$

Car $\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2, g) = 0$ $\Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2, g) = 0$

$\text{O}_{2(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$ sont des corps simple

$$\Delta S_{r,298}^0 = 2(-39) = -78 \text{ u.e}$$

la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards absolues :

$$\Delta S_{r,298}^0 = -2S_{298}^0(H_2O, l) - 2S_{298}^0(H_2, g) - S_{298}^0(O_2, g)$$

$$\Delta S_{r,298}^0 = 2 \times (16,71) - 2 \times (31,21) - 49 = -78 \text{ u.e}$$

Exercice 02:

On considère la réaction :



1. Dans quel sens cette réaction se produit-elle à 298K et sous une pression de 1atm ?
2. A quelle température ces trois composés coexistent à la pression atmosphérique ?

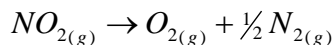
On suppose que les valeurs Δh_{298}^0 et ΔS_{298}^0 ne varient pas avec la température.

On donne :

	$\Delta H_{f,298}^0 (kcal/mol)$	$S_{298}^0 (cal/mol)$
$\text{CuBr}_2 (s)$	-33,2	30,1
$\text{CuBr} (s)$	-25,1	21,9
$\text{Br}_{2(l)} \rightarrow \text{Br}_{2(g)}$	7,34	58,64

Corrigé :

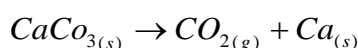
1. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^0$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{NO}_2 (g)$ à 298K.



$$\Delta S_{r,298}^0 = \Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2, g) - \frac{1}{2} \Delta S_{f,298}^0(\text{N}_2, g) - \Delta S_{f,298}^0(\text{NO}_2, g)$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2, g) = -\Delta S_{f,298}^0(\text{NO}_2, g) = 14,35 \text{ u.e}$$

2. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^0$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3(s)$:



$$\Delta S_{r,298}^0 = \Delta S_{f,298}^0(\text{CaO}, s) - \frac{1}{2} \Delta S_{f,298}^0(\text{CO}_2, g) - \Delta S_{f,298}^0(\text{CaCO}_3, s)$$

$$\Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2, g) = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ u.e}$$

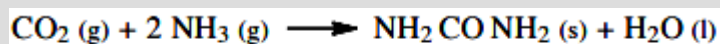
La variation d'entropie standard accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3 (s)$ est supérieure à celle accompagnant la réaction de dissolution de $\text{NO}_2(g)$. Pour ces deux réactions les variations d'entropie sont positives car le désordre augmente avec la dissociation.

Exercice 03 :

La combustion d'une mole d'urée solide, dans les conditions standard, libère 633,1 kJ à 25°C :



Connaissant l'enthalpie libre standard de réaction de formation de l'urée solide à partir de $\text{CO}_2 (\text{g})$ et $\text{NH}_3 (\text{g})$:



$$\Delta_r G_{298}^0 = 1,197 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Calculer l'entropie molaire standard S_{298}^0 de l'urée solide. Données :

	$\text{NH}_3 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$S_{298}^0 (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	192,5	213,7	70,2
$\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{kJ. mol}^{-1})$:	-48,0	-393,1	-285,6

Corrigé :

$$S_{urée,298}^0 = 98,4 \text{ J / K.mol}$$

CHAPITRE VII:

Energie et Enthalpie

Libres – Critères

d'évolution d'un

Systeme

VII.1. Introduction

La fonction entropie permet de prévenir le sens de la transformation mais son utilisation n'est pas évidente pour les réactions chimiques. En effet l'entropie à considérer est celle de l'univers (système + milieu extérieur) alors qu'il est préférable de définir des conditions liées directement au système étudié sans se soucier de l'extérieur. Ce dernier peut comporter plusieurs systèmes et les variations de ses entropies ne sont pas toujours faciles à déterminer. Ainsi, on définit deux (02) nouvelles fonctions d'état : « l'enthalpie libre G » et « l'énergie libre F » qui permettent d'atteindre cet objectif.

VII.2. Energie et enthalpie libre

Pour une transformation isotherme s'effectuant à $V = cste$, on définit une fonction d'état notée « F » appelée « Energie libre » ou « fonction de Helmholtz » tel que :

$$F = U - TS \Rightarrow \Delta F = U - \Delta S \dots\dots\dots(VII.1)$$

$$dF = dU - TdS \dots\dots\dots(VII.2)$$

De même :

- Si $\Delta F < 0$: la transformation est spontanée (sens direct de la réaction).
- Si $\Delta F > 0$: la transformation ne peut être spontanée (sens inverse de la réaction).
- Si $\Delta F = 0$: le système est à l'équilibre.

Concernant l'enthalpie libre et ses Variations pour une transformation physique d'un corps pur. Le signe de qui lui correspond dépend de $\Delta H - T\Delta S$; 04 cas sont possibles :

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	La transformation est exothermique avec une augmentation de l'entropie $\Rightarrow \Delta G < 0 \forall$ la température (la transformation est spontanée)
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est endothermique avec une diminution de l'entropie $\Rightarrow \Delta G < 0 \forall$ la température (la transformation n'est spontanée)
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	La transformation est exothermique avec une diminution de l'entropie Le signe de ΔG la dépend de la température $\Delta G < 0 : T < \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{critique}$
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	La transformation est endothermique avec une augmentation de l'entropie Le signe de ΔG la dépend aussi de la température $\Delta G < 0 : T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{critique}$

Exemple :

Considérons la transformation physique d'une mole de H₂O de l'état liquide à l'état gazeux :

$$\Delta H_{vap}^0(H_2O) = 44 \text{ kJ/mol}$$

Calculons ΔG^0 à 368K, 373K et 378K

$$\Delta G^0 = \Delta H_{vap}^0 - T \Delta S_{vap}^0 \quad \text{Or} \quad \Delta S_{vap}^0 = \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{vap}} = 118 \text{ J/K.mol}$$

$$T=368K : \Delta G^0 = \Delta H_{vap}^0 - 368\Delta S_{vap}^0 = 118 \text{ kJ/mol} > 0 \Rightarrow \text{la transformation possible.}$$

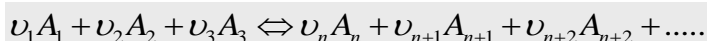
$$T=373K : \Delta G^0 = \Delta H_{vap}^0 - T_{vap}\Delta S_{vap}^0 = 0 \Rightarrow \text{l'eau liquide est en équilibre avec l'eau gazeuse.}$$



$$T=378K : \Delta G^0 = \Delta H_{vap}^0 - 378\Delta S_{vap}^0 = -0,6 \text{ kJ/mol} < 0 \Rightarrow \text{la transformation est spontanée.}$$

VII.3. Les équilibres chimiques

Les chimistes écrivent les réactions chimiques sous la forme :



ν_i étant ici le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i (toujours positif). À gauche de la double flèche, les **réactifs**, à droite les **produits**. La distinction entre réactifs et produits est un choix arbitraire, qui repose sur le choix d'un sens "direct" de la réaction (de la gauche vers la droite), lui même très lié à ce que l'on veut faire de la réaction.

Pour caractériser l'état d'équilibre, on considère une transformation élémentaire réversible, virtuelle, à partir de cet état, correspondant à la transformation d'une quantité infinitésimale de réactifs en produits par la réaction considérée. Du fait de la stœchiométrie de la réaction, les variations de nombres de moles ne sont pas indépendantes : le nombre de moles du constituant i varie d'une quantité proportionnelle à son coefficient stœchiométrique. Soit $d\xi$ le coefficient de proportionnalité :

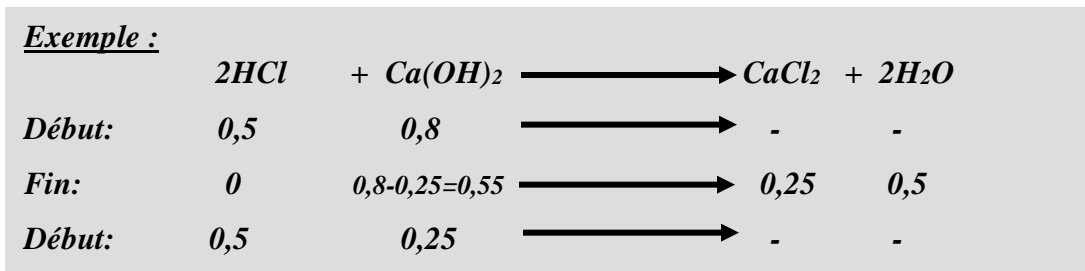
$$dN_i = \lambda_i d\xi \dots \dots \dots (VII.3)$$

Or, lorsqu'un système est à l'équilibre, la différentielle isotherme isobare de l'enthalpie libre doit être nulle sur toute transformation virtuelle à partir de cet état d'équilibre :

$$d_{TP}G = \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i = 0 \dots \dots \dots (VII.4)$$

D'où l'on tire :

$$\sum_{i=1}^c \mu_i dN_i = 0 \dots \dots \dots (VII.5)$$



VII.3.1. Lois d'action de masse et les constantes d'équilibre

Une réaction chimique évolue tant que son enthalpie libre de réaction à température T , et pression P constantes, $\Delta_r G$, pour un avancement donné de la réaction : ξ , est négative. L'équilibre est atteint lorsque $\Delta_r G = 0$ (voir Équilibre chimique).

Où :

$$\Delta_r G = \sum v_i \cdot \mu_i(T, P) \dots \dots \dots (VII.6)$$

μ_i : étant le potentiel chimique.

Or par définition de l'activité chimique α_i de chaque espèce :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0 + RT \ln(\alpha_i) \dots \dots \dots (VII.7)$$

Où :

$\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard à T . À l'équilibre on obtient donc :

$$\sum_i v_i \cdot (\mu_i^0(T) + RT \cdot \ln(\alpha_i)) = 0 \dots \dots \dots (VII.8)$$

Or :

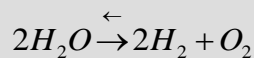
$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i v_i \cdot \mu_i^0(T) \Rightarrow \Delta_r G(T) = -RT \cdot \ln \left(\prod_i \alpha_{i,eq}^{v_i} \right) \dots \dots \dots (VII.9)$$

Posons alors: $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln(K^0(T))$. Avec : $K^0(T)$ que l'on nomme constante d'équilibre. On obtient alors la « loi d'action de masse » :

$$K^0(T) = \prod_i \alpha_{i,eq}^{v_i} \dots \dots \dots (VII.10)$$

Exemple :

On considère la réaction de décomposition de la vapeur d'eau, à haute température :



On donne l'enthalpie libre standard à 25°C (enthalpie libre de formation à 25°C),
L'enthalpie standard à 25°C (enthalpie de formation à 25°C) et la capacité calorifique
standard (valeur moyenne entre 25°C et 1000°C), pour chaque corps pur :

	$\mu_{25^\circ C}^0 \text{ J/mol}$	$H_{25^\circ C}^0 \text{ J/mol}$	$C_P^0 \text{ J/mol.K}$
H₂	0	0	29
O₂	0	0	29
H₂O	-228590	-241810	37

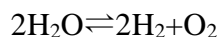
On rappelle que l'enthalpie libre standard à la température T se calcule, en fonction des propriétés à la température T_0 , par :

$$\mu_i^0(T) = \mu_i^0(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} + H^0(T_0) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \int_{T_0}^T C_P(T) \cdot dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_P^0}{T} dT$$

on part d'une mole de vapeur d'eau, que l'on porte à 1000K sous pression de 1bar.

Solution :

Loi d'action de masse



$$\frac{(f_{H_2}/P^0)^2 \times (f_{O_2}/P^0)}{(f_{H_2O}/P^0)} = K(T)$$

Expression des fugacités

En notant que si le mélange réactif est un gaz parfait, la fugacité de chaque

constituant s'écrit $f_i = P_{y_i}$, il vient : $\frac{P}{P^0} \times \frac{y_{H_2}^2 \cdot y_{O_2}}{y_{H_2O}^2} = K(T)$

Calcul de la constante

$$RT \ln .K(T) = -2\mu_{H_2}^0(T) - \mu_{O_2}^0(T) + 2\mu_{H_2O}^0(T)$$

$$\mu_{H_2}^0 = C_{P,H_2}^0(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0})$$

$$\mu_{O_2}^0 = C_{P,O_2}^0(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0})$$

$$\mu_{H_2O}^0 = H_{H_2O}^0(T_0) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \mu_{H_2O}^0(T_0) \frac{T}{T_0} + C_{P,H_2O}^0(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0})$$

Avec $T_0 = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$. Pour $T=1000\text{ K}$, il vient :

$$\mu_{\text{H}_2}^0 = -14.74\text{kJ/mol} ; \mu_{\text{O}_2}^0 = -14.74\text{kJ/mol} ; \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -216.28\text{kJ/mol}$$

d'où : $\ln K = -46.7$ ou $K = 5.2 \times 10^{-21}$

Expression des fractions molaires

Initialement, nous avons 1 mole de vapeur d'eau.

À l'équilibre, nous aurons converti une certaine quantité de vapeur d'eau, en formant une quantité égale d'hydrogène et une quantité moitié d'oxygène (en nombres de moles).

	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$		
Initial	1	0	0
Équilibre	$1-\alpha$	2α	α

Le nombre de moles total à l'équilibre est $1-2\alpha+2\alpha+\alpha=1+\alpha$ et les

Fractions molaires sont donc :

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-2\alpha}{1+\alpha} ; y_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} ; y_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

Résolution de l'équation

Finalement, il faut résoudre en α l'équation suivante : $\frac{2\alpha^3}{(1-2\alpha)^2 \cdot (1+\alpha)} = K \frac{P^0}{P}$

Cette équation n'admet pas de solution analytique en α .

Cependant, si on suppose $\alpha \ll 1$, elle se ramène à $2\alpha^3 = K$, soit $\alpha = 1.4 \times 10^{-7}$ (on vérifie bien que cette solution est très inférieure à 1, ce qui justifie a posteriori notre approximation).

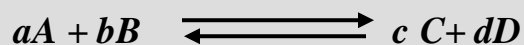
À l'équilibre, on a donc : $0,99999972$ mole d'eau, $2,8 \times 10^{-7}$ mole de H_2 et $1,4 \times 10^{-7}$ mole de O_2 .

VII.3.2. Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes

On appelle équilibre homogène tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase.

En 1865 Guldberg et Waage, en s'inspirant des propositions de Berthollet, montrèrent expérimentalement qu'il existait une relation entre les concentrations des espèces présentes à l'équilibre en solution ; la constante d'équilibre K qu'ils définirent

a été appelée constante de Guldberg et Waage ou constante de la loi d'action de masse. Considérons une réaction chimique en solution,



A l'équilibre, les concentrations des constituants vérifient la relation :

$$K_C = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \dots\dots\dots(VII.11)$$

- K_C : est la constante d'équilibre relative aux concentrations.
- $[A]$: est la concentration molaire du constituant A.

Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \dots\dots\dots(VII.12)$$

Relation entre K_P et K_C

La concentration molaire d'un constituant :

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT} ; [B] = \frac{n_B}{V} = \frac{P_B}{RT} ; [C] = \frac{n_C}{V} = \frac{P_C}{RT} ; [D] = \frac{n_D}{V} = \frac{P_D}{RT}$$

Ainsi : $n_A = a ; n_B = b ; n_C = c ; n_D = d$.

Après remplacement des concentrations des différents constituants (à l'état gazeux) dans l'expression de K_C on trouve que :

$$K_C = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K_P (RT)^{\Delta n(g)} \dots\dots\dots(VII.13)$$

avec ; $\Delta n(g) = (C + d) - (a + b)$.

Exemple :

Exprimer la constante d'équilibre, en fonction des activités, puis pressions partielles de chaque gaz O_2 et SO_2 .

Exprimons la constante d'équilibre en utilisant la réaction de Guldberg et Waage :

$$K^0 = \frac{a(SO_2)_{\acute{e}q}}{a(O_2)_{\acute{e}q}} = \frac{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)}$$

VII.3.3. Influence de la température sur les constantes d'équilibre : relation de VANT'HOFF

Les valeurs des constantes d'équilibre changent avec la température, ce qui explique d'ailleurs pourquoi un changement de température permet de favoriser certaines réactions.

Expression de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots \dots \dots (VII.14)$$

Cette loi se démontre (Cf. cours) à partir de l'intégration de G/T

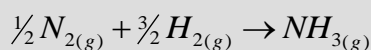
$$d(\ln .K) = \frac{dT}{T^2} \times \frac{\Delta H_r^0}{R} \Rightarrow \int_{K_p(T_1)}^{K_p(T_2)} d(\ln K_p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \times \frac{\Delta H_r^0}{R} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

La relation de Vant' Hoff permet de prévoir facilement l'influence de T sur un équilibre. RT^2 est un terme obligatoirement positif.

- Si $\Delta H_r^0 < 0$ (Réaction exothermique) : $d(\ln K_p)$ et dT sont de signes contraires.
- Si T augmente K_p diminue (et inversement).
- Si $\Delta H_r^0 > 0$ (Réaction endothermique) : $d(\ln K_p)$ et dT sont de même signes.
- T augmente K_p augmente (et inversement).
- Inversement, un abaissement de température (K_p diminue) favorise le sens correspondant à la réaction exothermique.

Exemple :

On a utilisé la méthode d'Ellingham pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K_{400K} = 6,8$ de la réaction de formation de l'ammoniac gazeux à la température de 400K.



Estimer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction 500K (K_{500K}).

Données : enthalpie molaire standard de formation de ce gaz à 298K :

$$\Delta H_{NH_3, 298K}^0 = -46,1 \text{ J/mol} \quad ; \quad R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

Solution :

Par l'utilisation de la méthode d'intégration de la relation de Van't Hoff entre 400 K

et 500 K :
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_f H^0}{RT^2}$$

Les valeurs inconnues de $\Delta_f H_T^0$ et de $\Delta_f S_T^0$ peuvent être remplacées par celles de $\Delta_f H_{298K}^0$ et de $\Delta_f S_{298K}^0$ (approximation d'Ellingham). En égalant, pour les températures de 400 K et de 500 K, les 2 expressions suivantes de l'enthalpie libre standard ($-RT \ln K_T$ et $\Delta_f H_T^0 - T\Delta_f S_T^0$), on obtient le système de 2 équations à 2 inconnues ($\ln K_{500}$ et $\Delta_f S_{298K}^0$) suivant :

$$-R \times 400 \times \ln K_{400} \approx \Delta_f H_{298K}^0 - 400\Delta_f S_{298K}^0$$

$$-R \times 500 \times \ln K_{500} \approx \Delta_f H_{298K}^0 - 500\Delta_f S_{298K}^0$$

La résolution de ce système conduit au résultat et donne également une valeur approchée de $\Delta_f S_{298K}^0$.

L'intégration de la relation de Van't Hoff entre 400 et 500 K se fait après avoir séparé les variables K et T :

$$d(\ln K) = \frac{\Delta_f H^0}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow [\ln K]_{400K}^{500K} = \frac{\Delta_f H^0}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{400K}^{500K} \Rightarrow \ln K_{500K} - \ln K_{400K} = \frac{\Delta_f H^0}{R} \left[-\frac{1}{500} + \frac{1}{400} \right]$$

$$K_{500K} = K_{400K} \times e^{\frac{46100}{8.314} \left[-\frac{1}{500} + \frac{1}{400} \right]} = 0.43$$

La résolution du système à 2 équations et 2 inconnues de l'aide méthodologique permet de retrouver, en éliminant $\Delta_f S_{298K}^0$, l'avant dernière relation ci-dessus et, par conséquent, K_{500K} .

VII.3.4. Lois de déplacement de l'équilibre

On dit qu'il y a :

Déplacement de l'équilibre initial : si le nouvel état d'équilibre correspond au même système physicochimique : mêmes constituants dans les mêmes phases, seules les quantités de matière ayant changé (lorsque la variance de système $V \geq 2$).

Rupture d'équilibre : s'il ne correspond pas au même système physico-chimique : apparition ou disparition d'une phase ou d'un constituant. (lorsque la variance de système $V \leq 1$) Dans la suite, on supposera qu'il n'y a que des déplacements

d'équilibre. Si un système à l'équilibre est soumis à une contrainte (variation P, T, c), il réagit de façon à s'opposer à cette contrainte. La réaction capable de diminuer la contrainte est favorisée.

Au cas par cas.... (il faut pouvoir exprimer Q_r)

$$A(T, P, \xi) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r(P, \xi)} \right) \dots \dots \dots (VII.15)$$

Exemple :



$$A(T, P, \xi) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r(P, \xi)} \right)$$

$$\text{Avec: } Q_r = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \times (P_{H_2})^2}$$

Méthode systématique : $P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}}$

$$Q_r = \frac{\frac{n_{CH_3OH}}{n_{T,g}}}{\frac{n_{CO}}{n_{T,g}} \times P_T \left(\frac{n_{H_2}}{n_{T,g}} \times P_T \right)} (P^0)^2 \Rightarrow Q_r = \frac{n_{CH_3OH} \times (n_{T,g})^2}{n_{CO} \times (n_{H_2})^2} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

$\uparrow P_T, Q_r \downarrow, K_0 \rangle Q_r$ et $A_2 \rangle 0$. Déplacement de l'équilibre dans le sens de la production de $CH_3OH_{(g)}$ (sens direct)

Modification de P_T , $K^0(T)$ reste inchangée, Q_r est modifié :

- ou diminue Q_r .
- Exprimer Q_r .
- Regarder si la perturbation de la pression totale | augmente

VII.3.5. Aspect complémentaire de l'étude des équilibres

VII.3.5.1. Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α

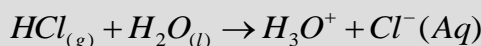
Il est noté α et représente la proportion de produit dissocié. Il s'écrit:

$$\alpha = \frac{n_{\text{Produit-Dissocié}}}{n_{\text{initial}}} \dots \dots \dots (VII.16)$$

Il n'a pas d'unité et peut s'exprimer en %. Si $\alpha = 1$ la réaction est totale.

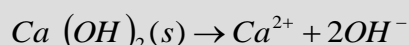
Exemple :

Pour l'acide chlorhydrique (HCl), qui se dissout dans l'eau selon la formule :



Nous avons $i=2$ car in forme deux ions (donc $\nu=2$) et la dissociation est presque complète (donc α est évaluée approximativement à 1).

Pour l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), qui se dissout dans l'eau selon la formule :



Vous avez $i=3$ car il forme trois ions (deux ions OH⁻ et un ion Ca²⁺, par conséquent, $\nu=3$) et la dissociation est presque complète (donc α est évaluée à 1)

VII.3.5.2. Degré d'avancement d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique : $\sum_i \nu_i A_i = 0$. On peut exprimer, à tout instant t, la

quantité de matière $n_i(t)$ d'un constituant quelconque A_i d'un système siège d'une transformation chimique en fonction de l'avancement molaire, noté x ou ξ :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \cdot x(t) \dots \dots \dots (VII.16)$$

L'avancement s'exprime en mol

On peut ainsi donner dans un tableau l'évolution du nombre de moles de chacun des corps en présence en fonction de l'avancement de la réaction chimique : c'est le tableau d'avancement.

Réaction	$a_1 \cdot A_1$	$+ a_2 A_2$	$+ a_i A_i$	$= a'_1 A'_1$	$+ a'_2 A'_2$	$+ a'_j A'_j$
T=0	n_{10}	n_{20}	n_{i0}	n'_{10}	n'_{20}	n'_{j0}
t	$n_{10} - a_1 \xi$	$n_{20} - a_2 \xi$	$n_{i0} - a_i \xi$	$n'_{10} - a'_1 \xi$	$n'_{20} - a'_2 \xi$	$n'_{j0} - a'_j \xi$

VII.5.3.3. Le rendement d'une réaction chimique

On appelle rendement d'une réaction le rapport, exprimé en %, entre la masse obtenue réellement et la masse théorique :

$$\eta_{\text{réaction-chimique}}(\%) = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}} \times 100 \dots \dots \dots (VII.17)$$

Exemple :

Ainsi si on obtient pour une réaction, 7,8g d'un produit au lieu de 8,8g théoriques, le rendement est :

$$\eta_{\text{réac-chimiq}}(\%) = \frac{7,8}{8,8} \times 100 = 88,6\%$$

VII.5.3.4. Variance d'un système en équilibre et règles des phases

Variance d'un système c'est le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour décrire quantitativement le système en équilibre.

Exemple :

Soit un système dans lequel la transformation chimique suivante peut se produire :



Quelle est la variance du système à l'état d'équilibre ?

Les paramètres intensifs qui permettent de décrire l'état du système à l'équilibre seront la température T (qui impose la valeur de K), la pression totale p_t et la pression partielle de CO_2 , P_{CO_2} . Ces paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres puisqu'à l'équilibre les 2 relations suivantes seront vérifiées :

$$Q_{eq} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} \quad \text{et} \quad P_{\text{CO}_2} = P_t$$

Où p^0 représente la pression standard de référence, 1bar.

Ces trois paramètres sont donc reliés entre eux par les deux relations ci-dessus et par conséquent, si un seul d'entre eux est imposé, l'état du système est complètement défini.

Le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour définir l'état du système est donc égal à un, donc la variance vaut donc un.

La règle des phases ou règles des phases de Gibbs ou relation de Gibbs donne la variance d'un système thermodynamique à l'équilibre. On doit la règle des phases au physicien américain Josiah Gibbs.

Dans le domaine de stabilité d'une phase, on peut faire varier la température et la pression, et la phase va continuer d'être stable. Au moment où deux phases sont en équilibre, on peut choisir ou la température ou la pression et l'autre paramètre est fixé en même temps. Enfin, le point triple ne laisse aucun degré de liberté car il se trouve à une seule température et une seule pression.

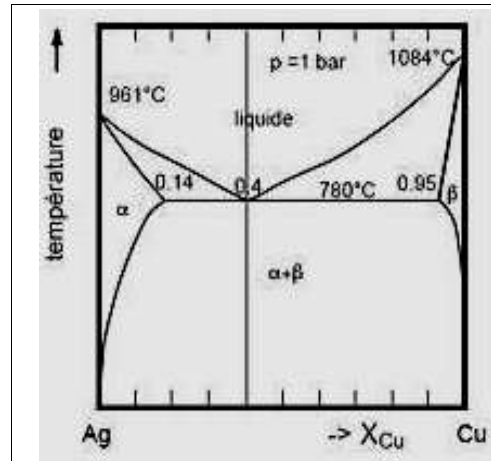


Fig.VII.1 : Diagramme de phase Ag-Cu [12].

En généralisant cette observation on arrive à la **règle des phases de Gibbs** qui peut s'écrire :

$$\text{Règle des phases : } \nu = c - r - k + n - \varphi \dots \dots \dots (VII.18)$$

Avec :

- ν : La variance, ou nombre de degrés de liberté.
- c : Le nombre de corps purs en présence.
- r : Le nombre d'équations chimiques indépendantes.
- k : Le nombre de contraintes imposées par l'expérimentateur (par exemple pression ou température constante).
- n : le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend le système ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression, et $n = 1$, mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (auquel cas $n = 2$).
- φ : est le nombre de phases présentes dans le système.

Dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure ($k = 0$), dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu ($r = 0$) et pour lequel les facteurs d'équilibre sont la pression et la température ($n = 2$) on obtient la relation :

$$\nu = c + 2 - \varphi \dots \dots \dots (VII.19)$$

Exemple :

L'eau peut exister dans trois états : solide, liquide et gaz, auxquels on peut adjoindre la fluide supercritique. On a une seule espèce chimique, l'eau soit $c=1$. Le système eau seule n'est le siège d'aucune réaction chimique, soit $\gamma=0$. si l'opérateur n'impose aucune condition opératoire alors $k=0$.

Solution :

Pour l'eau sous forme de solide seul, de liquide seul, de gaz seul ou de fluide supercritique seul, il n'y a qu'une seule phase, soit $\varphi=1$. :

$$\nu = 1 - 0 - 0 + 2 - 1 = 2$$

Il y a donc deux degrés de liberté : à pression donnée la phase étudiée existe seule sur une plage de température plus ou moins étendue.

Lors des changements d'état on trouve deux phases en équilibre (solide et liquide, ou liquide et gaz, ou solide et gaz), soit $\varphi=2$. :

$$\nu = 1 - 0 - 0 + 2 - 2 = 1$$

Il n'y a qu'un seul degré de liberté : à température donnée il n'y a qu'une seule pression d'équilibre, et réciproquement.

Au point triple les trois phases sont en présence, soit $\varphi=3$. :

$$\nu = 1 - 0 - 0 + 2 - 3 = 0$$

Il n'y a aucun degré de liberté au point triple. Comme pour le point critique, l'opérateur ne peut modifier aucune des conditions d'apparition du point triple, ce sont également des constantes physiques du corps étudié.

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

Calculer l'enthalpie libre standard de formation de l'ozone (O₃) à 298K à partir des valeurs données ci-dessous :

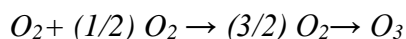
$$\Delta H_{f(O_3)}^\circ = 34 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{O_2(g)} = 49 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{O_3(g)} = 56,8 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Corrigé :

1. Calculer l'enthalpie libre standard (ΔG°)



$$\Delta G = \Delta(H - TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T$$

Etat standard $T = 298 \text{K} = C^{ste} \rightarrow \Delta T = 0$

$$\Delta G_{r,298}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ - T \Delta S_{r,298}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{O_3(g)} - S^\circ_{O_2(g)} = 56,8 - (3/2) \cdot 49 = -16,7 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

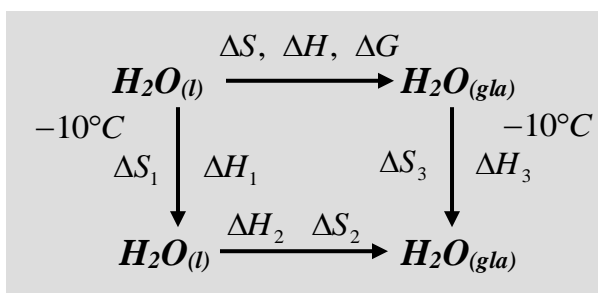
$$\Delta G_{r,298}^\circ = 34 \cdot 103 - 298(-16,7) = 39 \text{Kcal} / \text{mol}$$

Exercice 2

Calculer la variation d'enthalpie libre de **1mol** d'eau au cours de la transformation spontanée à la pression atmosphérique : $H_2O_{(Liquide)} \rightarrow H_2O_{(glace)}$

-10°C -10°C

Corrigé :



$$2.. \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3^0$$

$$\Delta H_1^0 = n C_p (H_2O, l) \Delta T = 1,18 \cdot (273 - 268) = 180 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2^0 = n \Delta H_{fusion,273}^0 (H_2O, s) = 1438 \text{ cal}$$

$$\Delta H_3^0 = n C_p (H_2O, s) \Delta T = 1,9 \cdot (263 - 273) = -1348 \text{ cal}$$

$$2. \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = mC_p(H_2O, l) \int_{268}^{273} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1^0 = 1 \times 18 \ln(273/268) = 0,672 \text{ cal / K}$$

$$\Delta S_2^0 = m\Delta H_{fusion}^0(H_2O, s) / T_{fusion} = -1(1438/273) = -5,27 \text{ cal / K}$$

$$\Delta S_3 = nC_p(H_2O, l) \int_{273}^{298} \frac{dT}{T}$$

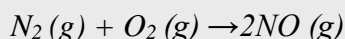
$$\Delta S_3^0 = 1,9 \ln(263/273) = -0,336 \text{ cal / K}$$

$$\Delta S = 0,675 \times 5,27 - 0,336 = -4,934 \text{ cal / K}$$

$$4.. \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1348 - (263)(-4,934) = -50,36 \text{ cal}$$

Exercice3

1. Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante :



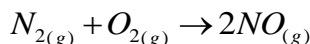
Sachant que: $S^\circ_{298}(NO, g) = 50,34 \text{ u.e}$; $S^\circ_{298}(N_2, g) = 45,77 \text{ u.e}$.

$S^\circ_{298}(O_2, g) = 49,00 \text{ u.e}$; $\Delta h^\circ_{f,298}(NO, g) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$,

(Unité d'entropie : u.e = $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Corrigé :

1. enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{r,298}$ de la réaction :



$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 2\Delta H^\circ_{f,298}(NO, g) = 2(21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 2S^\circ_{298}(NO, g) - S^\circ_{298}(N_2, g) - S^\circ_{298}(O_2, g) = 2(50,34) - 45,77 - 49 = 5,9 \text{ u.e}$$

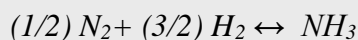
$$\Delta G^\circ_{r,298} = 43,2 - (298 \times 5,91 \cdot 10^{-3}) = 41,439 \text{ kcal}$$

$\Delta G^\circ_{r,298}$ est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de $NO_{(g)}$)

Exercice4

A 298K, 100 mol de NH_3 , 50 mol de N_2 et 70 moles de H_2 sont mélangées sous la pression totale de 700 bars

Quelle est l'enthalpie libre de la réaction :



$$\Delta G^\circ_{NH_3} = -3,97 \text{ kcal / mol}$$

Corrigé :

1. calcul de l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\Delta G^0 = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{100}{100 + 50 + 70} = 0,455$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{50}{100 + 50 + 70} = 0,227$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{70}{100 + 50 + 70} = 0,318$$

$$\Delta G^0 = 2 \times 298(100 \ln 0,455) + 50 \ln 0,227 + 70 \ln 0,318 = 138919 \text{ J}$$

2. Calcul de l'enthalpie libre

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{\frac{3}{2}} \times P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}$$

Calcul des pressions partielles : $P_i = x_i P$

$$P_{NH_3} = x_{NH_3} P = 0,455 \times 700 = 318,5 \text{ bar}$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} P = 0,227 \times 700 = 222,5 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} = x_{H_2} P = 0,318 \times 700 = 222,5 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{318,5}{222,5^{\frac{3}{2}} \times 222,5^{\frac{3}{2}}} = 0,0076$$

$$\Delta G = -138919 + 2 \times 298 \ln 0,0076 = -141827,25 \text{ cal}$$

Références

Bibliographiques

- [1]. **C. COULON, S. LE BOITEUX et P. SEGONDS**, « *THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE Cours et exercices avec solutions* », Edition DUNOD (1997).
- [2]. **H.B. Callen**, « *THERMODYNAMICS, Cours* », Edition John Wiley and Sons, (1960).
- [3]. **R. CLERAC, C. COULON, P. GOYER, S. LE BOITEUX et C. RIVENC** « *THERMODYNAMICS, Cours et travaux dirigés de thermodynamique* », Université Bordeaux 1, (2003).
- [4]. **O. PERROT**, « *COURS DE THERMODYNAMIQUE* », I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque (2011).
- [5]. **C. LHUILLIER, J. ROUS**, « *Introduction à la thermodynamique* », Edition Dunod (2001).
- [6]. **M. Elamine Djeghla**, « *Thermodynamique générale* », école nationale polytechnique, Alegria (2011).
- [7]. **N .Boulekras**, « *Recueil d'exercices corrigés Thermodynamique* », université d'Oran Alegria (2010).
- [8]. **H. Nacer**, « *Rappels de cours et recueil d'exercices corrigés Thermodynamique* », université Ben -Aknoun Alegria (2003).
- [9]. **P. Perrot**, « *Thermodynamique chimique* », université des sciences et technologies de lille (1998).
- [10]. **A. Boutin, G. Dosseh, A .Fuchs**, « *éléments de thermodynamique* », université Paris (1997).
- [11]. **A. Gruger, C .Quivoron**, « *Thermodynamique et équilibres chimiques* », université Paris (1997).
- [12]. **R. Annequin et J .Boutigny**, « *Thermodynamique* », 4^{eme} Edition Librairie Vuibert ,Paris (1972).
- [13]. **BERIACHE M'hamed**, « *Thermodynamique Appliquée, Cours et exercices corrigés* », Université Hassiba Benbouali de Chlef (2014).
- [14]. **HALFADJI Ahmed**, « *Notes de cours, exercices corrigées En Thermodynamique (Chimie II)* », université IBN Khaldoun – Tiaret (2019).