

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

**Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique -
Oran**

المدرسة العليا في الهندسة الكهربائية و الطاقة - وهران

Chimie 2. Thermodynamique chimique

Cours et exercices corrigés

A l'usage des étudiants des classes
préparatoires en sciences et
techniques

Proposé par :

Dr. AMEUR Nawal

Année universitaire: 2018/2019

SOMMAIRE

Table de matières

Chapitre I. Notions générales en thermodynamique

1. Introduction à la thermodynamique.....	7
a) <i>Définition</i>	<i>7</i>
i. La thermodynamique	7
ii. Le système.....	7
iii. <i>Notion de transformation réversible et irréversible.....</i>	<i>10</i>
b) <i>Comportement des gaz à bases pressions</i>	<i>12</i>
i. <i>Définition d'un cycle thermodynamique</i>	<i>12</i>
ii. <i>Diagramme de Clapeyron : $P=f(V)$.....</i>	<i>13</i>
iii. <i>Diagramme d'Amagat : $P*V= f(P)$</i>	<i>13</i>
c) <i>Modèle du gaz parfait</i>	<i>14</i>
i. <i>Définition</i>	<i>14</i>
ii. <i>Loi de Boyle Mariote.....</i>	<i>15</i>
iii. <i>Loi de Gay-Lussac ($\frac{V}{T}=Cte$) et Charles ($\frac{P}{T}=Cte$).....</i>	<i>15</i>
iv. <i>Mélange de gaz parfait.....</i>	<i>16</i>
d) <i>Gaz réels</i>	<i>19</i>
2. Echanges d'énergie	19
a) <i>Chaleur et énergie</i>	<i>19</i>

Table de matières

i.	<i>Notion de température</i>	19
ii.	<i>Notion de pression</i>	21
iii.	<i>Equilibre thermique</i>	21
iv.	<i>Principe « Zéro » de la thermodynamique</i>	21
v.	<i>Notion de chaleur ou de quantité de chaleur</i>	21
vi.	<i>Chaleur spécifique ; capacité calorifique molaire</i>	22
vii.	<i>Calorimétrie</i>	23
b) Le	<i>travail</i>	
	26
i.	<i>Définition</i>	26
ii.	<i>Travail lors d'une transformation réversible (transformation au cours de laquelle tous les états intermédiaires sont définis)</i>	27
iii.	<i>Travail lors d'une transformation irréversible (transformation spontanée)</i>	28
iv.	<i>Transformation isobare (P=Cte)</i>	28
v.	<i>Transformation isotherme (T=Cte)</i>	28

Table de matières

vi.	<i>Transformation isochore ($V=Cte$)</i>	28
Exercices d'applications		30

Chapitre II. Le premier principe de la thermodynamique

1.	Introduction.....	36
2.	Expression mathématique du 1 ^{er} principe.....	36
3.	Expression différentielle du 1 ^{er} principe	37
	a) <i>Loi de Joule</i>	37
	b) <i>Transformation isochore : 1^{ère} loi de Joule</i>	38
	c) <i>Transformation isobare</i>	38
	d) <i>Transformation adiabatique</i>	39
4.	Relation entre Q_P et Q_V	39
5.	Travail adiabatique réversible ($W_{rév}$).....	40
6.	Expression de C_P et C_V :.....	40
Exercices d'applications.....		43

Chapitre III. Le deuxième principe de la thermodynamique

1.	Introduction	52
2.	Enoncé du principe-notion d'entropie	52

Table de matières

a) Transformation Réversible	53
b) Transformation isotherme.....	54
c) Transformation irréversible	54
3. La fonction d'entropie dépend de T et P : $S=f(P,T)$	55
4. Entropie d'un solide	55
5. Entropie d'un liquide	56
6. Entropie d'un gaz parfait.....	56
a) Transformation isochore ($V=Cte$).....	56
b) Transformation isobare ($P=Cte$)	56
c) Transformation isotherme ($T=Cte$).....	56
7. Détermination de l'entropie lors d'une transformation adiabatique réversible et irréversible	57
a) Transformation adiabatique réversible	57
b) Transformation adiabatique irréversible.....	
57	
8. Création d'entropie due aux transformations irréversibles	57
9. Machines thermiques	60
a) Terminologie	60
b) Application du cycle de Carnot : moteurs thermiques, machines, frigorifiques, le rendement thermique d'une machine	60

Table de matières

<i>i.</i> Cycle de Carnot	60
<i>ii.</i> Cycle de Joule ou cycle de Brayton	62
10. Entropie du mélange	63
11. Entropie d'une réaction	63
<i>Exercices d'applications</i>	<i>67</i>

Chapitre IV. Application du 1^{er} et du 2^{ème} principe aux réactions

chimiques-thermochimie

1. Thermochimie relative au 1^{er} principe	78
<i>a) Chaleur Q_p et Q_v</i>	<i>78</i>
<i>b) Réaction à volume constant</i>	<i>78</i>
<i>c) Réaction à pression constante.....</i>	<i>78</i>
2. L'état standard	78
3. L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$	78
4. Enthalpie de dissociation	79
<i>a) Enthalpie de liaison</i>	<i>80</i>
<i>b) Enthalpie de changement d'état physique (ΔH_{fus}, ΔH_{vap}, ΔH_{sol}, ...).....</i>	<i>80</i>
5. Enthalpie d'une réaction chimique.....	81
<i>b) Loi de Hess</i>	<i>81</i>
5. Energie de liaison ou enthalpie de liaison	81

Table de matières

6. Energie réticulaire (cycle de Born-Haber).....	82
7. Enthalpie de formation des atomes gazeux.....	83
8. Loi de Kirchhoff.....	83
9. Température de flamme et pression d'explosion.....	84
a) Température de flamme.....	84
b) Température d'explosion	84
10. Variation des chaleurs de réactions en fonction de la température.....	84
Exercices d'applications	86

Chapitre V. Enthalpie libre-énergie libre

1. Introduction	94
2. Evolution isotherme à volume constant « Energie libre (F)»	94
3. Evolution isotherme à pression constante « Enthalpie libre (G)».....	95
4. Application aux réactions chimiques.....	96
Exercices d'applications.....	97
Références bibliographiques.....	109

Chapitre I.

Notions générales en thermodynamique

1. Introduction à la thermodynamique :

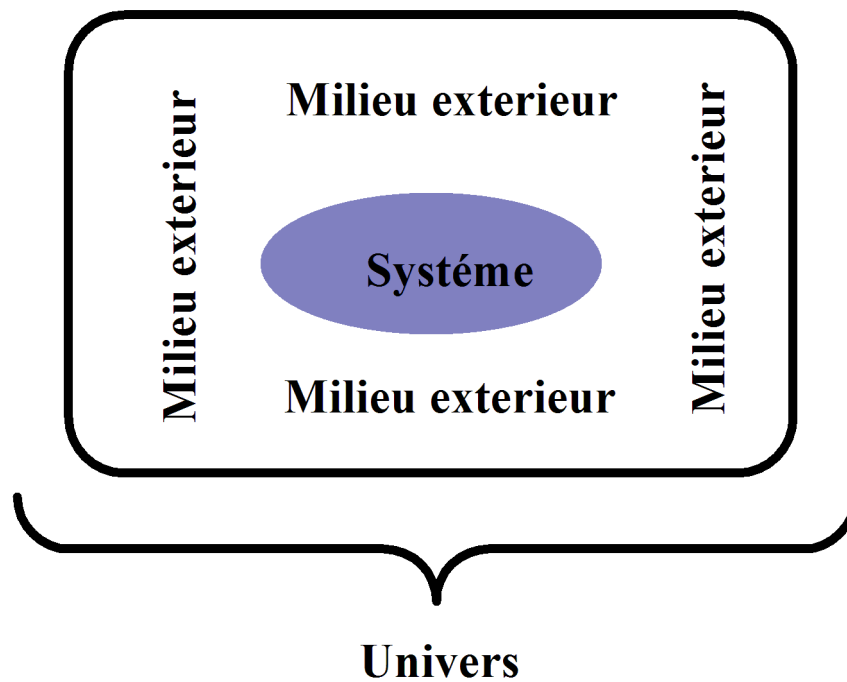
a) *Définition :*

i. *La thermodynamique :*

La thermodynamique est la science qui étudie la transformation de l'énergie en chaleur ou en travail et vis-versa, elle suit le sens des transformations et d'évolutions du système ; cette évolution est réalisée par des mesures de certains paramètres macroscopiques tels que : la température (T), la pression (P), le volume (V), la composition (n),...

ii. *Le système :*

Un système est défini comme étant le contenu physique d'un certain volume de l'espace se trouvant à l'intérieur d'une surface arbitrairement choisie :



Le milieu extérieur ou environnement constitue toutes les autres parties de l'univers excepté le système (**voir le figure précédente**).

Le système et le milieu extérieur peuvent échanger :

- 🔥 La matière,
- 🔥 L'énergie sous forme de travail ou de chaleur,

Les transferts possibles entre le système et le milieu extérieur peuvent être comme suit :

*Transfert d'énergie :

Sous forme de chaleur notée « **Q** » ou sous forme de travail mécanique noté « **W** » ou de travail électrique noté « **W'** ».

*Transfert de matière :

Par convention, les quantités d'énergies reçues par le système sont comptées positivement. Tandis que les quantités cédées par le système sont comptées négativement.

**Remarque :**

Il existe deux types de classifications des systèmes du point de vue matière :

*Système homogène : un mélange solide, liquide ou gaz formé de deux ou plusieurs composants qui génèrent une seule phase (Exemple : O₂, H₂O,...).

*Système hétérogène : un mélange solide, liquide ou gaz formé de deux ou plusieurs composants qui génèrent une ou plusieurs phases (Exemple : eau-huile, eau-sable,...).

Du point de vue des échanges entre le système et le milieu extérieur on trouve:

*Système ouvert : c'est un système qui peut échanger de la matière ainsi que de l'énergie,

*Système fermé : dans ce type, seul l'échange d'énergie est possible,

*Système isolé : lorsqu'il n'est possible d'échanger ni la matière ni l'énergie.

iii. Paramètres (Variables) d'état :

L'état d'un système peut être décrit par un ensemble de paramètres appelés paramètres (variables) d'état. On les classe suivant deux catégories:

*Paramètres intensifs, tels que : la température (T), la pression (P), la fraction molaire (X), la pression partielle (P_i), la masse volumique (ρ), la densité (d), Ces variables ne dépendent pas de la quantité de matière et sont non additives.

*Paramètres extensifs, tels que : la masse (m), le volume (V), le nombre de moles (n),... qui dépendent de la quantité de matière et sont additives.

On notera que :

$$\text{Intensive} = \frac{\text{extensive}}{\text{extensive}} \quad \text{comme par exemple : } \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \text{Intensive}$$

*Equation d'état : les variables d'état peuvent être liées entre elles par la relation suivante :

$$PV=nRT \quad \text{Equation des gaz parfaits}$$

Où :

P : la pression du gaz (Pa),

V : le volume occupé par le gaz (m³),

n : nombre de moles du gaz (mole),

T : la température (K),

R : constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

Le volume est fonction d'état $V(P,T)$; P et T sont des variables d'états.

***Fonction d'état :** La description d'un système nécessite la connaissance d'un nombre de variables d'état. Donc, parmi les variables d'états possibles seulement quelques unes sont choisies. Les autres, qui ne sont plus indépendantes mais des fonctions variables d'états « choisies » ; sont appelées fonctions d'état ou fonctions thermodynamiques.

Exemples d'application :

1. Parmi les systèmes suivants, lesquels sont isolés, fermés ou ouverts ?

- Une plante,
- Un vélo,
- Un récepteur de télévision,
- Un thé dans un thermos,
- Un bois brulant dans une cheminée,
- Du lait qui bout dans une casserole,
- Le mercure dans un thermomètre.

2. Indiquer dans chacun des cas suivants s'il s'agit d'une grandeur intensive ou extensive : Volume ; température, masse, masse volumique, pression et la charge électrique.

Solution :

1.

Système isolé	Système fermé	Système ouvert
Du thé dans un thermos	Récepteur de télévision	Une plante
	Du mercure dans un thermomètre	Un vélo
		Du bois brulant dans une cheminée
		Du lait qui bout dans une casserole

2.

Une grandeur extensive	Une grandeur intensive
Volume, masse, charge électrique	Température, pression, masse volumique.

iii. *Notion de transformation réversible et irréversible :*

*Transformation réversible :

C'est une transformation théorique et un modèle qui n'existe pas réellement. Elle est constituée d'une suite d'états d'équilibres et telle que si elle est réalisée dans le sens opposé ; le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct :

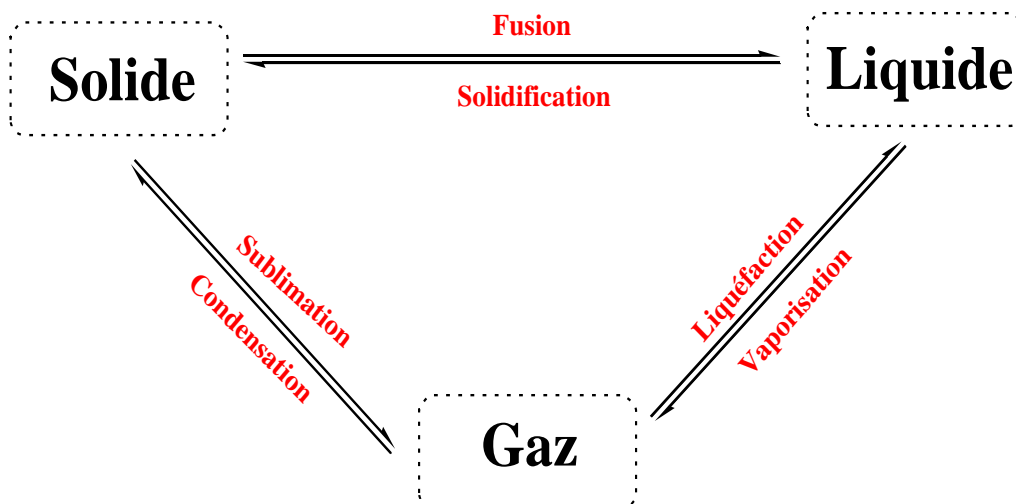


*Transformation irréversible :

Toute transformation réelle est irréversible.

*Etats de la matière :

La matière existe sous trois formes principales: solide, liquide et gaz. Le diagramme suivant montre les différentes transitions de l'état physique de l'eau. On trouve également d'autres états de la matière tel que : l'état plasma (mélange d'électrons, molécules,..), l'état du cristal liquide,...



Remarque :

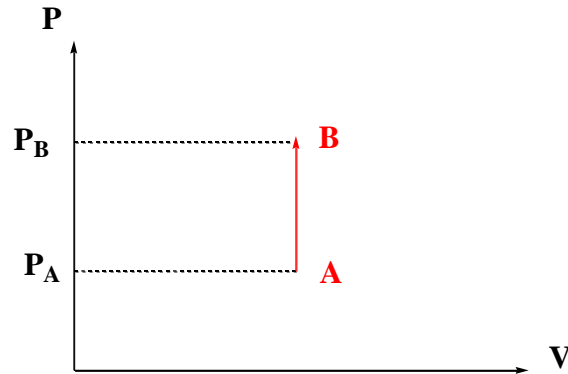
Les chaleurs qui accompagnent ce changement de phase sont appelées : chaleurs latentes.

Exemple : S \longrightarrow L : L_f : chaleur latente de fusion.

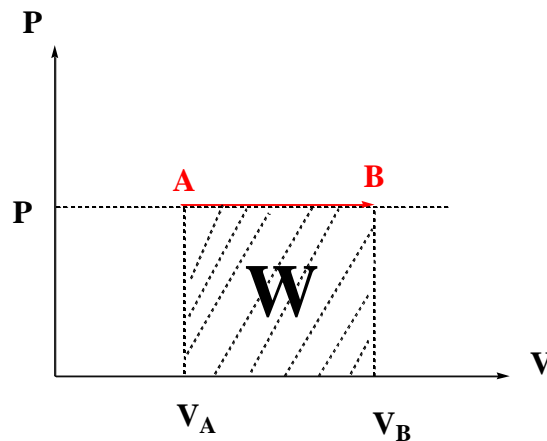
iv. *Transformation d'un système :*

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2.

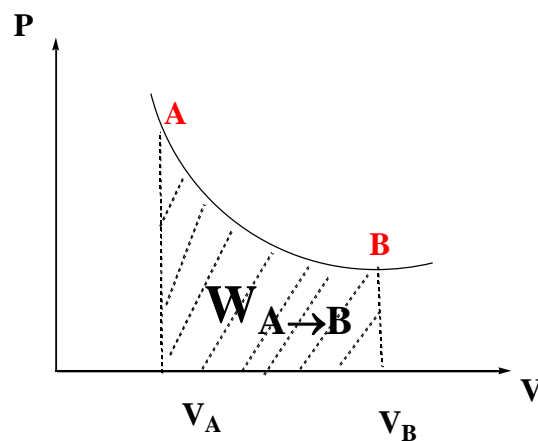
*Transformation isochore : c'est une transformation au cours de laquelle le volume reste constant tout au long du chemin suivi ; $V=Cte \Rightarrow \Delta V=0$ (voir la figure suivante).



*Transformation isobare : c'est une transformation au cours de laquelle la pression reste constante tout au long du chemin suivi ; $P=Cte \Rightarrow \Delta P=0$ (voir la figure suivante).

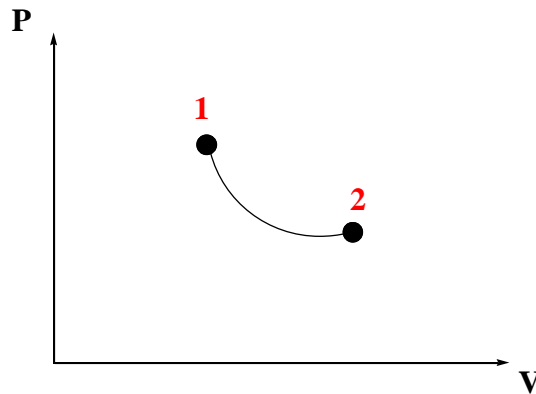


*Transformation isotherme : c'est une transformation au cours de laquelle la température finale est égale à la température initiale tout au long du chemin suivi ; $T=Cte \Rightarrow \Delta T=0$.

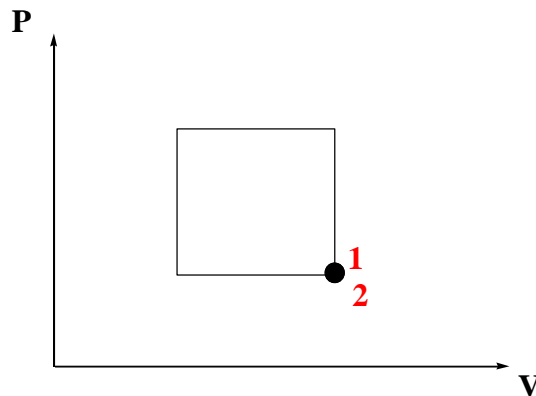


*Transformation adiabatique : c'est une transformation au cours de laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ; $Q=0$.

*Transformation ouverte : c'est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (**voir la figure suivante**).



*Transformation fermée : c'est une transformation dans laquelle l'état final du système est identique à l'état initial conduisant à la formation d'un cycle thermodynamique (**voir la figure suivante**).



*Transformation monobare/monotherme :

-Une transformation est dite *monotherme* si la température du milieu extérieur reste constante et uniforme tout au long de la transformation.

-Une transformation est dite *monobare* si la pression que le milieu extérieur exerce sur le système reste constante et uniforme tout-au-long de la transformation.

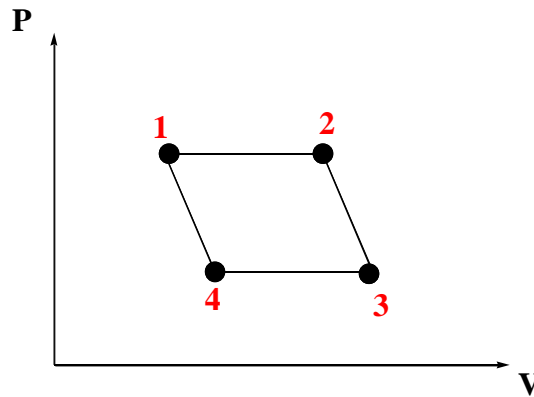
Transformation infinitésimale : Une transformation est infinitésimale lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches.

Transformation quasistatique : Une transformation est quasistatique ou infiniment lente si elle amène le système de l'état initial à l'état final par une succession d'équilibres très proches.

b) **Comportement des gaz à basses pressions :**

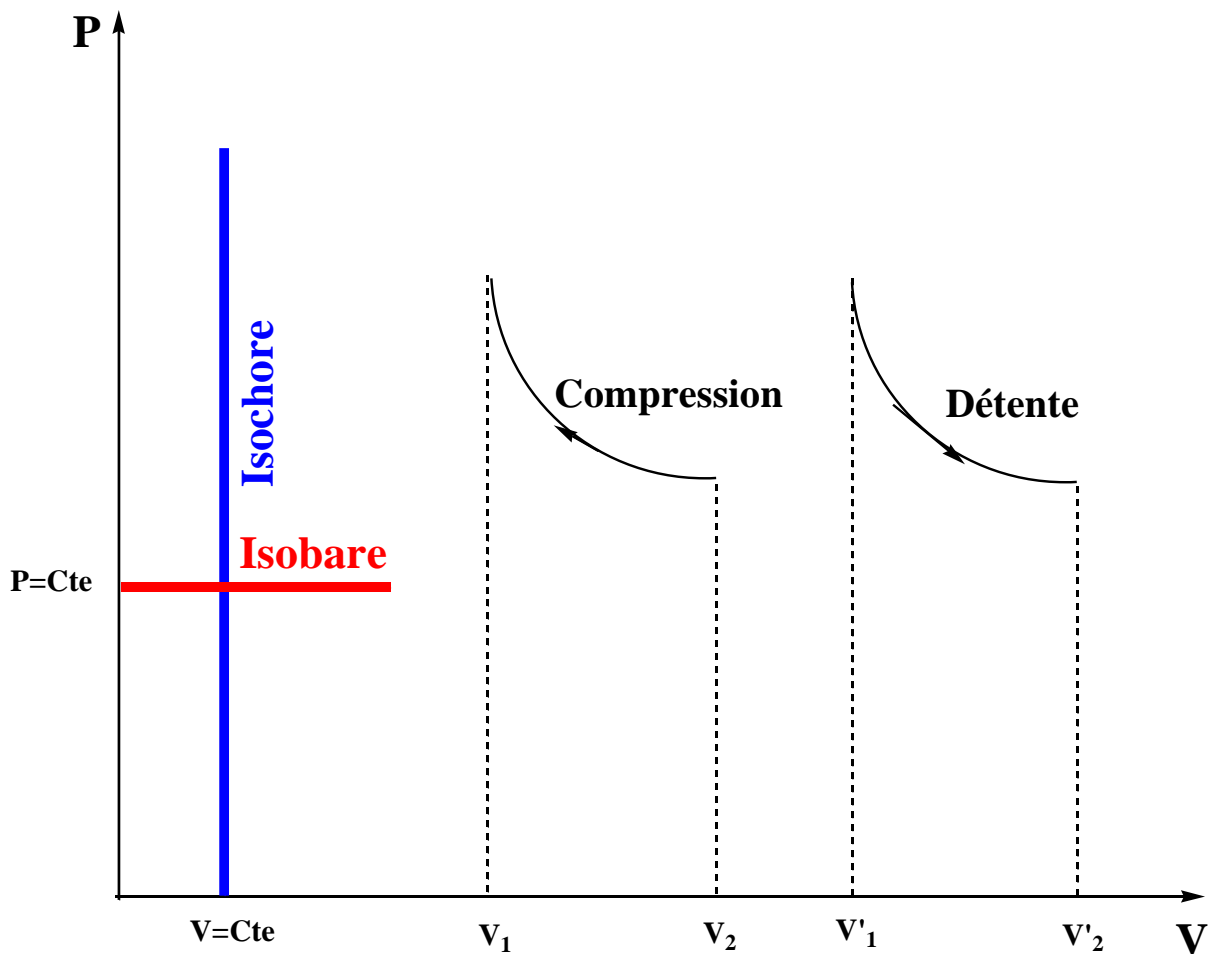
i. *Définition d'un cycle thermodynamique :*

C'est une suite de transformations ouvertes où le système subit une série de transformations qui l'amène à son état initial (**voir la figure suivante**).



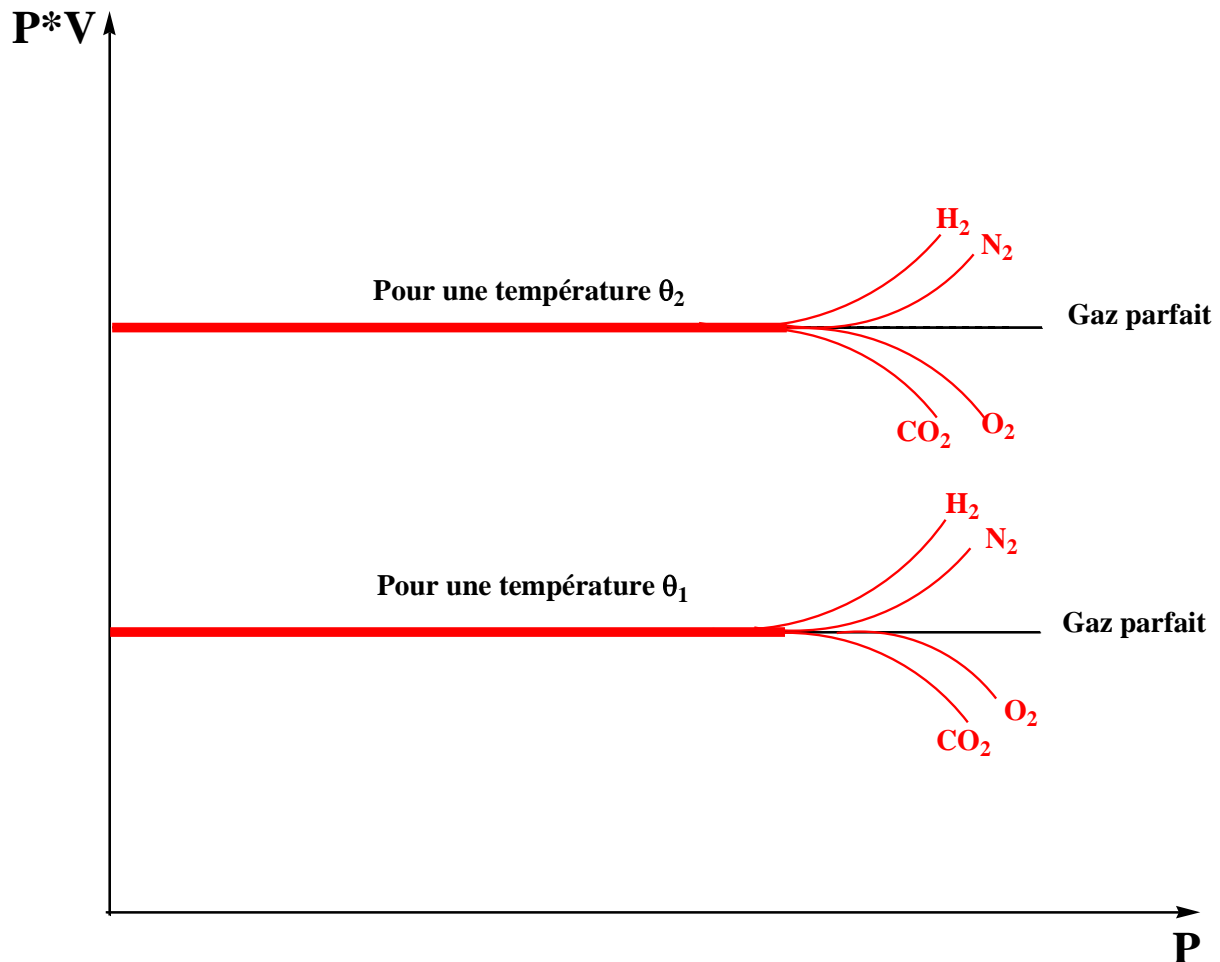
ii. *Diagramme de Clapeyron : $P=f(V)$*

Les transformations isotherme, isobare et isochore peuvent être représentées sur le diagramme de CLAPEYRON (**voir la figure suivante**).



iii. Diagramme d'Amagat : $P*V=f(P)$

Le diagramme d'Amagat est la représentation du produit ($P*V$) en fonction de P pour une quantité de gaz donnée. Les isothermes possèdent l'allure suivante dans le diagramme d'Amagat (**voir la figure suivante**).



D'après ce diagramme on constate que les quatre gaz choisis se comportent comme un gaz parfait ; par contre avec l'augmentation de la pression chaque gaz se comporte différemment suivant sa nature. Alors que le gaz parfait possède une droite qui confirme l'équation des gaz parfait ($PV=nRT$). Par ailleurs, l'augmentation de la température de l'expérience à θ_2 (avec $\theta_2 > \theta_1$) ne change pas les conclusions faites lors de la température θ_1 .

On conclut qu'à basses pressions les gaz tendent à être parfait !

c) **Modèle du gaz parfait :**i. *Notion de pression :*

La pression absolue d'un gaz est le résultat des chocs des atomes ou molécules sur les parois de l'enceinte. La force agissante sur l'unité de surface de l'enceinte est appelée : **pression**, telle que :

$$P = \frac{F}{S}; \quad 1Pa = 1 N.m^{-2}, 1 bar = 10^5 Pa$$

1 atm=1,013 bar ; 1 atm=760 mmHg=760 Torr (Torr : Torricelli qui inventa le baromètre).

ii. Définition :

Un gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interactions entre les molécules (molécules éloignées),
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles,
- Les chocs entre les molécules ou entre les parois du récipient sont parfaitement élastiques,
- Un gaz parfait est décrit par la relation suivante : **$PV = nRT$**

P : la pression du gaz,

V : Le volume du gaz,

n : nombre de moles du gaz,

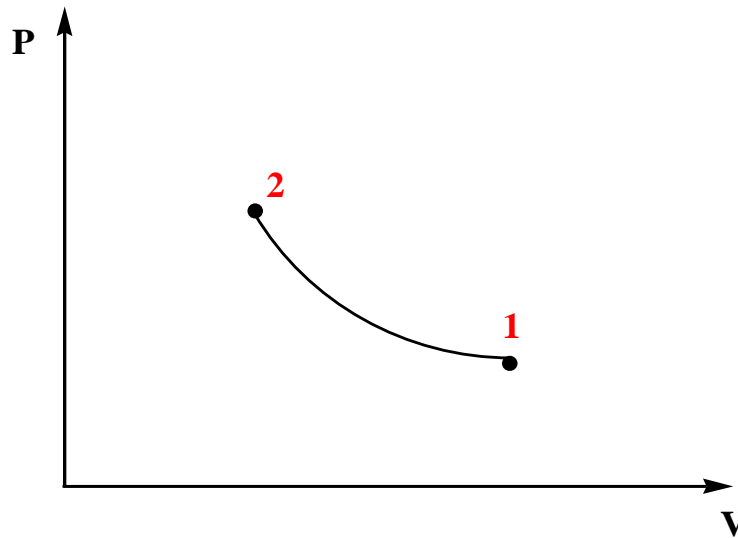
T : la température en Kelvin,

R : la constante des gaz parfait,

iii. Loi de Boyle Mariote :

A température (T) constante ; la pression (P) et le volume (V) sont inversement proportionnels (**voir la figure suivante**):

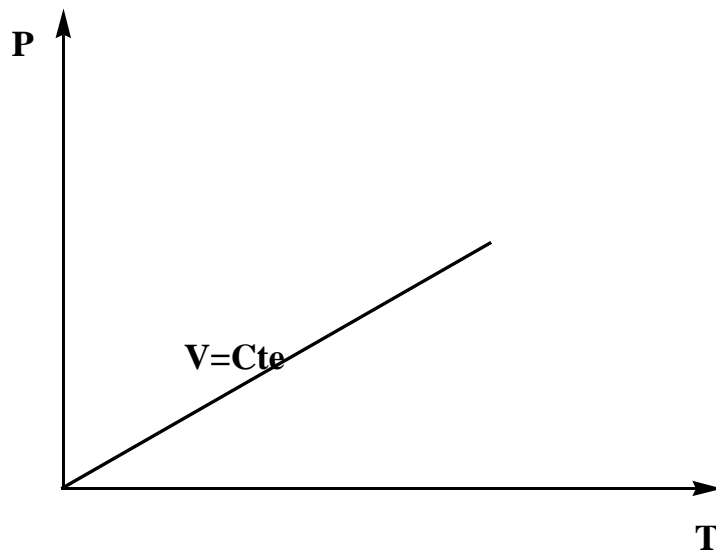
$$P = A \cdot \frac{1}{V} \quad A: \text{Constante}$$

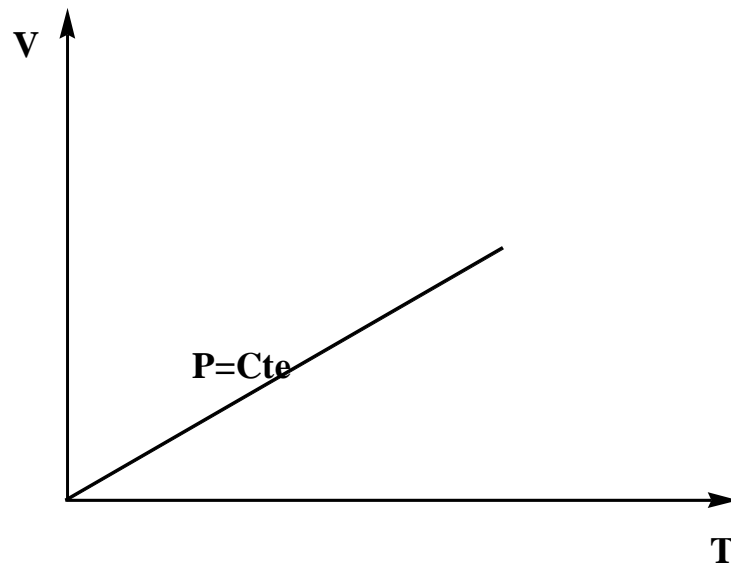


iv. Loi de Gay-Lussac ($\frac{V}{T} = \text{Cte}$) et Charles ($\frac{P}{T} = \text{Cte}$):

-A volume constant ($V=\text{Cte}$) ; la pression d'un gaz est proportionnelle à la température,

-A pression constante ($P=\text{Cte}$) ; le volume d'un gaz est proportionnel à la température.





v. *Mélange de gaz parfait :*

Un mélange de gaz parfait (n_i, M_i) satisfait à la loi des gaz parfaits :

$$P_t V = n_t RT$$

Avec :

P_t : pression totale,

n_t : nombre de mole total,

On définit pour chaque gaz « i » une pression partielle « P_i » par rapport à la pression totale P_t du mélange.

Soit :

$$P_t = \sum_{i=1}^n P_i \quad \text{Loi de Dalton}$$

La pression partielle P_i est la pression exercée par le gaz « i » comme s'il était seul dans le volume V :

$$P_i V = n_i RT$$

Ou

n_i : nombre de moles du gaz « i ».

$$\begin{aligned} P_t &= P_A + P_B + P_C \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \text{etc} \\ &= \frac{RT(n_A + n_B + n_C + \text{etc})}{V} \end{aligned}$$

Avec :

$$\frac{P_A}{P_t} = \frac{\frac{n_A RT}{V}}{\frac{n_A + n_B + n_C}{V}} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \text{etc}} = \frac{n_A}{n_t}$$

On pose :

$$\frac{n_A}{n_t} = X_A \quad (\text{Fraction molaire du gaz A})$$

On aura :

$$\frac{P_A}{P_t} = X_A$$

D'où : $P_A = X_A \cdot P_t$

Et de même : $P_B = X_B \cdot P_t$; $P_C = X_C \cdot P_t$

Exercices d'application:

1. Donner la valeur de la constante des gaz parfaits en l.atm.mol⁻¹. K⁻¹, L.mmHg.mol⁻¹.K⁻¹, cal.mol⁻¹.K⁻¹ et J.mol⁻¹.K⁻¹.

-Calculer le volume occupé par une mole d'un gaz parfait à 0°C et sous une pression de 1 atmosphère.

-Donner les expressions des lois suivantes :

- i. Loi de Boyle-Mariotte,
- ii. Loi de Charles,
- iii. Loi de Gay-Lussac.

2. Un ballon à gaz de 0.5 L se trouvant à une température de l'ordre de 0°C et contenant un mélange de gaz : H₂, He, O₂, N₂ avec les quantités suivantes : 0,9, 0,5, 0,03 et 0,05 mol, respectivement.

- Calculer la fraction molaire de chaque gaz dans le mélange,

- Calculer la pression totale ainsi que la pression partielle de chaque composant.

3. L'analyse de la composition de l'air au niveau de la mer montre qu'il est constitué de 75,5% de N₂, 23,2% de O₂ et 1,3% de Ar. Calculer la pression partielle de chaque gaz à la pression atmosphérique.

On donne les masses molaires atomique (g/mol) :M(O)=16, M(N)=14, et M(Ar)=39,95.

Solution :

1. On utilise l'équation des gaz parfaits pour définir les unités de la constante des gaz parfaits :

$$PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 * 22,4}{1 * 273,15} = \mathbf{0,082 \text{ atm. L. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 * 1,013 * 10^5 * 22,4 * 10^{-3}}{1 * 273,15} = \mathbf{8,31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{750 * 22,4}{1 * 273,15} = \mathbf{0,615 \text{ mmHg. L. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

i. Loi de Boyle-Mariotte : A une composition et une température constantes, le produit $PV=Cte$. Donc si un gaz subit une transition de l'état 1 décrit par (P_1, V_1) à un état 2 caractérisé par les variables (P_2, V_2) ; on aura : $P_1V_1 = P_2V_2$.

ii. Loi de Gay-Lussac : A une composition et une pression constantes, le rapport $V/T=Cte$. Donc si un gaz subit une transition de l'état 1 décrit par (T_1, V_1) à un état 2 caractérisé par les variables (T_2, V_2) ; on aura : $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

iii. Loi de Gay-Lussac : A une composition et un volume constants, le rapport $P/T=Cte$. Donc si un gaz subit une transition de l'état 1 décrit par (P_1, T_1) à un état 2 caractérisé par les variables (P_2, T_2) ; on aura : $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$.

2. La fraction molaire pour chaque gaz qui se trouvant dans le ballon à gaz :

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad \text{et} \quad n_T = \sum_i n_i$$

$$n_T = 0,9 + 0,5 + 0,03 + 0,05 = \mathbf{1,48 \text{ mol}}$$

$$X_{H_2} = \frac{0,9}{1,48} = 0,6081$$

$$X_{He} = \frac{0,5}{1,48} = 0,3378$$

$$X_{O_2} = \frac{0,03}{1,48} = 0,0202$$

$$X_{N_2} = \frac{0,05}{1,48} = 0,0337$$

$$X_T = \sum_i X_i = 0,6081 + 0,3378 + 0,0202 + 0,0337 = \mathbf{0,9998 \approx 1}$$

-La pression totale du mélange : $P_T = \frac{n_T * R * T}{V_T} = \frac{1,48 * 0,082 * 273,15}{0,5} = \mathbf{66,2989 \text{ atm}}$

3. Pour calculer la pression partielle de chaque gaz on applique la relation suivante :

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

$$P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_T = 0,6081 * 66,2989 = \mathbf{40,3163 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{He}} = X_{\text{He}} \cdot P_T = 0,3378 \cdot 66,2989 = \mathbf{22,3957 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{O}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_T = 0,0202 \cdot 66,2989 = \mathbf{1,3392 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_T = 0,0337 \cdot 66,2989 = \mathbf{2,2342 \text{ atm}}$$

2. A pression atmosphérique ($P_T=1 \text{ atm}$), la composition de 100 g d'air (N_2 , O_2 et Ar) est donc : $m_{\text{N}_2}=75,5\text{g}$, $M_{\text{O}_2}=23,2 \text{ g}$ et $m_{\text{Ar}}=1,3 \text{ g}$.

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{75,5}{28} = \mathbf{2,6964 \text{ mol}} \Rightarrow X_{\text{N}_2} = \frac{2,6964}{3,4539} = \mathbf{0,7806}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{23,2}{32} = \mathbf{0,7250 \text{ mol}} \Rightarrow X_{\text{O}_2} = \frac{0,725}{3,4539} = \mathbf{0,2099}$$

$$n_{\text{Ar}} = \frac{m_{\text{Ar}}}{M_{\text{Ar}}} = \frac{1,3}{39,91} = \mathbf{0,0325 \text{ mol}} \Rightarrow X_{\text{Ar}} = \frac{0,0325}{3,4539} = \mathbf{0,0094}$$

$$n_T = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} = 2,6964 + 0,7250 + 0,0325 = \mathbf{3,4539 \text{ mol}}$$

vi. *Gaz réels :*

-Un gaz réel est un gaz qui se trouve dans les conditions qui ne sont pas satisfaisantes pour décrire un gaz parfait,

-Dans ce modèle, ni les interactions entre les molécules ni le volume occupé par celle-ci n'est négligeable.

-Dans ce cas, on fait intervenir certains termes correctifs de l'équation des gaz parfait,

-Les équations de Vander Waals (Eq. 1) et celle de Berthelot (Eq. 2) sont parmi les équations qui prévoient le comportement des gaz réels,

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{Equation 1}$$

$$\left(P + \frac{a'}{TV^2} \right) (V - b') = RT \quad \text{Equation 2}$$

On notera que : a, b, a' et b' sont des constantes caractéristiques du gaz considéré.

2. *Echanges d'énergie :*

a) *Chaleur et énergie :*

i. *Notion de température :*

-La température est liée à la sensation du chaud et du froid, elle traduit le degré d'agitation des molécules.

Elle est définie comme étant la mesure de l'énergie moyenne des particules de la matière. La température est reliée au mouvement des particules ; plus la vitesse des particules est grande, plus la température de la matière est élevée.

Il existe trois échelles de températures qui sont reconnues mondialement, dont le degré Kelvin, le degré Celsius et le degré Fahrenheit.

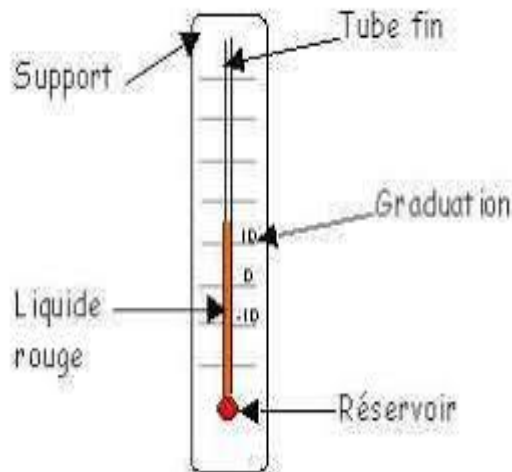
***Le degré Celsius** : c'est une échelle de température utilisée dans la vie quotidienne. Elle tient son nom du scientifique *Anders Celsius* qui inventa son échelle en se basant sur le point de congélation de l'eau pure qui est de 0 degré Celsius et le point d'ébullition qui est de 100 degrés Celsius.

***Le degré Kelvin** : c'est une échelle scientifique qui a été inventée par *Lord Kelvin* et qui a voulu attribuer une valeur de zéro à la température la plus basse. Le zéro Kelvin correspond à $-273,15^{\circ}\text{C}$.

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

***Le degré Fahrenheit** : C'est une échelle qui a été inventée par le physicien allemand *Gabriel Fahrenheit*. L'unité de mesure de la température est $^{\circ}\text{F}$; elle est basée sur le point de congélation de l'eau et vaut 32°F , et son point d'ébullition 212°F .

-L'instrument de mesure de la température est *le thermomètre à mercure*. Il se compose généralement d'un support. D'une tige en verre épais percée d'un tube capillaire contenant un liquide (mercure ou alcool) liée à un réservoir et de graduations équidistantes (**voir la figure suivante**).



Il existe plusieurs types de thermomètres ; on cite par exemple :

- ⊙ Les thermomètres à dilatation (mercure, alcool : liquide rouge dans la figure précédente),
- ⊙ Les thermomètres à vapeur saturante (le thermomètre à pression de vapeur saturante d'hélium permet d'atteindre des températures de l'ordre de -272°C (c.à.d. 1°K),

- ⊙ Les thermomètres électromagnétiques : exemples (les thermomètres électriques, les thermomètres à magnétisme, les thermomètres à radiation).

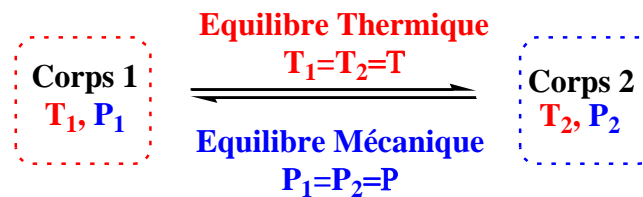
ii. *Equilibre thermique :*

-Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les paramètres qui le définissent sont constants.

-Exemples d'équilibres :

- ⊙ **Equilibre thermique :** Un équilibre thermique est établi lorsque deux corps ayant des températures différentes sont mis en contact, ils échangent de l'énergie thermique. Lorsque leur température respective devient égale, ils se trouvent en équilibre thermique.

- ⊙ **Equilibre mécanique :** un équilibre mécanique est établi lorsque deux corps ayant des pressions différentes finissent par avoir la même pression finale (ou pression d'équilibre) $P=Cte$,



- ⊙ **Equilibre chimique :** composition constante,

- ⊙ **Equilibre électrique :** potentiel constant.

-Le passage d'un état d'équilibre à un autre est un déplacement d'équilibre.

iii. **Principe « Zéro » de la thermodynamique :**

« Deux corps (systèmes) en équilibre thermique avec un troisième corps ; sont en équilibre thermique entre eux ».

iv. **Notion de chaleur ou de quantité de chaleur :**

-La chaleur est une fonction spéciale de l'énergie,

-C'est une énergie exprimée en Joules [J] ou en [kcal],

-A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (chocs entre les molécules en mouvement),

-Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide,

-La chaleur n'est pas fonction d'état.

-Donc la chaleur reçue par un système peut provoquer une variation de sa température.

On remarque dans ce cas une relation proportionnelle entre la chaleur reçue et la variation de la température.

$$\delta Q = C \cdot dT$$

Avec ;

C : la capacité calorifique du système [$J.K^{-1}$] ; elle dépend de la masse (ou quantité) du système. La capacité calorifique molaire est définie par « $C=nC_m$ ».

v. **Chaleur spécifique ; capacité calorifique molaire :**

-La capacité calorifique d'un système est la quantité de chaleur nécessaire pour accroître de $1^\circ C$ la température du système entier.

-La capacité calorifique d'un gramme de corps pur s'appelle « capacité calorifique molaire ».

-Les différents types de capacité thermique :

*Capacité calorifique thermique massique ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$) : $C= m \cdot c$.

*Capacité calorifique thermique molaire ou massique isobare « C_p » : $C_p=m \cdot c_p$ et $C_p=n \cdot C_{m,p}$

*Capacité calorifique thermique molaire ou massique isochore « C_v » : $C_v=m \cdot c_v$ et $C_v=n \cdot C_{m,v}$.

*Différentes expressions de la chaleur pour les systèmes $f(P,V,T)=0$:

-Le choix du couple (V,T) aboutit à la capacité calorifique thermique à volume constant :

$$Q = mc_v \Delta T$$

$$Q = nC_v \Delta T$$

Le choix du couple (P,T) aboutit à la capacité calorifique thermique à pression constante :

$$Q = mc_p \Delta T$$

$$Q = nC_p \Delta T$$

Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits :

⊙ Gaz parfait monoatomique (He, Ne, Ar, Xe,...):

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3} = 1,66$$

⊙ Gaz parfait diatomique (H_2, O_2, N_2, CO, \dots):

$$C_v = \frac{5}{2}R$$

$$C_p = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{7}{5} = 1,4$$

- ⊙ Gaz parfait polyatomique :

$$C_v(C_4H_{10}O) = 15,4R$$

- ⊙ La relation de Mayer relie entre elles les capacités calorifiques molaires à pression constante C_p et à volume constant C_v :

$$C_p - C_v = R$$

vi. *Calorimétrie :*

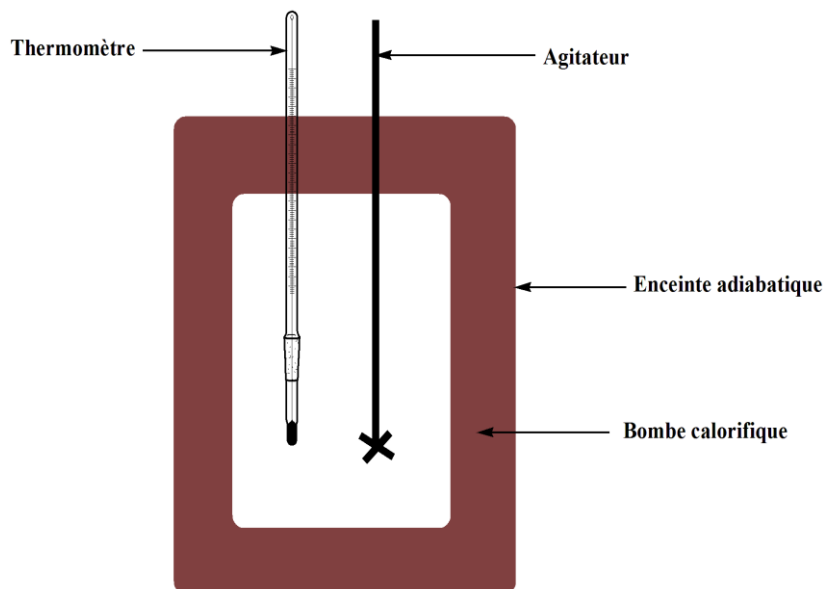
La calorimétrie mesure les transferts thermiques, elle s'effectue dans des enceintes appelées calorimètres en se basant sur le principe d'égalité des échanges de chaleur.

Lorsque deux corps n'échangent que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à celle perdue par l'autre (en valeur absolue).

$$\sum_i Q_i = 0 \quad \text{Loi de conservation d'énergie}$$

**Calorimètre :*

La mesure sera toujours supposée faite dans un calorimètre adiabatique (sans échange de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur) comme il est montré dans la figure suivante.



**Différents types de calorimètre :*

- ⊙ Le calorimètre de Berthelot,
- ⊙ Le calorimètre de BUNSEN,
- ⊙ Le microcalorimètre.

*La valeur en eau ou masse en eau du calorimètre « μ » :

La valeur en eau d'un calorimètre correspond à la masse d'eau ayant la même capacité calorifique que le calorimètre vide.

$$K = \mu \cdot C_{\text{eau}} \quad \mu(\text{g})$$

Soit ;

K : la capacité calorifique du calorimètre,

C_{eau} : la capacité ou chaleur massique d'eau ;

$$4,185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

*Chaleur latente de changement d'état physique (L_f, L_v, L_s, \dots) :

On peut par calorimétrie déterminer la chaleur latente de changement d'état L.

Exemple : On introduit un morceau de glace de masse m, de capacité C_1 à la température $t_1 < 0$ (en °C) dans un calorimètre contenant une masse m_2 d'eau liquide de capacité C_2 et à la température $t_2 > 0$. La température finale d'équilibre est $t_{\text{eq}} > 0$. Quelles sont les chaleurs mises en jeu dans le calorimètre ?

La chaleur pour élever la température de la glace de t_1 à 0°C : $Q_{g,s} = m_g \cdot C_g(0 - t_1)$

La chaleur de fusion de la glace à 0°C : $Q_f = m_g \cdot L_f$

La chaleur pour élever la température de l'eau provenant de la fusion de la glace de 0°C à t_{eq} (°C) : $Q_{g,l} = m_g \cdot C_l(t_{\text{eq}} - 0)$

La chaleur perdue par l'eau à t_2 (°C) : $Q_{\text{eau}} = m_2 \cdot C_l(\text{eq} - t_2)$

La chaleur du calorimètre : $Q_{\text{cal}} = K_{\text{cal}}(t_{\text{eq}} - t_2)$

$$\text{Si : } \sum_i Q_i = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{g,s} + Q_f + Q_{g,l} + Q_{\text{eau}} + Q_{\text{cal}} = 0$$

Exemples :

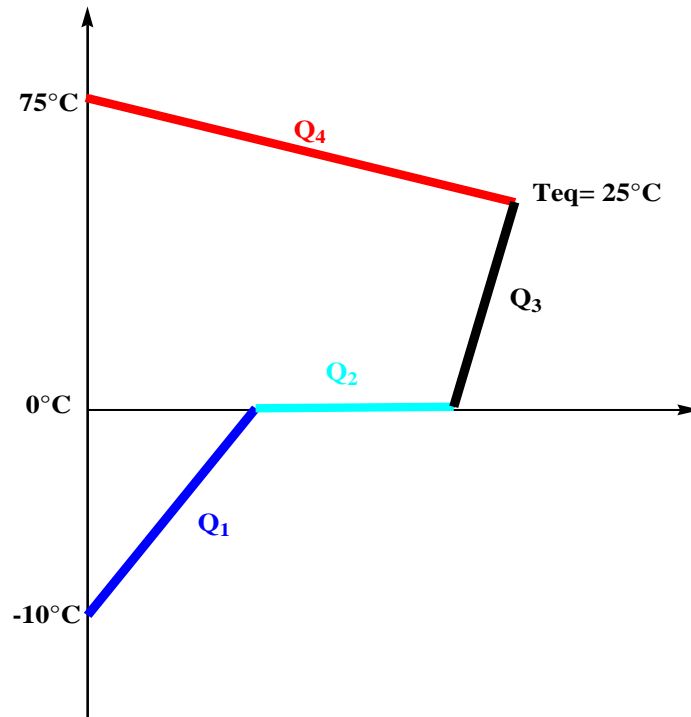
100 g de glace (-10°C) sont introduites dans un calorimètre contenant 100 g d'eau tiède à 75°C , la température d'équilibre atteinte après 15 min d'agitation est de 25°C .

1. Calculer la quantité de chaleur dégagée par chaque corps,
2. Déterminer la valeur en eau du calorimètre.

On donne : $c_{p(\text{eau})} = 4185 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $c_{p(\text{glace})} = 2100 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $L_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Solution :

1. On a trois systèmes : le calorimètre, la glace et l'eau tiède, donc trois chaleurs mises en jeu :



-La glace subie une variation de l'état qui accompagne l'élévation de la température, elle gagne une quantité de chaleur :

$$Q_{glace} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_1 = m_g c_{p,g} (T_{fusion} - T_g) = 100 * 10^{-3} * 2100 * (273,15 - 263,15) = \mathbf{2,1 \text{ kJ}}$$

$$Q_2 = m_g L_f = 100 * 10^{-3} * 334 = \mathbf{33,4 \text{ kJ}}$$

$$Q_3 = m_g c_{p,l} (T_{eq} - 0) = 100 * 10^{-3} * 4185 * (298,15 - 273,15) = \mathbf{10,46 \text{ kJ}}$$

$$Q_{glace} = \sum_i Q_i = 2,1 + 33,4 + 10,46 = \mathbf{45,96 \text{ kJ}}$$

$Q_{glace} > 0 \Rightarrow$ La glace reçoit la chaleur

-La quantité de chaleur cédée par l'eau tiède est :

$$Q_4 = m_l c_{p,l} (T_{eq} - T_{eau}) = 100 * 10^{-3} * 4185 * (298,15 - 348,15) = \mathbf{-20,92 \text{ kJ}}$$

$Q_4 = Q_{eau \text{ tiède}} < 0 \Rightarrow$ L'eau tiède cède une quantité d'énergie sous forme de chaleur.

$$Q_5 = Q_{calorimètre} = K * (T_{eq} - T_{eau}) = K * (298,15 - 348,15)$$

2. La valeur en eau du calorimètre :

Sachant que le système est adiabatique (calorimètre) $\Rightarrow \sum Q_i = 0$ et $K = C_p * \mu$; il vient que :

$$\sum Q_i = Q_{glace} + Q_{eau \text{ tiède}} + Q_{calorimètre} = 0$$

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 0$$

$$\Rightarrow m_g c_{p,g}(0 - T_g) + m_g L_f + m_g c_{p,l}(T_{eq} - 0) + m_l c_{p,l}(T_{eq} - T_{eau}) + K * (T_{eq} - T_{eau}) = 0$$

$$\Rightarrow K = \frac{(-m_g c_{p,g}(-T_g) - m_g L_f - m_g c_{p,l} T_{eq} - m_l c_{p,l}(T_{eq} - T_{eau}))}{(T_{eq} - T_{eau})}$$

$$\Rightarrow K = \frac{m_g c_{p,g} T_g - m_g L_f - m_g c_{p,l} T_{eq} - m_l c_{p,l}(T_{eq} - T_{eau})}{(T_{eq} - T_{eau})}$$

$$\Rightarrow K = \frac{m_g (c_{p,g} T_g - L_f - c_{p,l} T_{eq})}{(T_{eq} - T_{eau})} - m_l c_{p,l}$$

$$\Rightarrow K = \frac{100 * 10^{-3} * [2100 * (-15) * 10^{-3} - 334 - 25 * 4185 * 10^{-3}]}{(25 - 75)} - 100 * 10^{-3} * 4185 * 10^{-3}$$

$$\Rightarrow K = 0,5217 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Sachant que $K = C_p * \mu$; on trouve que

$$\mu = \frac{K}{C_p} = \frac{0,5217}{4,185}$$

$$\mu = 0,124 \text{ Kg}$$

b) Le travail :

C'est une énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force.

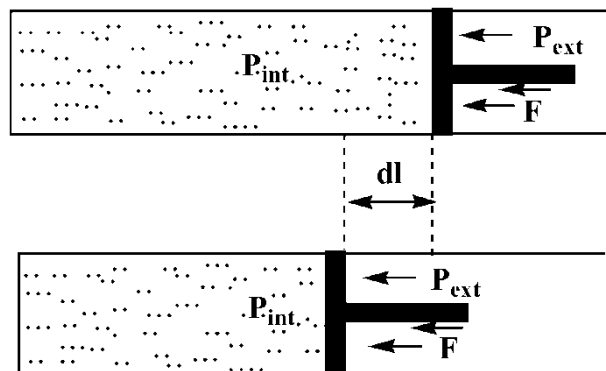
i. Définition :

-Le travail est une forme d'énergie (énergie mécanique), elle est exprimée en [J] ou [kcal].

-A l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement du piston qui impose une certaine direction aux atomes).

-Ce n'est pas une fonction d'état : ce n'est qu'une quantité physique échangée par le système lors du passage de l'état 1 à l'état 2.

Travail = Force*Distance



Le piston de surface « S » qui se déplace sur une distance dl sous l'action de F (Force=pression*distance).

$$|\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{ext} \cdot S \cdot dl| = |P_{ext} dV| \dots \text{Travail échangé}$$

-Si le volume diminue \Rightarrow Compression $\Rightarrow dV < 0 \Rightarrow$ Le système gagne ou reçoit de l'énergie mécanique : $W \uparrow \Rightarrow \delta W > 0 \Rightarrow \delta W = -P_{ext} \cdot dV$.

-Si le volume augmente \Rightarrow détente ou dilatation $\Rightarrow dV > 0 \Rightarrow$ Le système perd ou cède de l'énergie mécanique : $W \downarrow \Rightarrow \delta W < 0 \Rightarrow \delta W = -P_{ext} \cdot dV$.

ii. Travail lors d'une transformation réversible (transformation au cours de laquelle tous les états intermédiaires sont définis) :

Exemple : Détente réversible isotherme d'un gaz idéal (T=cte),

$$\underline{\text{Etat 1}} : P_1 ; V_1 ; T_1 \quad \rightarrow \quad \underline{\text{Etat 2}} : P_2 ; V_2 ; T_2$$

Détente : $P_1 > P_2$ et $V_2 > V_1$

$$\delta W_{rév} = -P \cdot dV$$

$$\begin{aligned} W_{rév 1 \rightarrow 2} &= - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \cdot \frac{dV}{V} \\ &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

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

iii. Travail lors d'une transformation irréversible (transformation spontanée) :

Exemple : Détente irréversible isotherme d'un gaz idéal (T=cte). Variation brutale de P ; $P_2 < P_1$; dès l'instant initiale la pression extérieure est égale à P_2 et pendant la transformation, le gaz travaille contre cette pression.

$$\underline{\text{Etat 1}} : P_1 ; V_1 ; T_1 \quad \rightarrow \quad \underline{\text{Etat 2}} : P_2 ; V_2 ; T_1$$

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$

$$\delta W_{irr 1 \rightarrow 2} = -P \cdot dV$$

$$\delta W_{irr 1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV \quad (P_2 = \text{Cte})$$

$$\delta W_{irr 1 \rightarrow 2} = -P_2 \cdot [V_2 - V_1]$$

La valeur absolue du travail fourni par un système au milieu extérieur est supérieure dans une transformation réversible à celui fourni lors d'une transformation irréversible. Ceci peut être expliqué par le fait que chaque transformation réelle (ne demande pas l'intervention du milieu extérieur) est une transformation irréversible et ne demande pas le retour vers l'état initial. En revanche, lors de la transformation on a besoin de plus de travail pour regagner l'état principal. De plus, ce type de transformation n'est pas réel et demande toujours l'intervention du milieu extérieur.

$$|W_{rev}| > |W_{irr}|$$

iv. Transformation isobare (P=Cte) :

$$W_{1 \rightarrow 2} = P \int dV = -P \cdot [V_1 - V_2]$$

vi. Transformation isochore (V=Cte) :

$$dV=0 \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = 0$$

Valeurs numériques de quelques grandeurs dans différentes unités :

Grandeur	Système International (S.I)	CGS et hors système
Longueur	1 m	100 cm=39,3701 in
Masse	1 Kg	100 g
Force	1 N=1 Kg.m.s ⁻²	10 ⁵ dyn
Pression	1 Pa=1 N.m ⁻²	10 dyn.cm ⁻² =9,86923.10 ⁻⁶ atm =1.10 ⁻⁵ bar=7,50061.10 ⁻³ torr (mmHg)
Nombre d'Avogadro (N)	6,022045.10 ²³ mole ⁻¹	6,022045.10 ²³ mole ⁻¹
Constante universelle des gaz parfaits(R)	8,31441 J.mole ⁻¹ .K ⁻¹	8,31441.10 ⁷ erg.mole ⁻¹ .K ⁻¹ = 1,987717 cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹ = 82,0556 cm ³ .atm.mole ⁻¹ .K ⁻¹

Exercices d'applications :

Exercice 1.

Le bloc moteur qui est la pièce maîtresse d'un moteur est soit en aluminium, soit en fonte spéciale. Dans les deux cas, ce bloc a besoin d'être refroidi à l'aide d'un liquide de refroidissement.

- 1) On considère un morceau d'aluminium de masse $m_1 = 1 \text{ kg}$ à une température $T_1 = 400 \text{ °C}$. Il est plongé dans une enceinte calorifugée, de capacité thermique négligeable, contenant une masse $m_2 = 1 \text{ kg}$ d'eau à une température $T_2 = 20 \text{ °C}$. Quelle est la température d'équilibre T_{eq} de cet ensemble ?
- 2) Quelle serait cette température (T'_{eq}) si à la place de l'aluminium on utilisait une masse $m_3 = 1 \text{ kg}$ de fonte à la même température T_1 ?
- 3) D'un point de vue purement thermodynamique, lequel de ces deux matériaux (aluminium ou fonte) est le plus indiqué pour la fabrication de ce bloc moteur ? Justifier.

Données: $c_{p, \text{Aluminium}} = 897 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $c_{p, \text{Fonte}} = 544 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $c_{p, \text{Eau}} = 4185 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution :

1. Enceinte calorifique : il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur $\Rightarrow \sum Q_i = 0$

$$Q_{reçue \text{ par } H_2O} + Q_{fournie \text{ par } Al} = 0$$

$$Q_{fournie \text{ par } Al} = m_1 c_{Al} (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_{reçue \text{ par } H_2O} = m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)$$

$$T_{eq} = \frac{(m_1 c_{Al} T_1 + m_2 c_{eau} T_2)}{(m_1 c_{Al} + m_2 c_{eau})}$$

$$\mathbf{T_{eq} = 87,07^\circ\text{C}}$$

- 2.

$$T_{eq} = \frac{(m_3 c_{fonte} \theta_1 + m_2 c_{eau} \theta_2)}{(m_3 c_{fonte} + m_2 c_{eau})}$$

$$\mathbf{T_{eq} = 63,71^\circ\text{C}}$$

3. La fonte conviendrait mieux que l'aluminium car pour une même quantité d'eau utilisée, le bloc moteur en fonte se refroidit mieux que celui en aluminium de même masse ($T'_{eq} < T_{eq}$), ce qui lui permet de mieux résister aux phénomènes de réchauffement.

Exercice 2.

On mélange 150 mL d'eau à 328,8 K, 25 g de glace liquide à 273,15 K et 84 g de NaCl à 376,0 K. Calculer la température finale en considérant qu'il n'y a aucune perte de chaleur, même vers le calorimètre.

On donne : $L_{f,glace} = 6022 \text{ J.mol}^{-1}$, $c_{NaCl} = 49,7 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ et $c_{eau,liquide} = 75,2 \text{ J. mol}^{-1}.K^{-1}$, $c_{eau,glace} = 8,025 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$.

Solution :

-Le calorimètre contient trois systèmes : l'eau tiède, la glace et du NaCl. On désignera Q_1 , Q_2 et Q_3 les quantités de chaleurs de chacun des trois systèmes respectivement.

-L'utilisation du calorimètre signifie que le système en question est de type adiabatique $\Rightarrow \sum Q_i = 0$.

$$Q_1 = m_{eau}c_{eau}\Delta T \Rightarrow Q_1 = \frac{150}{18} * 75,2 * (T_{eq} - 328,8) = 626,66T_{eq} - 206048$$

$$Q_2 = m_{glace}c_{glace}\Delta T \Rightarrow Q_2 = \frac{25}{18} * 8,025 * 4,18 * (T_{eq} - 273,15) = 46,6T_{eq} - 12728,8$$

$$Q_3 = m_{NaCl}c_{NaCl}\Delta T \Rightarrow Q_3 = \frac{84}{18} * 8,025 * 4,18 * (T_{eq} - 273,15) = 156,5T_{eq} - 45206,3$$

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$\Rightarrow 626,66T_{eq} - 206048 + 46,6T_{eq} - 12728,8 + 156,5T_{eq} - 45206,3 + 67120,20 = 0$$

$$\Rightarrow T_{eq} = 318,14 \text{ K}$$

Exercice 3.

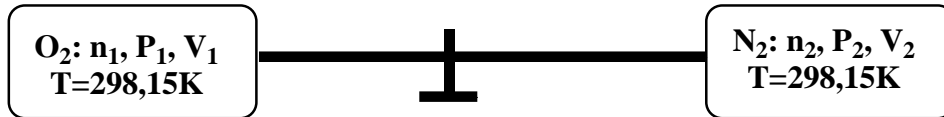
Deux cuves fermées contenant chacune O_2 et N_2 considérés comme gaz parfait, sont reliés par un tube de volume négligeable muni d'un robinet. La température reste constante pendant l'expérience égale à 25°C.

La pression P_1 et le volume V_1 (cuve 1) sont respectivement : 2 atm et 0,05 L

La pression P_2 et le volume V_2 (cuve 2) sont respectivement : 1 atm et 1 L

- i. Déterminer le nombre de moles de O_2 et N_2 dans chaque cuve.
- ii. On ouvre le robinet. Déduire le volume total V_t et la pression totale P_t du mélange gazeux.
- iii. Calculer les pressions partielles de chaque gaz dans le mélange.

Solution :



i. Le nombre de moles de chaque gaz dans chaque cuve :

$$\text{On a: } P_1 V_1 = n_1 R T \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T} = \frac{2 * 0,05}{0,082 * 298,15}$$

$$\Rightarrow n_1 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P_2 V_2 = n_2 R T \Rightarrow n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T} = \frac{1 * 1}{0,082 * 298,15}$$

$$\Rightarrow n_2 = 0,04 \text{ mol}$$

ii. Le volume total et la pression totale après l'ouverture du robinet :

$$V_t = V_1 + V_2 = 0,05 + 1$$

$$V_t = 1,05 \text{ L}$$

$$P_t V_t = n_t R T \Rightarrow P_t = \frac{n_t R T}{V_t}$$

$$n_t = n_1 + n_2 = 0,0041 + 0,04$$

$$\Rightarrow n_t = 0,0441 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{n_t R T}{V_t} = \frac{0,0441 * 0,082 * 298,15}{1,05}$$

$$\Rightarrow P_t = 1,026 \text{ atm}$$

iii. Calculer la pression partielle de chaque gaz :

Pour O₂ :

$$P_1 = X_1 \cdot P_t \quad \text{Avec } X_1 = \frac{n_1}{n_t} = \frac{0,0041}{0,0441} = 0,0929$$

$$P_1 = 1,026 * 0,0929$$

$$P_1 = 0,095 \text{ atm}$$

Pour N₂ :

$$P_2 = X_2 \cdot P_t \quad \text{Avec } X_2 = \frac{n_2}{n_t} = \frac{0,04}{0,0441} = 0,907$$

$$P_2 = 1,026 * 0,907$$

$$P_2 = 0,930 \text{ atm}$$

Exercice 4.

I. a. Une chambre à air d'automobile est gonflée sous la pression $P_1 = 2,0 \cdot 10^5$ Pa à la température $t_1 = 25$ °C. Après avoir roulé sur une autoroute, elle s'échauffe jusqu'à la température $t_2 = 55$ °C. En admettant que le volume de la chambre à air reste à peu près

constant, décrire la transformation thermodynamique et calculer la pression finale de l'air dans le pneu en admettant que l'air se comporte comme un gaz parfait.

b. La pression maximale du pneu est $6 \cdot 10^5$ Pa. A quelle température le pneu risque-t-il d'exploser ?

c. Au cours d'un arrêt, le conducteur vérifie la pression des pneus et la trouvant excessive, la ramène à $2,0 \cdot 10^5$ Pa sans que l'air ait eu le temps de refroidir. La température de l'air est alors de 55 °C. Décrire la transformation thermodynamique.

d. L'arrêt se prolongeant la température de l'air tombe à 25 °C. Décrire la transformation thermodynamique subie par l'air. Quelle est alors la pression du pneu ? Quel risque court le conducteur ?

II. On gonfle, à température constante, un pneu de volume $v=50$ L, au moyen d'air comprimé, considéré comme un gaz parfait, contenu dans réservoir R, de volume $V=100$ L ou la pression initiale est $P=16 \cdot 10^5$ Pa. La pression dans le pneu est initialement nulle et la pression finale y est $p=2,6 \cdot 10^5$ Pa.

a. Calculer la pression P' dans le réservoir à la fin du gonflage,

b. Combien peut-on gonfler de pneu ?

Solution :

a. L'air contenu dans la chambre passe de l'état initial défini par $(n, P_1, V$ et $t_1)$ à l'état final défini par $(n, P_2, V$ et $t_2)$. Il s'agit d'une transformation isochore ($V=Cte$) car le volume de la chambre reste à peu près constant. D'après l'équation des gaz parfaits on aura donc :

$$\frac{V}{nR} = \left(\frac{T_1}{P_1}\right) = \left(\frac{T_2}{P_2}\right)$$

$$P_2 = \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \cdot P_1$$

$$P_2 = \frac{55 + 273,15}{25 + 273,15} * 2,0 \cdot 10^5$$

$$P_2 = 2,2 \cdot 10^5 Pa$$

b. Pour que le pneu explose il faudrait que la pression atteigne $6 \cdot 10^5 Pa$. L'air contenu dans la chambre passerait de l'état initial (n, P_1, V, t_1) à l'état final (n, P_3, V, t_3) . D'après l'équation des gaz parfaits :

$$\frac{V}{nR} = \left(\frac{T_1}{P_1}\right) = \left(\frac{T_3}{P_3}\right)$$

$$T_3 = \left(\frac{P_3}{P_1}\right) \cdot T_1$$

$$T_3 = \frac{6 \cdot 10^5}{2,0 \cdot 10^5} (25 + 273,15) \approx 894K$$

$$T_3 = 621^\circ C.$$

c. La transformation de l'air restant dans la chambre est isotherme, il passe de l'état initial (n' , P' , V , $t'=55^\circ C$) à l'état final (n' , $P''=2,0 \cdot 10^5 Pa$, V , $t'=55^\circ C$).

(L'air qui s'échappe de la chambre voit son volume, sa pression et sa température se modifier. La quantité d'air concernée est $n-n'$).

d. L'air contenu dans la chambre passe de l'état initial (n' , $P''=2,0 \cdot 10^5 Pa$, V , $t'=55^\circ C$) à l'état final (n''' , V , $t'''=55^\circ C$). D'après l'équation des gaz parfaits :

$$\frac{V}{n'R} = \frac{T''}{P''} = \frac{T'''}{P'''}$$

$$P''' = \frac{T'''}{T''} * P''$$

$$P''' = \frac{25 + 273,15}{55 + 273,15} * 2,0 \cdot 10^5$$

$$P''' = 1,8 \cdot 10^5 Pa$$

Le conducteur risque la destruction de son pneu lorsqu'il roulera à nouveau : La sous-pression entraîne le pincement et l'échauffement des flancs et à terme leur déchirure.

II. a. L'air du réservoir (quantité de gaz N) se partage en deux parties inégales : celui qui y reste (quantité de gaz n) et celui utilisé pour gonfler le pneu (quantité de gaz n'). La conservation de matière s'écrit :

$$N = n + n'$$

L'air se comporte comme un gaz parfait donc, par trois fois, son équation d'état donne :

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P'V}{RT} + \frac{pv}{RT}$$

$$P = P' + \frac{v}{V} \cdot p$$

$$P' = P - \frac{v}{V} \cdot p$$

$$P' = 16 \cdot 10^5 - \frac{50}{100} \cdot 2,6 \cdot 10^5$$

$$P' = 14,7 \cdot 10^5 Pa$$

b. En réitérant le calcul précédent, après le gonflage de k pneus la pression dans le réservoir est :

$$P' = P - k \frac{v}{V} \cdot p$$

Cette valeur doit rester supérieure à p sinon la pression dans le pneu n'a plus la valeur requise :

$$P - k \frac{v}{V} \cdot p \geq p$$

$$k \leq \frac{P - p}{p} \cdot \frac{V}{v}$$

$$k \leq \frac{16 - 2,6}{2,6} \cdot \frac{100}{50}$$

$$\mathbf{k \leq 10,3}$$

On peut donc gonfler 10 pneus.

Chapitre II.

Le premier principe de la thermodynamique

1. Introduction :

$$E_{Totale} = E_c + E_p + U$$

E_{totale} : c'est l'énergie totale que possède un système.

E_c : Energie cinétique,

E_p : Energie potentielle liée à sa position dans un champ de force dans lequel il se trouve,

U : énergie interne liée à l'état du système. C'est l'énergie que possède le système du fait de sa masse, température, composition chimique, interaction entre les différents constituants, ...Energie stockée dans la matière.

En thermodynamique :

-Le système étudié est immobile ($E_c=0$),

$-\Delta E_p=0$,

$-\Delta E_{Totale}=\Delta U$.

- U : une grandeur extensive [Joules]. Elle n'est pas mesurable mais ΔU peut être mesuré.

1. Enoncé du 1^{er} principe :

Dit aussi principe de conservation de l'énergie ou principe d'équivalence ; stipule que :

-L'énergie du système se conserve au cours des transformations du système (elle ne se dégrade pas) ;

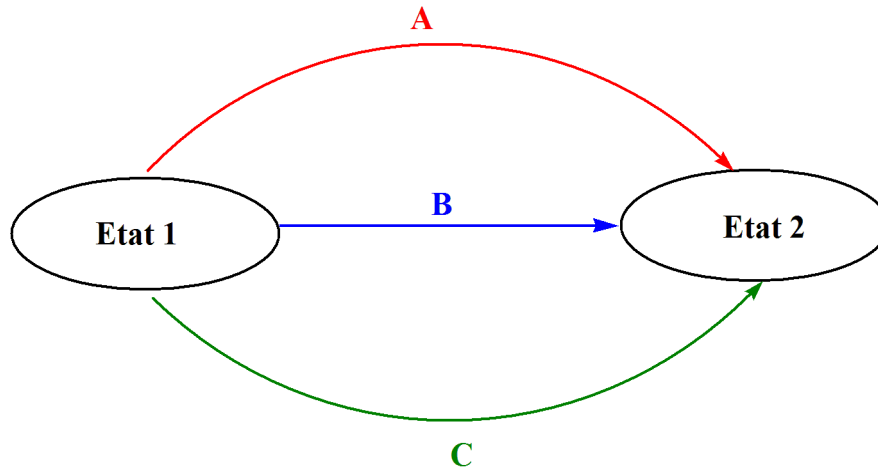
-l'énergie du système est seulement transformée en une autre forme d'énergie (équivalence des formes d'énergies),

-L'énergie d'un système isolé reste constante ; $U=Cte$:

« La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et de la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur ».

2. Expression mathématique du 1^{er} principe :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$



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 $\Delta U > 0$: le système reçoit de l'énergie,

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

De même pour Q et W .

Exemple :

Pendant une période donnée, 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 ?

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = -125 - 555$$

$$\Delta U = -679 \text{ kJ}$$

Remarque 1.

-Si la transformation est définie : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$,

-Si la transformation est élémentaire:

$$dU = \delta W + \delta Q : \text{expression différentielle du 1}^{\text{er}} \text{ principe.}$$

Remarque 2.

d : utilisée pour les fonctions d'états,

δ : utilisée pour W et Q qui ne sont pas fonctions d'états.

3. Expression différentielle du 1^{er} principe :

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

dU : différentielle totale exacte ; et δW et δQ ne le sont pas.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Cas particuliers :

-Système isolé : $Q=0$ et $W=0 \Rightarrow \Delta U=Q+W=0$, l'énergie interne d'un système isolé est constante (principe de conservation).

-Transformation cyclique : $U_2=U_1$ donc : $\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \Rightarrow \Delta U = Q + W = 0$

et $Q=-W$: principe d'équivalence

Calcul de ΔU :

a) Loi de Joule :

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$U = f(T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

b) Transformation isochore : 1^{ère} loi de Joule.

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{ext}dV + \delta Q; V = Cte$$

$$dV=0$$

$$dU = \delta Q_V \Rightarrow \Delta U = Q_V$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = Q_V$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$: capacité calorifique molaire à volume constant ; $V=Cte$ [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]

$$A V=Cte \Rightarrow dU = C_V dT \quad \text{et} \quad \Delta U = \int C_V dT$$

Si C_V est indépendante de la température sur l'intervalle ΔT : $\Delta U = Q_V = C_V \Delta T$

$$C_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad dU = m C_V dT$$

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

c) Transformation isobare :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Une fonction d'état :

$$H = U + PV \quad \text{Enthalpie soit:}$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La différentielle de l'enthalpie :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{à pression constante}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = dQ_P$$

On pose :

$$nC_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dH = nC_P dT$$

$$\text{et : } C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

C_P : la capacité calorifique molaire à pression constante.

on définit la capacité calorifique massique à pression constante :

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{et } dH = mc_P dT$$

$\Delta H = Q_P < 0 \Rightarrow$ Le système libère la chaleur \Rightarrow Exothermique

$\Delta H = Q_P > 0 \Rightarrow$ Le système absorbe la chaleur \Rightarrow Endothermique

d) Transformation adiabatique :

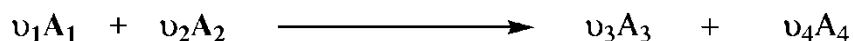
$$\Delta U = W \quad \text{Car } Q=0$$

Remarque :

$\Delta H = Q_P = 0 \Rightarrow$ Le système ne libère pas et n'absorbe pas de chaleur \Rightarrow Athermique

4. Relation entre Q_P et Q_V :

Pour une réaction chimique :



Etat initial :

ν_1 : nombre de mole de A_1 ,

ν_2 : nombre de mole de A_2 .

Etat initial :

ν_3 : nombre de mole de A_3 ,

ν_4 : nombre de mole de A_4 .

-Réaction à $V=Cte$; $\Delta U=Q_V$

-Réaction à $P=Cte$; $\Delta U=-P\Delta V+Q_P$ ou bien $Q_P=\Delta H$

-D'après la loi de Joule ; l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$Q_V=-P\Delta V+Q_P$ et pour un gaz parfait : $PV=nRT$;

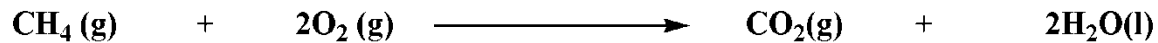
$$P.\Delta V=T.R.\Delta n \quad \Rightarrow \quad Q_V=Q_P-RT\Delta n$$

Avec : $\Delta n = \sum_i \nu_i \text{ produits} - \sum_i \nu_i \text{ réactifs}$

Exemple :

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

$$Q_v = Q_p - RT\Delta n \Rightarrow Q_p = Q_v + RT\Delta n$$



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

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

Pour un gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$dH = dU + nRdT$$

$$dH = C_p dT; dU = C_v dT$$

Donc :

$$C_p dT = C_v dT + nRdT \Rightarrow C_p - C_v = nR \text{ et } c_{p,m} - c_{v,m} = R : \text{Relation de Mayer}$$

5. Travail adiabatique réversible ($W_{\text{rév}}$) :

Equation de Laplace : $\Delta U = W$ car $Q=0$ (transformation adiabatique)

6. Expression de C_p et C_v :

On note : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ constante pour un gaz donné,

Les capacités calorifiques molaires [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]:

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

$$dU = \delta W$$

$$nC_v dT = -PdV \Rightarrow n \frac{R}{\gamma - 1} dT = -PdV$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{\gamma - 1} = -\frac{T}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 0$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1$$

$$\Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{Loi de Laplace}$$

$$\text{Ou encore :} \quad T \cdot V^{\gamma-1} = Cte$$

De même :

$$\frac{P_1 V_1}{nR} \cdot V_1^{\gamma-1} = \frac{P_2 V_2}{nR} \cdot V_2^{\gamma-1}$$

$$P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma \quad \text{Autre expression de la loi de Laplace}$$

1^{er} principe : $W = \Delta U$ car $Q = 0$, donc :

$$W = nC_v(T_2 - T_1) = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \text{ et } Q = 0$$

$$P \cdot V^\gamma = Cte$$

$$TV^{\gamma-1} = Cte \quad \text{Loi de Laplace ou de Poisson}$$

$$T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte$$

2nd loi de Joule :

$$dH = \delta Q_p \quad \text{Or} \quad \delta Q_p = nC_p dT \quad \text{et donc :}$$

$$dH = nC_p dT$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T$$

H est une fonction d'état ; sa variation est donc indépendante de la nature de la transformation.

Exercice d'application :

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 de 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 du 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 $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

Et lors d'une évolution réversible adiabatique de l'état (01) à l'état (02), un gaz parfait suit les **lois de Laplace** :

Variable P,V : $PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

Variable T,P : $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte} \Rightarrow T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$

Variable T,V : $TV^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

Donc le travail est égal à :

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

Conclusion :

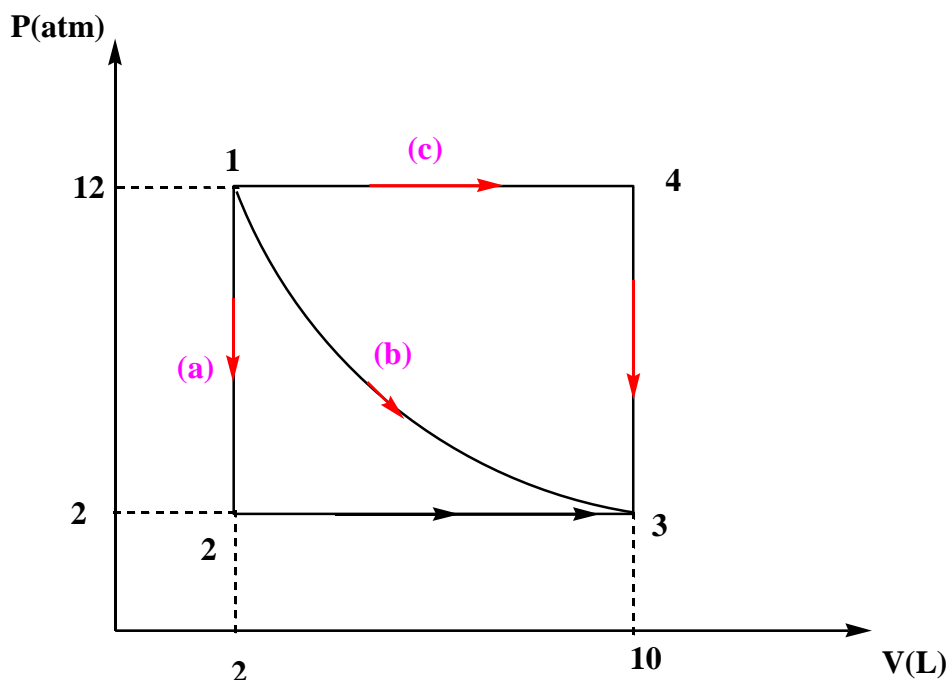
Quelle que soit la variation subie par le gaz : $\Delta H = nC_p dT$ 2nd loi de Joule.

Exercices d'applications:**Exercice 1.**

Un gaz diatomique supposé comme un gaz parfait se trouvant initialement dans l'état 1 défini par (P_1, V_1, T) qui l'emmène d'une façon réversible vers l'état 3 défini par (P_3, V_3, T) . Cette transformation peut être effectuée suivant trois façons (**voir le schéma suivant**) :

- (a) Refroidissement du gaz à volume constant puis son chauffage à pression constante,
- (b) Transformation isotherme réversible,
- (c) Chauffage du gaz à pression constante puis son refroidissement à volume constant.

Déterminer pour chaque transformation le travail et la quantité de chaleur. On donne : $C_v=5/2R$, $T=298,15K$, $R=1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$.

**Solution :**

On commence par la définition des données de chaque état :

Etat 1 : $P_1=12 \text{ atm}$, $V_1=2 \text{ L}$, $T_1=T=298,15 \text{ K}$

Etat 2 : $P_2=2 \text{ atm}$, $V_2=2 \text{ L}$ et $T_2= ?$

Etat 3 : $P_3=2 \text{ atm}$, $V_3=10 \text{ L}$, et $T_3=T_1=298,15 \text{ K}= T$

Etat 4 : $P_4=12 \text{ atm}$, $V_4=10 \text{ L}$ et $T_4= ?$

Détermination de T_2 et T_4 :

La transformation de $1 \rightarrow 2$ est une transformation isochore ($V_1=V_2$):

$$\text{On a : } P_1 V_1 = nRT \text{ et } P_2 V_2 = nRT \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \frac{P_2}{P_1} = 298,15 \cdot \frac{2}{12}$$

$\Rightarrow T_2 = 49,7 \text{ K}$ (Refroidissement)

La transformation de 1 \rightarrow 4 est une transformation isobare ($P_1=P_2$) :

On a : $P_1V_1 = nRT$ et $P_4V_4 = nRT_4 \Rightarrow \frac{V_1}{V_4} = \frac{T_1}{T_4}$

$\Rightarrow T_4 = T_1 \cdot \frac{V_4}{V_1} = 298,15 \cdot \frac{10}{2}$

$\Rightarrow T_4 = 1490,75 \text{ K}$ (Réchauffement)

Détermination du nombre de moles par l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{P_1V_1}{RT} = \frac{12 * 2}{0,082 * 298,15}$$

$\Rightarrow n = 0,981 \text{ moles}$

(a) La première transformation se fait en deux étapes ; un refroidissement du gaz à volume constant puis son chauffage à pression constante :

-**Première étape** : Un refroidissement isochore $\Rightarrow W_1=0$,

La chaleur à volume constant est l'énergie interne, soit :

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT = nC_V (T_2 - T_1) = n \left(\frac{5}{2}\right) * R * (T_2 - T_1)$$

$$Q_1 = 0,981 * \left(\frac{5}{2}\right) * 0,082 * (49,7 - 298,15)$$

$Q_1 = -49,964 \text{ L. atm} = -5065,9 \text{ J}$

-**Deuxième étape** : Un chauffage isobare $\Rightarrow W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV$ et puisque la pression est constante ($P=P_2$) on met :

$$W_2 = -P \int_{V_2}^{V_3} dV = -P_2(V_3 - V_2) = -2 * (10 - 2)$$

$W_2 = -16 \text{ L. atm} = -1602,8 \text{ J}$

$$Q_2 = \int_{T_2}^{T_3} nC_P dT = nC_P (T_3 - T_2) = 0,981 * \left(\frac{7}{2}\right) * 8,314 * (298,15 - 49,7)$$

$Q_2 = 7092,3 \text{ J}$

Pour la transformation (a) on a :

$$W_T = W_1 + W_2 = 0 - 1602,8 = -1602,8 \text{ J}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 = -5065,9 + 7092,3 = 2026,4 \text{ J}$$

$$\Delta U_T = Q_T + W_T = -1602,8 + 2026,4 = 423,6 \text{ J}$$

(b) Transformation isotherme réversible,

$$W'_1 = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$W'_1 = -0,981 * 8,314 * 298,15 * \ln\left(\frac{10}{2}\right)$$

$$W'_1 = -3913,7 J$$

Puisqu'il s'agit d'une transformation isotherme $\Rightarrow \Delta U = 0$ donc on aura :

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$Q'_1 = +3913,7 J$$

(c) Chauffage du gaz à pression constante puis son refroidissement à volume constant.

-**Première étape** : Chauffage isobare.

$$W''_1 = - \int_{V_1}^{V_4=V_3} PdV$$

A pression constante ($P_1 = P_4 = 12 \text{ atm}$) :

$$W''_1 = -P_1 * (V_4 - V_1) = -12 * 1,013 * 10^5 * (10 - 2) * 10^{-3}$$

$$W''_1 = -9724,8 J$$

$$Q''_1 = \int_{T_1}^{T_4} nC_P dT = n * \frac{7}{2} * R * (T_4 - T_1) = 0,981 * \frac{7}{2} * 8,314 * (1490,75 - 298,15)$$

$$Q''_1 = 42555,1 J$$

-**Deuxième étape** : Refroidissement isochore $\Rightarrow V = \text{Cte} \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow W''_2 = 0$

Donc : $\Delta U = Q''_2 = \int_{T_4}^{T_3=T_1} nC_V dT = nC_V(T_1 - T_4)$

$$Q''_2 = 0,981 * \frac{5}{2} * 8,314 * (298,15 - 1490,75)$$

$$Q''_2 = -24317,2 J$$

Pour cette transformation on a :

$$W''_T = W''_1 + W''_2 = -9724,8 + 0 = -9724,8 J$$

$$Q''_T = Q''_1 + Q''_2 = 42555,1 - 24317,2 = 18237,9 J$$

$$\Delta U''_T = W''_T + Q''_T = -9724,8 + 18237,9 = 8513,1 J$$

Exercice 2.

1. 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.

2. On comprime d'une façon adiabatique réversible deux moles de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) de 5 atm à 10 atm. Le volume initial est $V_1 = 7$ L.

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

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

Discuter son signe ?

Solution :

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

a) Par voie réversible :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{gaz}} = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{Donc : } \delta W_{\text{rev}} = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = -\int \frac{nRT}{V} dV$$

$$\text{Transformation isotherme } \Rightarrow T = \text{cte et } P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

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

$$W_{\text{rev}} = 1 * 8,314 * 298 * \ln\left(\frac{5}{10}\right)$$

$$\mathbf{W_{rev} = -1717,3 J}$$

b) Par voie irréversible :

$$P_{\text{ext}} = P_2$$

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

Donc :

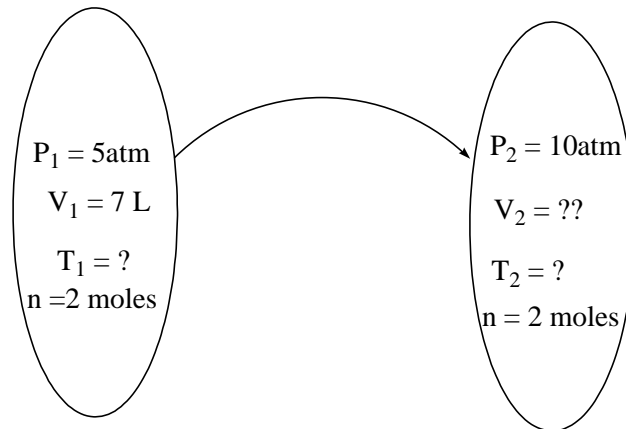
$$W_{\text{irrev}} = P_2 \left(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2} \right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow W_{\text{irrev}} = 1 * 8,214 * 298 * \left(\frac{5}{10} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \mathbf{W_{irrev} = -1238,8 J}$$

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

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



$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2^\gamma = \frac{P_1}{P_2} V_1^\gamma$$

$$\Rightarrow V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1 \Rightarrow V_2 = \left(\frac{5}{10}\right)^{\frac{1}{1,4}} * 7$$

$$\mathbf{V_2 = 4,3 L}$$

Loi des gaz parfaits : $P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{10 * 4,3}{2 * 0,082}$

$$\mathbf{T_2 = 262,2 K}$$

On a :

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{(10 * 4,3 - 5 * 7)}{1,4 - 1}$$

$\mathbf{W = 12,5 L.atm}$; le travail est positif car lors d'une compression le système reçoit du travail.

Exercice 3.

La transformation réversible d'une mole de gaz parfait d'un état A à un état final B s'effectue selon deux chemins :

Chemin (A) constitué des transformations :

1 → 2 : chauffage isobare à 5 atm de 298 K à 600 K.

2 → 3 : compression isotherme à 600 K de 5 atm à 6 atm.

Chemin (B) constitué des transformations :

1→2 : compression isotherme à 298 K de 5 atm à 6 atm.

2→3: chauffage isobare à 6 atm de 298 K à 600 K.

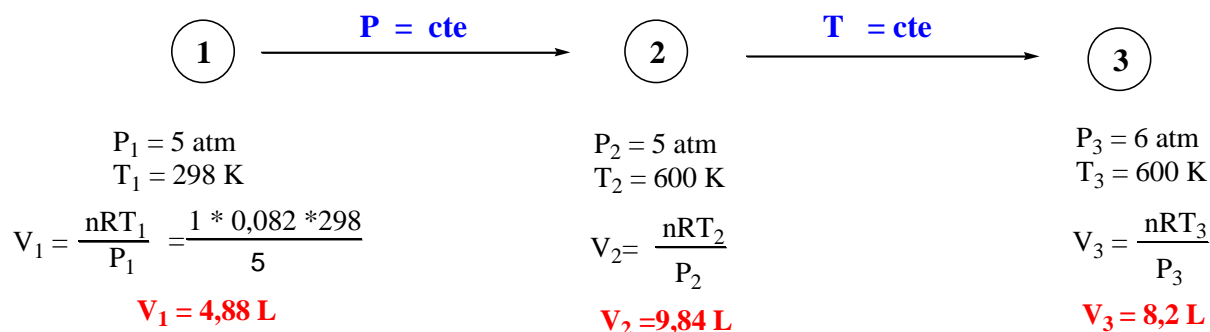
1. Compléter les données de paramètres d'états pour chaque transformation,
2. Tracer le diagramme de Clapeyron,
3. Déterminer W, Q, ΔU et ΔH pour chaque transformation. Conclure.

On donne : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p = 37,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

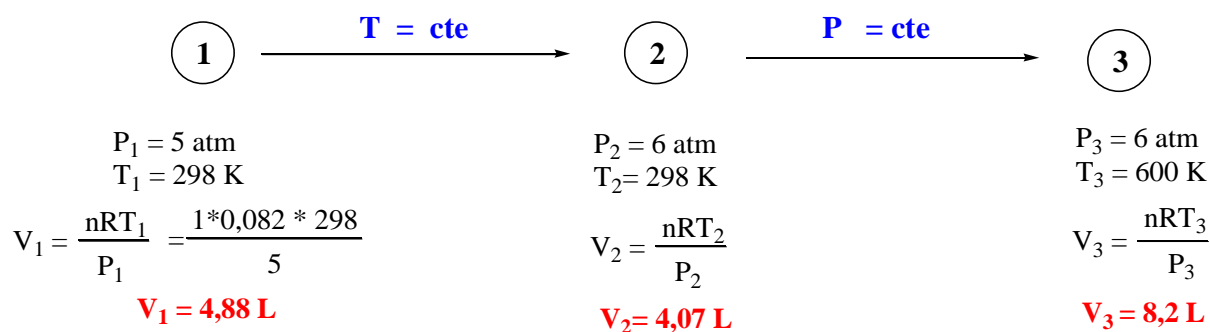
Solution :

La transformation réversible d'une mole de gaz parfait d'un état initial vers l'état final s'effectue selon deux chemins :

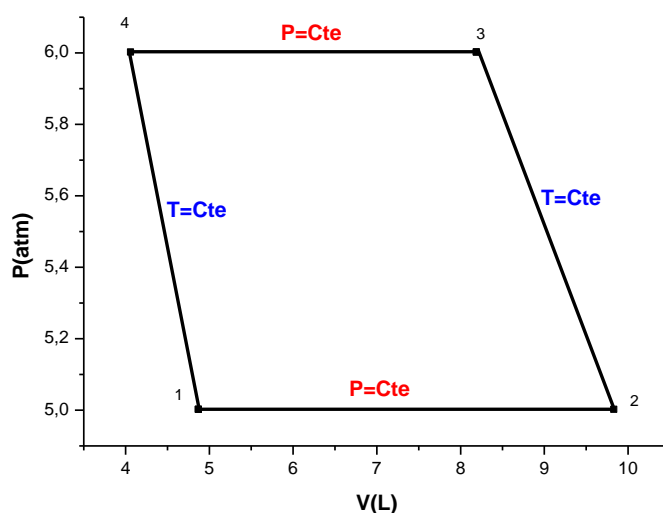
Chemin (A) constitué des transformations :



Chemin (B) constitué des transformations :



2. Diagramme de Clapeyron (P,V)



3. Calcul de W , Q , ΔU et ΔH pour chaque chemin.

Chemin (A) constitué des transformations :

1→2: chauffage isobare ($P = Cte$) à 5 atm de 298 K à 600 K.

$$W_{12} = -P_1 (V_2 - V_1) = -5 \cdot (9,84 - 4,88) = -24,8 \text{ L.atm} = -2509,8 \text{ J}$$

$$Q_{12} = n C_p (T_2 - T_1) = 1 \cdot 37,7 \cdot (600 - 298) = 2723,05 \text{ cal.mol}^{-1} = 11382,3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 8875,6 \text{ J}$$

$$\Delta H_{12} = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n C_p (T_2 - T_1) = 11373,9 \text{ J}$$

2→3 : compression isotherme à 600 K de 5 atm à 6 atm.

$$W_{23} = -n R T_2 \ln(V_3/V_2) = -1 \cdot 8,314 \cdot 600 \cdot \ln(8,2/9,84) = 909,5 \text{ J}$$

$$Q_{23} = -W_{23} = -909,5 \text{ J}$$

$$\Delta U_{23} = n C_v (T_3 - T_2) = 0 \text{ car } T = Cte$$

$$\Delta H_{23} = n C_p (T_3 - T_2) = 0 \text{ car } T = Cte$$

Chemin (A):

$$W_1 = W_{12} + W_{23} = -1600,3 \text{ J}$$

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} = 10472,8 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} = 8875,6 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} = 11373,9 \text{ J}$$

Chemin (B) constitué des transformations :

- **1 → 2 :** compression isotherme à 298 K de 5 atm à 6 atm.

$$W_{12} = -n RT_2 \ln(V_2/V_1) = -1 * 8,314 * 298 * \ln(0,1) = \mathbf{5704,8 J}$$

$$Q_{12} = -W_{12} = \mathbf{-5704,8 J}$$

$$\Delta U_{12} = n C_V (T_{A'} - T_A) = \mathbf{0 \text{ car } T = \text{cte}}$$

$$\Delta H_{12} = n C_p (T_{A'} - T_A) = \mathbf{0 \text{ car } T = \text{cte}}$$

- 2 \longrightarrow 3: chauffage isobare à 6 atm de 298 K à 600 K.

$$W_{32} = -P_2 (V_3 - V_2) = -6 * 1,013 * 10^5 * (8,2 - 4,07) 10^{-3} = \mathbf{-2510,2 J}$$

$$Q_{32} = n C_p (T_3 - T_2) = 1 * 37,69 * (600 - 298) = \mathbf{11382,4 J}$$

$$\Delta U_{32} = W_{32} + Q_{32} = \mathbf{8872,2 J}$$

$$\Delta H_{32} = Q_{32} = n C_p (T_3 - T_2) = \mathbf{11382,4 J}$$

$$\text{Chemin (B) : } W_2 = W_{12} + W_{23} = \mathbf{3194,6 J}$$

$$Q_2 = Q_{12} + Q_{23} = \mathbf{-5677,6 J}$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} = \mathbf{8872,2 J}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} = \mathbf{11382,4 J}$$

Nous constatons à la fin que ΔU et ΔH calculées selon les deux chemins sont les même ; ce qui prouve que l'énergie interne et l'enthalpie sont bien des fonctions d'état.

Exercice 4.

1. Un m^3 d'air (assimilé à un gaz parfait) sous une pression $P_1=10$ bar subit une détente à température constante ; la pression finale est de $P_2=1$ bar. Déterminer le travail et le transfert thermique échangés par le gaz avec le milieu extérieur au cours de cette détente.

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

a) Le volume final V_2 ,

b) Le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur,

c) La variation de l'énergie interne du gaz,

d) Déduire la variation de température du gaz sans calculer sa température initiale. On donne : $\gamma=C_p/C_v=5/3$; $R=8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

3. Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants :

a) Un système absorbe $Q=2\text{kJ}$ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail $W=500\text{J}$,

b) Un gaz maintenu à volume constant cède $Q=5\text{kJ}$,

c) La compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail $W=80\text{ J}$.

Solution :

1. Transformation isotherme : à n et T constantes :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ d'où : } V_2 = V_1 \cdot \frac{V_1}{V_2} = \mathbf{10\text{ m}^3}$$

Travail élémentaire des forces de pression : $-pdV = \frac{-nRT}{V} dV = -nRTd(\ln V)$: *intergrer entre V_1 et V_2 .*

$$W_1 = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Avec : $nRT = P_1 V_1 = P_2 V_2$ et $P_1=10^6\text{ Pa}$; $V_1=1\text{ m}^3$; $V_2/V_1=10$: $W = -10^6 \ln 10$

$$\mathbf{W = -2,3 \cdot 10^6\text{ J.}}$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température ; si $T=Cte$ alors :

$$\Delta U = 0 \text{ or } \Delta U = Q + W \Rightarrow Q = -W = \mathbf{2,3 \cdot 10^6\text{ J}}$$

2) Transformation adiabatique :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2} = 0,333 \text{ avec } \gamma = \frac{5}{3}; \frac{V_2}{V_1} = 0,333^{5/3} = 0,517$$

$$\Rightarrow \mathbf{V_2 = 5,17\text{ L.}}$$

Travail élémentaire des forces de pression $-PdV$ avec $P = \frac{Cte}{V^\gamma}$. *Intergrer entre V_1 et V_2 .*

$$W = -Cte \int_1^2 \frac{dV}{V} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow W = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 5,17 \cdot 10^{-3} - 10^5 \cdot 10^{-2}}{1,666 - 1} = \mathbf{2125\text{ J}}$$

Pour une transformation adiabatique :

$$Q = 0; \Delta U = W + Q = W; \Delta U = nR\Delta T$$

Avec ;

$$n = \frac{2}{4} = 0,5\text{ mol}$$

$$\Delta T = \frac{2125}{0,5 \cdot 8,32} = \mathbf{511\text{ K.}}$$

3. Calcul de la variation de l'énergie interne :

$$\Delta U = W + Q; \text{ absorbe } 2000\text{ J} \Rightarrow Q = +2000\text{ J}; \text{ fournit un travail donc:}$$

$$W = -500\text{ J} \Rightarrow \mathbf{\Delta U = +1500\text{ J}}$$

A volume constant, le travail est nul $W=0$; cède $Q = -5000\text{ J}$; $\mathbf{\Delta U = -5000\text{ J}}$.

Adiabatique $\Rightarrow Q=0$ et $W=80\text{J}$; $\Delta U= +80 \text{ J}$.

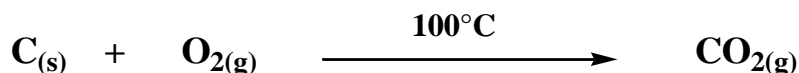
Chapitre III.

Le deuxième principe de la thermodynamique

1. Introduction :

Le premier principe de la thermodynamique permet de prédire quelle quantité d'énergie sera absorbée ou libérée. En revanche, il ne permet pas de prédire l'état d'équilibre du système dans ces conditions de température et de pression données.

Soit la réaction suivante :



La réaction inverse ne donne jamais C et O₂. Pourtant cette réaction est parfaitement concevable d'après le premier principe.

Le 2nd principe permet de répondre à certaines questions comme :

Est-ce qu'un système peut revenir à son état initial ? Oui, mais ce retour n'est réalisable que si le milieu extérieur intervient ; le système n'est plus isolé dans ce cas !

- ⊗ Si on fait intervenir une machine frigorifique les deux corps seront ramenés à leurs états initiaux.
- ⊗ On peut séparer les deux gaz en condensant l'un des deux, puis on le réinjecte dans son récipient.
- ⊗ Décomposer CO₂ en C et O₂ à très haute température puis effectuer un refroidissement brusque à 100°C.

L'univers est donc le système isolé avec le milieu extérieur. Ces faits font la base du second principe de la thermodynamique : Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial.

2. Enoncé du principe-notion d'entropie :

Si l'énergie interne mesure la quantité d'énergie, l'entropie mesure la façon dont cette énergie est stockée. L'entropie est une fonction qui mesure le désordre du système.

Dans une transformation spontanée le désordre de l'énergie et de la matière a tendance à augmenter. L'entropie est une fonction d'état « S » utilisée en thermodynamique pour mesurer le désordre d'un système. Elle mesure la façon dont la quantité d'énergie est stockée.

-Une entropie peu élevée ⇒ faible désordre ;

- Une entropie élevée ⇒ désordre important;

La notion d'entropie a été inventée 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 :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

L'entropie totale ($\Delta S_{(Totale)} \geq 0$) étant la somme algébrique entre l'entropie du système et l'entropie du milieu extérieur :

$$\Delta S_{(Totale)} = \Delta S_{(Système)} + \Delta S_{(Milieu extérieur)}$$

Avec :

- Pour un processus réversible $\Rightarrow \Delta S_{(Totale)} = 0$

- Pour un processus irréversible $\Rightarrow \Delta S_{(Totale)} > 0$

L'énoncé du second principe de la thermodynamique stipule qu' « **Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale du système et du milieu extérieur** »

$$\Delta S_{Rév} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = 0$$

$$\Delta S_{Irrév} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

L'entropie est une grandeur extensive qui se mesure en $J mol^{-1} K^{-1}$.

On dit que **l'entropie est une mesure du désordre de la matière** :

$$\text{Désordre augmente} \Rightarrow S \text{ augmente} \Rightarrow \Delta S > 0$$

Bilan entropique :

a) *Transformation Réversible :*

$$dU = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Exemple :

Calculer le travail et l'entropie lors d'une expansion isotherme réversible d'un gaz de V_1 à V_2 .

$$W_{rév} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -nRT * \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\Delta U = W_{rév} + Q_{rév}$$

b) Transformation isotherme :

$$T=Cte \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W_{rév} = -Q_{rév}$$

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

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext}$$

$$\Delta S_{univ} = -nR * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nR * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$$

c) Transformation irréversible :

$$dU = \delta Q_{irr} + \delta W_{irr}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

$$W_{irr} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_2 * (V_2 - V_1)$$

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

Transformation isotherme $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W_{irr} = -Q_{irr}$

$$dS_{irr} = \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

$$\Delta S_{irr} = \frac{Q_{irr}}{T} = -\frac{W_{irr}}{T} = -\frac{W_{irr}}{T} = \frac{P_2 * (V_2 - V_1)}{T} = \Delta S_{ext}$$

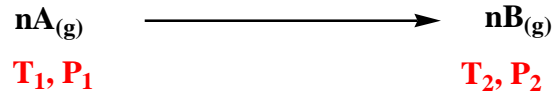
$$\Delta S_{irr} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{-W_{rev}}{T} = nR * \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \Delta S_{sys}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext}$$

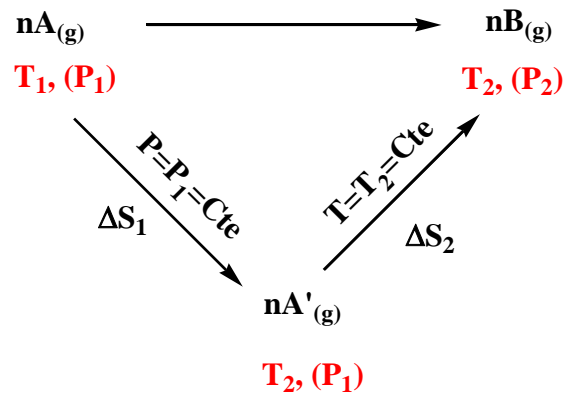
$$\Delta S_{univ} = nR * \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) + \frac{P_2 * (V_2 - V_1)}{T} > 0$$

3. La fonction d'entropie dépend de T et P : $S=f(P,T)$:

S est une fonction extensive qui dépend de T et P :



On peut décomposer cette transformation de telle sorte qu'un seul paramètre varie :



On aura dans ce cas :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

4. Entropie d'un solide :

Il vient pour une mole de solide pur dans son état standard :

$$S_{solide,T} = \int_0^T \frac{C_{P,solide}}{T} dT$$

-Si le composé étudié reste à l'état solide dans l'intervalle de température de 0 à T(K).

- En revanche, si le solide passe de l'état solide à l'état liquide à $T_{fus}(K)$ et bout à $T_{eb}(K)$;

alors il vient que :

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P,solide}}{T} dT + \Delta_{fus} S_{T,fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} \frac{C_{P,liquide}}{T} dT + \Delta_{eb} S_{T,eb} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} \frac{C_{P,gaz}}{T} dT$$

Ou :

$$\Delta_{fus} S_{T,fus} = \frac{\Delta_{fus} S_{T,fus}}{T_{fus}} : \text{Entropie de fusion}$$

$$\Delta_{eb} S_{T,eb} = \frac{\Delta_{eb} S_{T,eb}}{T_{eb}} : \text{Entropie d'ebullition.}$$

5. Entropie d'un liquide :

-Pour le solide avec $0 \leq T \leq T_{fus}$:

$$S_{solide,T}(P,T) = n \int_0^T \frac{\bar{C}_{P,solide}}{T} dT$$

-Pour un liquide avec $T_{fus} \leq T \leq T_{vap}$:

$$S_{liquide}(P,T) = n \int_0^{T_{fus}} \frac{\bar{C}_{P,solide}}{T} dT + n \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \int_{T_{fus}}^T \frac{\bar{C}_{P,liquide}}{T} dT$$

-Pour un gaz avec $T \geq T_{vap}$:

$$S_{gaz}(P,T) = n \int_0^{T_{fus}} \frac{\bar{C}_{P,solide}}{T} dT + n \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + n \int_{T_{fus}}^T \frac{\bar{C}_{P,liquide}}{T} dT + n \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + n \int_{T_{vap}}^T \frac{\bar{C}_{P,gaz}}{T} dT$$

6. Entropie d'un gaz parfait :

-Le 1^{er} principe sous forme différentielle : $dU = \delta Q + \delta W$,

-Pour une transformation réversible : $\delta Q = T dS$; $\delta W = -P dV$,

Au cours d'une transformation élémentaire et réversible, on a : $dU = \delta Q + \delta W = dQ - P dV$

Soit pour l'entropie :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \left(\frac{dU + P dV}{T} \right)$$

a) Transformation isochore ($V=Cte$) :

$$\text{Dans ce cas on aura : } dS = \frac{dU}{T} = \frac{m C_v dT}{T} \text{ Soit : } \Delta S = m C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

b) Transformation isobare ($P=Cte$) :

$$\text{Alors ; } dS = \frac{dH - V dP}{T} = \frac{m C_p dT}{T}$$

$$\text{Soit ; } \Delta S = m C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

c) Transformation isotherme ($T=Cte$) :

$$dS = \frac{P dV}{T} = nR \left(\frac{dV}{V} \right) \Rightarrow \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Car à $T = Cte$ et pour un gaz idéal: $\Delta U = \Delta H = 0$

7. Détermination de l'entropie lors d'une transformation adiabatique réversible et irréversible :

a) Transformation adiabatique réversible :

Transformation adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q}{T} = 0$

Le milieu extérieur ne transfère pas $Q \Rightarrow \Delta S_{\text{Milieu extérieur}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{Totale}} = 0$

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = \text{Cte}$$

Toute transformation adiabatique réversible est en même temps **isentropique**.

b) Transformation adiabatique irréversible :

Comme la transformation est adiabatique ($S_{\text{échangée}}=0$) irréversible ($S_{\alpha}>0$) ; on peut conclure que : $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\alpha} > 0$

$$dS = \delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_A}$$

$$\delta Q = dU - \delta w = -\delta W = PdV$$

(car la transformation est isoénergétique et réversible).

D'où : $dS = P \left(\frac{dV}{T} \right) = \frac{nRdV}{V}$ (d'après la loi des gaz parfait)

$$\Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

8. Création d'entropie due aux transformations irréversibles :

En réalité, dans les systèmes non isolés l'entropie peut aussi s'échanger avec l'extérieur. Les gains de S dus à l'irréversibilité éventuelle des phénomènes notés $S_{\text{créée}}$ (toujours positive) ; et les variations d'entropie due à l'échange avec l'extérieur notée $S_{\text{éch}}$ (positive ou négative) :

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

$S_{\text{créée}} \geq 0$ nécessairement, alors que $S_{\text{éch}}$ ou ΔS peuvent avoir n'importe quel signe

Cas particuliers :

-Pour un système isolé : $S_{\text{éch}}=0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{créée}} \geq 0$.

-Dans le cas d'une évolution réversible non isolée : $\Delta S_{\text{sys}}=S_{\text{éch}}$.

Résumé :

-Pour une évolution réversible : $\delta W_{\text{rév}} = -PdV$; $\delta Q_{\text{rév}} = TdS$.

-Pour une évolution irréversible : $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$; $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{éch}}} + \delta S_{\text{créée}}$.

-Bilan entropique : Nous allons proposer ici une méthode pour effectuer des bilans d'entropie. Le calcul des divers termes ΔS , S_{ech} , $S_{créée}$ lors d'une évolution quelconque et conclure sur son caractère réversible ou non.

-1^{ère} étape : calculer ΔS du système, c'est à dire la variation d'entropie globale. Pour cela, il faut partir des équations suivantes :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \text{ ou } dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$$

La première relation est employée préférentiellement si l'on souhaite exprimer l'entropie en fonction du volume, et la seconde en fonction de la pression (intégration de dP).

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{P}{T} \cdot dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \cdot C_V dT + \frac{P}{T} \cdot dV$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \text{ (Application de la loi des gaz parfaits } P/T=nR/V)$$

$$\text{Soit: } \Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

-2^{ me} cas :

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dH - \frac{V}{T} \cdot dP$$

$$= \frac{1}{T} \cdot C_p \cdot dT - \frac{V}{T} \cdot dP$$

$$= C_p \cdot \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right).$$

La seconde étape consiste à calculer S_{ech} :

$$S_{ech} = \int_{initial}^{final} \delta S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{ech}}$$

-3^{ me} étape : consiste à déterminer $S_{crée}$; qui ne peut pas être calculée directement mais simplement déduire des deux premières étapes avec :

$$S_{crée} = \Delta S_{sys} - S_{ech}$$

Si

$S_{crée} = 0 \Rightarrow$ L'évolution est réversible,

$S_{crée} > 0 \Rightarrow$ L'évolution est irréversible,

Exemple :

Un vase calorifugé contient $m_1=200\text{g}$ de liquide de capacité thermique massique $c_1=2850\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température $t_1=20^\circ\text{C}$. On y plonge rapidement un bloc de cuivre de masse $m_2=250\text{g}$ ($c_2=390\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pris initialement à la température $t_2=80^\circ\text{C}$. La capacité thermique du récipient est $C_3=\text{J.K}^{-1}$ est soigneusement refermé.

1. Déterminer la température d'équilibre,
2. Calculer la variation globale d'entropie au cours de cette opération,
3. On retire le couvercle et on laisse l'ensemble se refroidir jusqu'à la température ambiante 20°C . Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble (vase, liquide et cuivre). Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble (vase, liquide et cuivre). Que peut-on conclure ?

Solution :

Le transfert thermique s'effectue sous pression constante : rechercher la variation d'enthalpie ΔH . Le vase est calorifugé $\Rightarrow \Delta H=0$; il n'y a pas de changement d'état physique $\Rightarrow \sum m_i c_i \Delta T=0$.

On effectue des différences de température, on peut conserver les degrés Celsius :

$$\text{Liquide : } m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) = 0,2 * 2850 * (T_{eq} - 20) = 570T_{eq} - 11400$$

$$\text{Cuivre : } m_2 c_2 (T_{eq} - T_2) = 0,25 * 390 * (T_{eq} - 80) = 97,5T_{eq} - 7800$$

$$\text{Vase : } C_3 (T_{eq} - T_1) = 150 * (T_{eq} - 20) = 150T_{eq} - 3000$$

$$\Rightarrow 570T_{eq} - 11400 + 97,5T_{eq} - 7800 + 150T_{eq} - 3000 = 0$$

$$\Rightarrow T_{eq} = 27,16^\circ\text{C}.$$

La variation l'entropie lors du refroidissement du cuivre : $\Delta S = \sum m_i c_i \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_i}\right)$

$$\text{Liquide : } \Delta S_1 = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1}\right) = 0,2 * 2850 * \ln\left(\frac{300,16}{293}\right)$$

$$\Delta S_1 = 13,76\text{ J.K}^{-1}.$$

$$\text{Cuivre : } \Delta S_2 = m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_2}\right) = 0,25 * 390 * \ln\left(\frac{300,16}{353}\right)$$

$$\Delta S_2 = -15,8\text{ J.K}^{-1}.$$

$$\text{Vase : } \Delta S_3 = C_3 \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1}\right) = 150 * \ln\left(\frac{300,16}{293}\right)$$

$$\Delta S_3 = 3,62\text{ J.K}^{-1}.$$

$$\Delta S_{total} = 1,58\text{ J.K}^{-1}.$$

$\Delta S_{total} > 0 \Rightarrow$ entropie créée lors d'une transformation irréversible.

De même pour la variation de l'entropie du système (vase, cuivre et liquide), entropie échangée entre le système et le milieu extérieur :

$$(m_1 c_c + m_2 c_2 + C_3) \ln \left(\frac{T_1}{T_{eq}} \right) = 817,5 \ln \left(\frac{293}{300,16} \right) = -19,73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Variation d'entropie lors du transfert thermique du système vers l'extérieur :

$$\Delta S = - \left(\frac{\Delta Q_p}{T_1} \right) = \sum \frac{m_i c_i \Delta T_i}{T_1} = - \frac{817,5(293 - 300,16)}{293} = 19,977 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Variation de l'entropie de l'univers :

$$\Delta S_{univers} = 19,977 - 19,73 = 0,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Une valeur positive donc entropie créée lors d'une transformation irréversible.

9. Machines thermiques :

a) Terminologie :

Cycle : successions de transformation qui reviennent à l'état initial. Si le cycle peut se reproduire indéfiniment, on appelle alors : le système machine.

Si la machine ne reçoit de l'extérieur que la chaleur ou du travail mécanique, elle est appelée machine thermique (exemple : réfrigérateur).

Si au contraire elle fournit du 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.

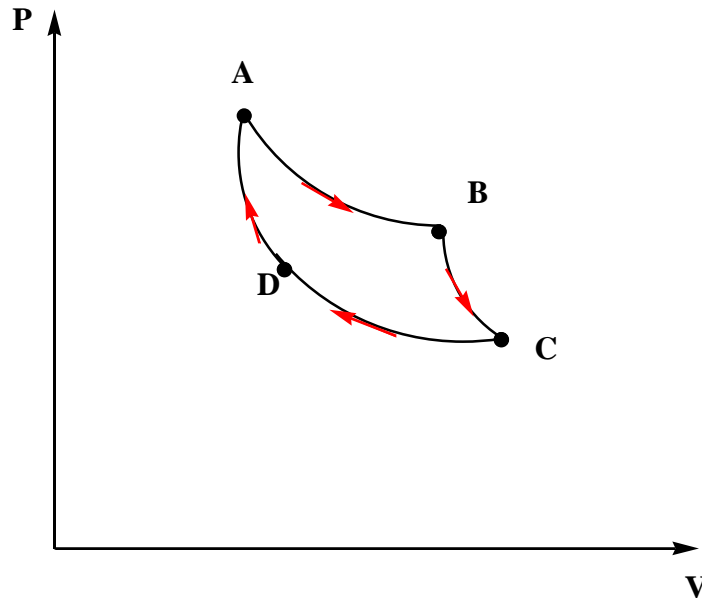
b) Application du cycle de Carnot : moteurs thermiques, machines, frigorifiques, le rendement thermique d'une machine :

i. Cycle de Carnot :

Le 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):

$$W_{AB} = -nRT_{ch} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$dU = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_{ch} = -W_{AB}$$

$$Q_{ch} = nRT_{ch} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

*Expansion isotherme (C→D):

$$W_{CD} = -nRT_{fr} \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$dU = 0 = \delta Q + \delta W$$

$$Q_{fr} = -W_{CD}$$

$$Q_{CD} = nRT_{fr} \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

*La transformation B→C : est une expansion adiabatique ($Q_{BC}=0$) ; W_{BC} ,

*La transformation D→A : est une expansion adiabatique ($Q_{DA}=0$) ; W_{AD} ,

Le travail utile du cycle est donné par :

$$W_{cycle} = Q_{cycle} \Rightarrow W_{cycle} = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\Rightarrow W_{cycle} = -\left[nRT_{ch} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_{fr} \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)\right]$$

V_B et V_C sont deux états d'une transformation adiabatique (V_A et V_D aussi) : $T \cdot V^\gamma = Cte$

Alors :

$$T_{ch} \cdot V_B^{\gamma-1} = T_{fr} \cdot V_C^{\gamma-1} = Cte \dots\dots\dots [1]$$

$$T_{ch} \cdot V_A^{\gamma-1} = T_{fr} \cdot V_D^{\gamma-1} = Cte \dots\dots\dots [2]$$

$$\frac{[1]}{[2]} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = Cte \dots\dots\dots [3]$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} ; \text{à la même température on a:}$$

$$\frac{Q_{ch}}{T_{ch}} = - \frac{Q_{fr}}{T_{fr}} \Rightarrow \frac{Q_{ch}}{T_{ch}} + \frac{Q_{fr}}{T_{fr}} = 0$$

-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} .

-Pour un cycle réversible quelconque du gaz parfait :

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ Pour un cycle réversible } \int \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0$$

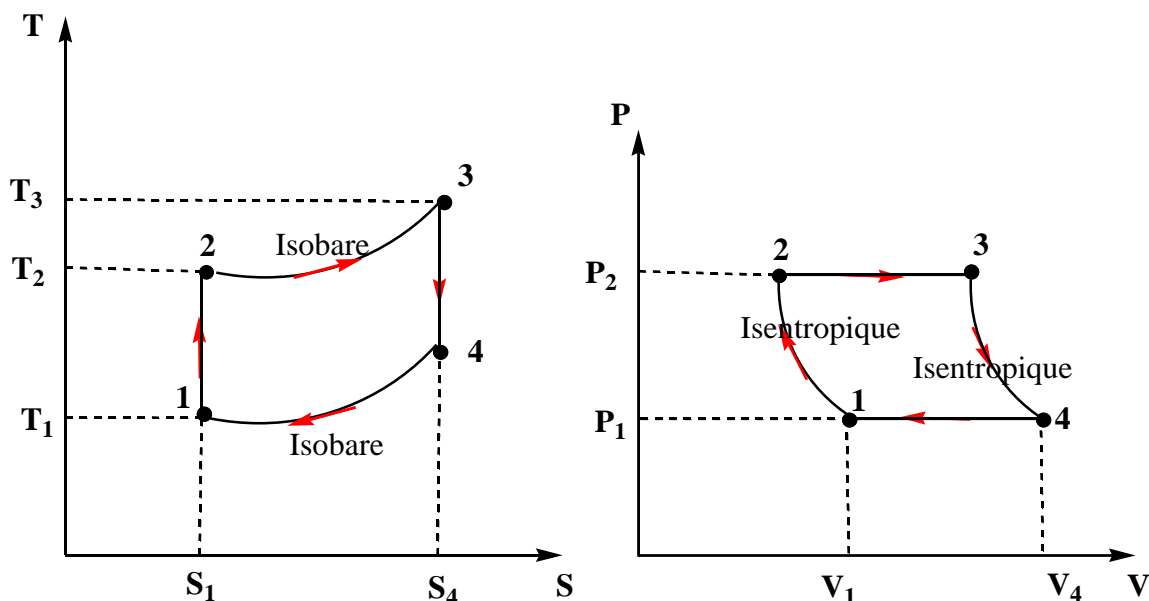
Cette relation est l'expression différentielle du second principe de la thermodynamique.

ii. Efficacité du cycle moteur :

Par définition :

$$\eta = - \frac{W}{Q_C} ; \text{D'où on obtient : } \eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

ii. Cycle de Joule ou cycle de Brayton :



10. Entropie du mélange :

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln X_i$$

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 du mélange constitué par 1 mole d'O₂ (g) et 2 moles de H₂ (g). On suppose qu'il y a absence de réaction chimique et que le processus est réversible.

Solution :

$$\Delta S = -8,314 * (1 * \ln 0,333 + 2 * \ln 0,66) \Rightarrow \Delta S = +15,88 \text{ J/K}$$

11. Entropie d'une réaction :

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température constante se calcul selon la loi de HESS. A l'état standard (T=298 K) ; la variation de l'entropie de la réaction est :

$$\Delta S^0 = \sum S^0_{(\text{produits})} - \sum S^0_{(\text{réactifs})}$$

A la température variable, sa détermination par la loi de Kirchoff :

$$C_p \neq f(T): \Delta S_T = \Delta S^0 + \Delta C_p \int_{298}^T \frac{dT}{T}$$

$$C_p = f(T): \Delta S_T = \Delta S^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) \frac{dT}{T}$$

En 1911 NERST énonça que :

« L'entropie d'une substance pure et parfaitement cristalline est nulle au zéro

absolue : $S^0_{0^\circ\text{K}} = 0$ ».

Ce principe permet de calculer à toutes températures l'entropie absolue d'une substance pure. Citons quelques valeurs d'entropies standards, l'unité étant [cal.mol⁻¹.K⁻¹] est appelée « unité entropique » [u.e].

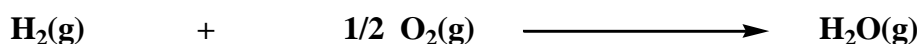
Solides	S_{298}^0 [u.e]	Liquides S_{298}^0 [u.e]	Gaz S_{298}^0 [u.e]
C _{Graphite}	1,37	H ₂ O	16,70
C _{Diamant}	0,60	Hg	18,17
Na	12,20	CCl ₄	51,20
		H ₂	31,23
		O ₂	49,00
		N ₂	45,79

A partir des entropies standards, on peut calculer la variation d'entropie standard (ΔS_{298}^0) d'une réaction donnée selon l'expression suivante :

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{produits}) - \sum S_{298}^0(\text{réactifs})$$

Enoncé :

Calculer l'entropie standard de la réaction suivante :



Sachant que :

Substance	S_{298}^0 [u.e]
H ₂ O(g)	45,10
H ₂ (g)	31,23
O ₂ (g)	49,00

Solution :

$$\Delta S_{298K}^0 = 45,10 - \left(31,23 + \frac{1}{2} * 49,00 \right) \Rightarrow \Delta S_{298K}^0 = -10,63 \text{ u.e}$$

Remarque :

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \text{ (pour une mole)}$$

$$S_T^0 = S_{298K}^0 + \int_{298K}^T \frac{C_P}{T} dT$$

Et pour une réaction on a :

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298K}^0 + \int_{298K}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

Ou :

$$\Delta C_P^0 = \sum C_{P(\text{Produits})}^0 - \sum C_{P(\text{Réactifs})}^0$$

Si on intègre entre les bornes ; $T_1=298\text{K}$ et $T_2=T(\text{K})$

$$d(\Delta S) = \frac{\Delta C_P^0}{T} dT$$

Tableau récapitulatif :

Transformation	Relation entre grandeur d'état	Travail « W »	Chaleur « Q »	ΔU	ΔH	ΔS
Isotherme réversible $T=Cte, dT=0$	$PV=Cte$ $P_i V_i = P_f V_f$ $\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$	$W = -PV \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $Q = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $Q = -nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$	$Q = -W$ $Q = PV \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $Q = nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$	0	0	$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $\Delta S = nR \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$
Isobare réversible $P=Cte, dP=0$	$\frac{V}{T} = Cte$ $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$	$W = -P(V_f - V_i)$ $W = -nR(T_f - T_i)$	$dU = nC_V dT$ $\Delta U = nC_V(T_f - T_i)$	$dH = \delta Q = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$	$dH = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$	$\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $\Delta S = nC_p \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
Isochore réversible $V=Cte, dV=0$	$\frac{P}{T} = Cte$ $\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$	0	$\delta Q = dU$ $\delta Q = nC_V dT$ $Q = nC_V(T_f - T_i)$	$dU = \delta Q = nC_V dT$ $\Delta U = nC_V(T_f - T_i)$	$dH = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$	$\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ $\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$
Adiabatique réversible $Q=0, \delta Q=0$	$PV^\gamma = Cte$ $TV^{\gamma-1} = Cte$ $PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = Cte$	$W = \Delta U = \frac{1}{\gamma-1}(P_f V_f - P_i V_i)$ $W = nC_V(T_f - T_i)$	0	$dU = nC_V dT$ $\Delta U = nC_V(T_f - T_i)$	$dH = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$	0

Exercices d'applications :**Exercice 1.**

- Une barre de fer (Fe) de masse $m=2000$ g, de capacité calorifique massique $c_p=444$ J.mol⁻¹.K⁻¹, et portée préalablement à une température de 80°C, est plongée dans l'eau d'un étang (bassin) à 2°C.

Déterminer :

- i. La variation de l'entropie de la barre de fer (système) ;
- ii. La variation de l'entropie de l'eau ;
- iii. La variation d'entropie totale de la transformation. Interpréter les résultats obtenus.

Solution :

La transformation étudiée est une transformation réel \Rightarrow on parle d'une transformation irréversible.

$$i. \quad \Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_2} m \left(\frac{c_p}{T} \right) dT$$

Avec $T_1=353,15$ K ; $T_2=275,15$ K ; $c_p=444$ J.Kg⁻¹.K⁻¹.

$$\Delta S_{sys} = mc_p \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dT}{T} \right) = mc_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = 2 * 444 * \ln \left(\frac{275,15}{353,15} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = -221,61 \text{ J.K}^{-1}$$

- ii. La variation de l'entropie de l'eau : l'eau constitue le milieu extérieur elle reçoit une quantité de chaleur égale à $-m*c_p*\Delta T$ cédée par la barre de fer ($\sum Q_i=0$).

$$\Delta S_{ext} = \left(\frac{Q}{T_2} \right) = \frac{-mc_p \Delta T}{T_2} = \frac{-2 * 444 * (275,15 - 353,15)}{275,15}$$

$$\Delta S_{ext} = 251,73 \text{ J.K}^{-1}$$

- iii. $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 251,73 - 221,61$

$$\Delta S_{univ} = 30,21 \text{ J.K}^{-1}$$

$\Delta S > 0 \Rightarrow$ La transformation est irréversible ; ceci confirme l'énoncé du 2nd principe de la thermodynamique : « Toute transformation réel est accompagnée d'une augmentation de l'entropie ».

Exercice 2.

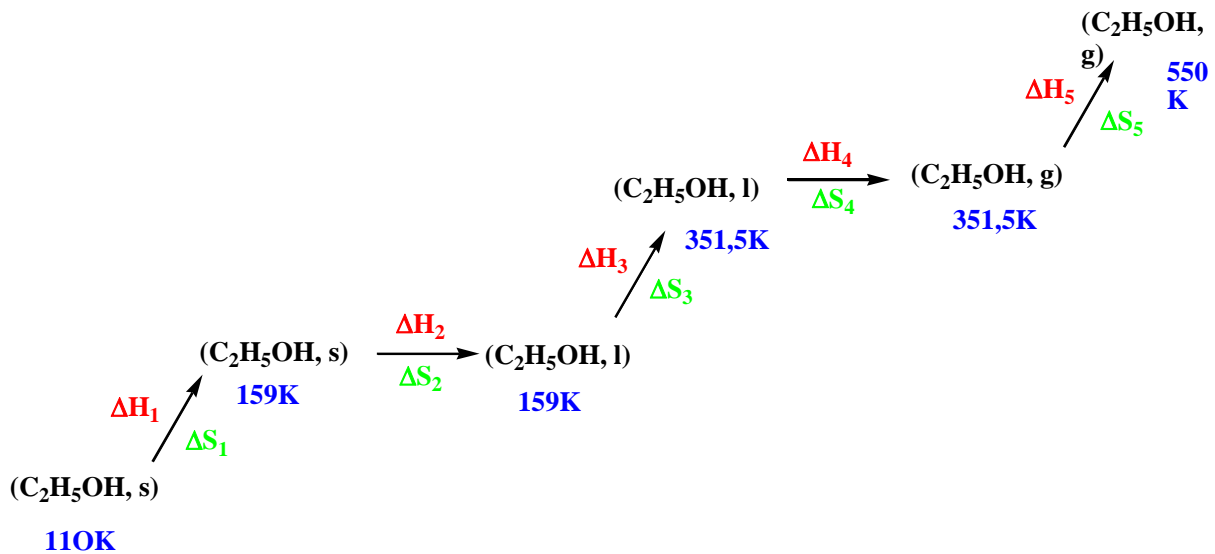
1. Déterminer la variation d'enthalpie si 2 moles de l'éthanol « C₂H₅OH » passent de 100 K à 550 K sous la pression de 1 atm. On donne : $C_{p,C_2H_5OH(s)}=21,44$ cal.mol⁻¹.K⁻¹, C_{p,C_2H_5OH}

$(g)=15,64 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{p,C_2H_5OH(l)} = 26,76 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{fus}} \text{ à } 159\text{K} = 39,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{vap}} \text{ à } 351,5\text{K} = 4,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Dédurre la variation d'entropie accompagnant chaque étape de transformation, l'entropie totale ainsi que l'entropie créée dans chaque transition.

Solution :

1. La variation des états de l'éthanol suivant la température sont décrites dans le schéma suivant :



-Enthalpie d'échauffement de l'éthanol solide est :

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{110}^{159} nC_{p,C_2H_5OH(s)} dT$$

$$\Delta H^\circ_1 = 2 * 21,44 * (159 - 110)$$

$$\Delta H^\circ_1 = 2101,30 \text{ cal}$$

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q_P}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = 2 * 21,44 * \ln \left(\frac{159}{110} \right)$$

$$\Delta S_1 = 15,8 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$$

-L'enthalpie de fusion de l'éthanol :

$$\Delta H^\circ_2 = n\Delta H^\circ_{\text{fus}} = 2 * \left(\frac{39,91}{4,18 * 10^{-3}} \right)$$

$$\Delta H^\circ_2 = 19095,693 \text{ cal}$$

$$\Delta S_2 = n * \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = 2 * \frac{(39,91/4,18. 10^{-3})}{159}$$

$$\Delta S_2 = 120,098 \text{ cal}$$

-L'enthalpie d'échauffement de l'éthanol liquide :

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{159}^{351,5} nC_{p,C_2H_5OH(l)} dT = 2 * 26,76 * (351,5 - 159)$$

$$\Delta H^\circ_3 = 10302,6 \text{ cal}$$

$$\Delta S_3 = \int_{159}^{351,5} \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \int_{159}^{351,5} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_3 = 2 * 26,76 * \ln\left(\frac{351,5}{159}\right)$$

$$\Delta S_3 = 42,457 \text{ cal. K}^{-1}$$

-L'enthalpie de vaporisation de l'éthanol liquide:

$$\Delta H^\circ_4 = n\Delta H^\circ_{vap} = 2 * \left(\frac{4,6}{4,18 * 10^{-3}}\right)$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2200,957 \text{ cal}$$

$$\Delta S_4 = n * \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = 2 * \frac{(4,5/4,18. 10^{-3})}{351,5}$$

$$\Delta S_4 = 6,26 \text{ cal. K}^{-1}$$

-L'enthalpie d'échauffement de l'éthanol gaz:

$$\Delta H^\circ_5 = \int_{351,5}^{550} nC_{p,C_2H_5OH(g)} dT = 2 * 15,64 * (550 - 351,5)$$

$$\Delta H^\circ_5 = 6209,08 \text{ cal}$$

$$\Delta S_3 = \int_{351,5}^{550} \frac{nC_{p,g}}{T} dT = nC_{p,g} \int_{351,5}^{550} \frac{dT}{T} = nC_{p,g} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_3 = 2 * 15,64 * \ln\left(\frac{550}{351,5}\right)$$

$$\Delta S_3 = 14 \text{ cal. K}^{-1}$$

-La chaleur nécessaire pour transformer 2 mol d'éthanol de son état solide à son état vapeur est calculer comme suit :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i = 6209,08 + 2200,957 + 10302,6 + 19095,693 + 2101,30$$

$$\Delta H^\circ = 39909,63 = 39,909. 10^3 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ = \sum \Delta S^\circ_i = 14 + 6,26 + 42,457 + 12,098 + 15,8$$

$$\Delta S^\circ = 90,61 \text{ cal. K}^{-1}$$

-Pour déterminer $S_{créée}$ on doit calculer l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur :

$$\text{Sachant que : } S_{créée} = \Delta S_{sys} - S_{éch}$$

$$S_{éch} = \frac{1}{T} \left(\int_{110}^{159} nC_{p,C2H5OH(s)} + n\Delta H_{fus} \right. \\ \left. + \int_{159}^{351,5} nC_{p,C2H5OH(l)} dT + n\Delta H_{vap} + \int_{351,5}^{550} nC_{p,g} dT \right)$$

$$S_{éch} = \frac{2}{550} (21,44 * (159 - 110) + \frac{39,91}{4,18 * 10^{-3}} + 26,76(351,5 - 159) + \frac{4,6}{4,18 * 10^{-3}} \\ + 15,64 * (550 - 351,5))$$

$$S_{éch} = 72,1 \text{ cal. K}^{-1}$$

$$S_{créée} = \Delta S_{sys} - S_{éch} = 90,61 - 72,1$$

$$S_{créée} = 18,51 \text{ cal. K}^{-1}$$

Exercice 3.

Le rendement maximal d'une machine thermique peut être calculé par le cycle de Carnot qui est une succession de quatre transformations thermodynamiques.

1. Citer ces transformations et représenter le cycle dans un plan de Clapeyron $P = f(V)$.
2. Calculer le rendement maximum d'une machine de Carnot opérant entre les températures 500°C (la source chaude) et 0°C (la source froide). En déduire le travail fourni par cette machine dans le cas où la chaleur fournie à la machine (par la source chaude) est égale à 14,8 KJ.

Solution :

1. Le cycle de Carnot est un cycle ditherme entièrement réversible composé de :

Deux transformations isothermes au contact des sources.

Deux transformations adiabatiques qui permettent de passer d'une source à l'autre.

2. Le rendement maximum d'une machine de Carnot :

$$\eta = \left| \frac{\text{Travail produit}}{\text{Energie dépensée}} \right| = \left| \frac{W_T}{Q_{reçue}} \right| = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Q_1 : source chaude (T_1)

Q_2 : source froide (T_2)

$$\eta = 1 - \frac{273}{500 + 273}$$

$$\eta = 0,64$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} \Rightarrow W = -\eta \times Q_1 = 0,64 \times 14,8$$

$$W = -9,47 \text{ KJ}$$

Exercice 4.

Une mole de gaz parfait subit les transformations réversibles suivantes :

Etat 1 → Etat 2 : Compression adiabatique,

Etat 2 → Etat 3 : Dilatation à pression constante,

Etat 3 → Etat 4 : Détente adiabatique,

Etat 4 → Etat 1 : Refroidissement à volume constant.

Chaque état est défini par la pression P_i , la température T_i et le volume V_i (i variant de 1 à 4).

On appelle γ le rapport des chaleurs molaires C_p/C_v . On définit $a=V_1/V_2$ et $b=V_4/V_3$.

1. Représenter le cycle sur le diagramme de Clapeyron,

-Donner les expressions de la pression, du volume et de la température pour les états (2), (3) et (4) en fonction de P_1 , V_1 , T_1 , a et b .

-Calculer numériquement leurs valeurs.

2. Calculer les travaux et les chaleurs échangés pour toutes les transformations subies. Préciser notamment le sens des échanges,

3. Proposer une expression pour le rendement η d'un moteur fonctionnant suivant ce cycle, en fonction des travaux et des chaleurs échangées.

-Donner l'expression du rendement η en fonction de γ , a et b ,

-Calculer η et vérifier la valeur trouvée.

Données : $\gamma=1,4$, $P_1=1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $a=9$; $T_1=300 \text{ K}$; $b=3$; $C_v=20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution :

Compression adiabatique :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = P_1 \cdot a^\gamma \cdot P_2 = 10^5 \cdot 9^{1,4}$$

$$\Rightarrow P_2 = 2,167 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = a \text{ d'ou: } V_2 = \frac{V_1}{a} \text{ Avec } P_1 V_1 = RT_1 \text{ Soit:}$$

$$V_1 = \frac{8,32 \cdot 300}{10^3} = 0,025 \text{ m}^3$$

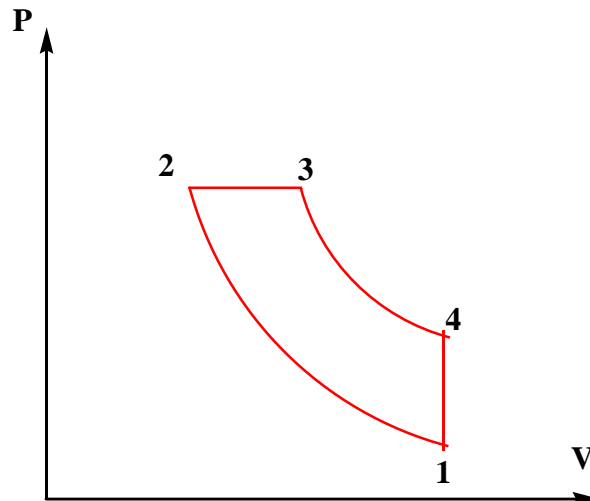
$$\text{et } V_2 = \frac{RT_1}{aP_1} = 0,025/9$$

$$V_2 = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_2 V_2 = RT_2 \text{ soit: } T_2 = \frac{P_1 a^\gamma R T_1}{a R P_1};$$

$$T_2 = a^{\gamma-1} T_1 = 9^{0,4} * 300$$

$$\mathbf{T_2 = 722,4 K}$$



-Dilatation à P=Cte :

$$P_3 = P_2 ; V_3 = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_3 V_3 = RT_3 \text{ d'ou: } T_3 = \frac{P_2 V_3}{R} = \frac{P_1 a^\gamma V_1}{R b}$$

$$T_3 = \frac{10^5 * 9^{1,4} * 0,025}{8,32 * 3}$$

$$\mathbf{T_3 = 2176 K}$$

Détente adiabatique :

$$P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = \frac{P_3}{b^\gamma} = P_1 (a/b)^\gamma$$

$$\Rightarrow P_4 = 10^5 * 3^{1,4}$$

$$\Rightarrow \mathbf{P_4 = 4,65 \cdot 10^5 Pa}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = b \text{ d'ou: } V_3 = \frac{V_4}{b} = \frac{V_1}{b} = \frac{0,025}{3}$$

$$V_3 = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_4 V_4 = RT_4 \Rightarrow T_4 = \frac{P_4 V_1}{R} = \frac{P_1 \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma V_1}{R T_4} = \frac{10^5 * 3^{1,4} * 0,025}{8,32}$$

$$\Rightarrow \mathbf{T_4 = 1402 K}$$

Travail et chaleur échangée de l'état 1 → l'état 2 :

Transformation adiabatique ⇒ pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ;

$$W_{12} = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{(\gamma - 1)} = \frac{21,67 \cdot 10^5 * 2,77 \cdot 10^{-3} - 0,025 \cdot 10^5}{0,4}$$

$$W_{12} = 8,756 \text{ J (reçu)}$$

Travail et chaleur échangée de l'état 2 → l'état 3 :

Pression constante $\Rightarrow W_{23} = -P_2(V_3 - V_2) = -21,67 \cdot 10^5(8,33 - 2,77) \cdot 10^{-3}$

$$\Rightarrow W_{23} = -12048 \text{ J (cédé à l'extérieur)}$$

Variation de l'énergie interne du gaz $C_v (T_3 - T_2)$; $\Delta U = 20,8 * (2176 - 722,4)$

$$\Delta U = 30235 \text{ J}$$

$$Q_{23} = \Delta U - W_{23} = 30235 - (-12048) \Rightarrow Q_{23} = 42283 \text{ J (reçu)}$$

Travail et chaleur échangée de l'état 3 → l'état 4 :

Adiabatique \Rightarrow pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :

$$W_{34} = \frac{(P_4 V_4 - P_3 V_3)}{(\gamma - 1)} = \frac{4,65 \cdot 10^5 * 25 \cdot 10^{-3} - 21,67 \cdot 10^5 * 8,33 \cdot 10^{-3}}{0,4}$$

$$W_{34} = -16065 \text{ J (perdu)}$$

Travail et chaleur échangée de l'état 3 → l'état 4 :

Volume constant $\Rightarrow W_{41} = 0$

La chaleur échangée est égale à la variation d'énergie interne du gaz :

$$Q_{41} = C_v (T_1 - T_4) = 20,8(300 - 1402)$$

$$Q_{41} = -22922 \text{ J (cédée à l'extérieur)}$$

Rendement :

Il représente le taux de conversion en travail de l'énergie thermique reçue.

Energie thermique reçue = 42 283 J ; travail fourni - travail reçu :

$$-16065 - 12048 + 8756 = -19357 \text{ J}$$

$$\eta = -\frac{-19357}{42283} = 0,46$$

Autre méthode :

$$\eta = \frac{1 + Q_2}{Q_1}$$

Avec ;

Q_1 chaleur reçue et Q_2 chaleur cédée,

$$\eta = \frac{1 + (-22921)}{42283} = 1 - 0,54$$

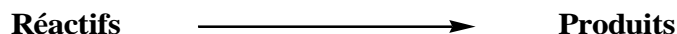
$$\eta = 0,46$$

Chapitre IV.

Application du 1^{er} et 2nd principe aux réactions
chimiques-thermochimie

1. Thermochimie relative au 1^{er} principe :

a) Chaleur Q_p et Q_v :



-Réaction exothermique : dégagement de chaleur,

-Réaction endothermique : absorption de chaleur,

b) Réaction à volume constant :

1^{er} principe et système fermé $\Rightarrow W_p + Q_p = \Delta U$,

Transformation isochore $\Rightarrow W_p = \int -PdV = 0$ ($V = Cte$)

$$Q_v = \Delta U = U_f - U_i$$

c) Réaction à pression constante :

1^{er} principe pour un système ouvert : $W_R + Q_p = \Delta U$

-Transformation isobare : $Q_p = \Delta H = H_f - H_i$

$$\Delta H > 0 \Rightarrow \text{Endothermique et } \Delta H < 0 \Rightarrow \text{Exothermique}$$

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 de gaz, l'état standard est celui du gaz parfait « $PV=nRT$ » à la pression $P=1\text{bar}$ et la température T .

-Pour un constituant en phase condensée (solide ou liquide) l'état standard est celui du corps pur dans le même état physique à la température T et une pression $P=1\text{atm}$.

-L'état standard d'un corps pur est l'état physique dans lequel il se trouve sous une pression de 1atm et à la température de 25°C .

Exemple :

- H_2O à 298K et $P=1\text{atm}$ est liquide à 298K et CH_4 à la même pression est un gaz,

-Une réaction chimique s'effectue dans les conditions standards, lorsqu'elle est faite dans les mêmes conditions standards des réactifs et produits ($T=298\text{K}$; $P=1\text{atm}$).

3. L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$:

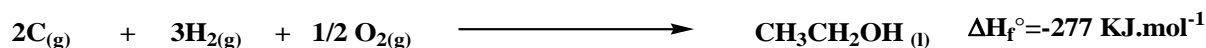
L'enthalpie standard de formation à T d'un composé chimique $\Delta_f H^\circ(T)$:



$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2(\text{g}))} - \Delta H^\circ_{f(\text{Graphite})} - \Delta H^\circ_{f(\text{O}_2(\text{g}))}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2(\text{g}))} = -94,05 \text{ Kcal}$$

Réaction de formation de l'éthanol :



L'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état de référence est nulle.

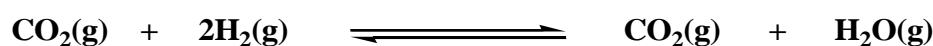
Exemple :

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_{(s)}) = 0; \Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 0$$

Toute réaction peut être écrite comme suivant :

$$\Delta H_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ \text{ Avec } \nu_i < 0 \Rightarrow \text{Pour les réactifs et } \nu_i > 0 \Rightarrow \text{Pour les produits}$$

Exemple :



$$\Delta H_R^\circ = -\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(g)) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(g))$$

Conclusion :

L'enthalpie standard de formation d'un élément (carbone, fer, soufre,...) ou d'un corps simple (O₂, H₂,...) dans l'état standard est nulle.

Lors d'une réaction chimique :

$$\Delta H_{\text{Réaction}} = \sum \Delta H_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H_{f(\text{réactifs})}$$

4. Enthalpie de dissociation :

a) *Enthalpie de liaison :*



$$D_{\text{A-B}} = \Delta H_f^\circ(0^\circ\text{K}) \approx \Delta H_f^\circ(\text{T})$$

-L'enthalpie de liaison est toujours positive puisqu'elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour casser la liaison ; exprimée en KJ.mol⁻¹.

-Ces énergies permettent de trouver l'enthalpie standard de réaction ΔH_f° .

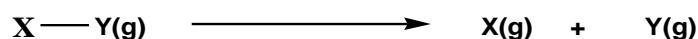
Exemple :



$$\Delta H_f^\circ = 4D_{\text{C-H}} + D_{\text{Br-Br}} + D_{\text{C-Br}} - 3D_{\text{C-H}} - D_{\text{H-Br}}$$

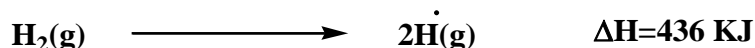
-Energie de liaison (D_{X-Y}) ou enthalpie molaire de dissociation.

-La variation d'enthalpie qui correspond à la rupture de la liaison X-Y :



Exemple :

A 25°C et 1 bar il faut fournir 436 J de chaleur à une mole de gaz H₂(g) pour la dissociée entièrement en 2 moles d'atomes de H.



-L'énergie de liaison H-H est l'enthalpie de la réaction de dissociation de $\text{H}_2=436 \text{ KJ}$.

b) *Enthalpie de changement d'état physique* ($\Delta\text{H}_{\text{fus}}$, $\Delta\text{H}_{\text{vap}}$, $\Delta\text{H}_{\text{sol}}$, ...):

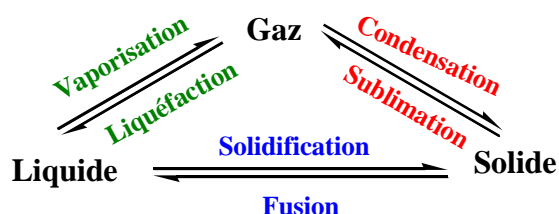
-L'enthalpie de changement d'état physique d'un corps pur est la variation d'enthalpie $\Delta\text{H}=\text{H}_2-\text{H}_1$ qui accompagne le passage du système d'un état physique 1 à un autre état physique 2.

-On définit l'enthalpie de changement d'état molaire [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] ou massique [$\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}$].

-Ce changement s'effectue à une pression constante. $\text{Q}_{\text{p}(1,2)}=\Delta\text{H}_{(1,2)}$; $\text{Q}_{\text{p}(1,2)}$ est appelée aussi chaleur latente de changement d'état. Latente indique que cette quantité est cachée avant d'être absorbée ou dégagée.

-Donc on aura également un changement d'entropie :

$$\Delta\text{H}_{(1,2)} = mL_{(1,2)} \text{ et } \Delta\text{S}_{(1,2)} = \frac{mL_{(1,2)}}{T_0}$$

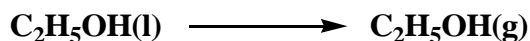


-Les trois enthalpies standard de changement d'état sont reliées par la relation suivante :

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{sub}}=\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{fus}}+\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{vap}}$$

Elles sont notées : $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{fus}}$ ou L°_{f} ; $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{vap}}$ ou L°_{vap} ou encore chaleur latente de changement d'état.

Exemple :



$$\begin{aligned} \Delta\text{H}^{\circ}_{\text{vap}} &= \Delta\text{H}^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})} - \Delta\text{H}^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})} \\ &= (-56,07) - (-66,19) = 10,12 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{vap}} \text{ ou } L_{\text{vap}} = 42,3 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Donc : } \Delta\text{H}^{\circ}_{\text{liq}} = -42,3 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{vap}} = -\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{liq}};$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{fus}} = -\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{sol}};$$

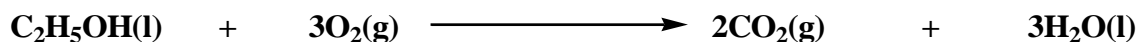
$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{sub}} = -\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{cond}}$$

5. Enthalpie d'une réaction chimique:

b) Loi de Hess :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réaction}} = \sum \Delta H^{\circ}_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H^{\circ}_{f(\text{réactifs})}$$

Exemple :

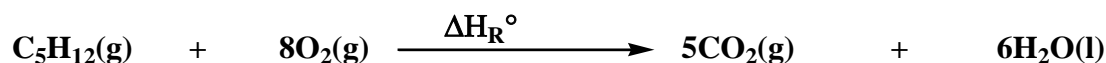


$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réaction}} = 2\Delta H^{\circ}_{f(\text{CO}_2(\text{g}))} + 3\Delta H^{\circ}_{f(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} - \Delta H^{\circ}_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}))} - 3\Delta H^{\circ}_{f(\text{O}_2(\text{g}))}$$

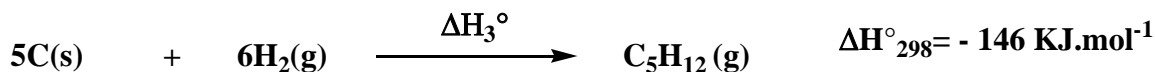
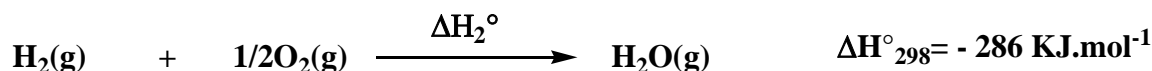
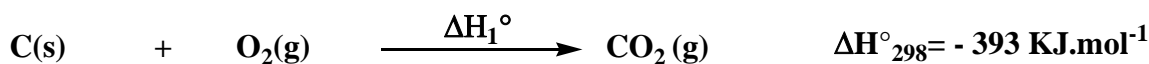
$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réaction}} = 2(-94,052) + 3(-68,315) - (-66,19) - 3(0)$$

$$= -188,104 - 204,94 + 66,19$$

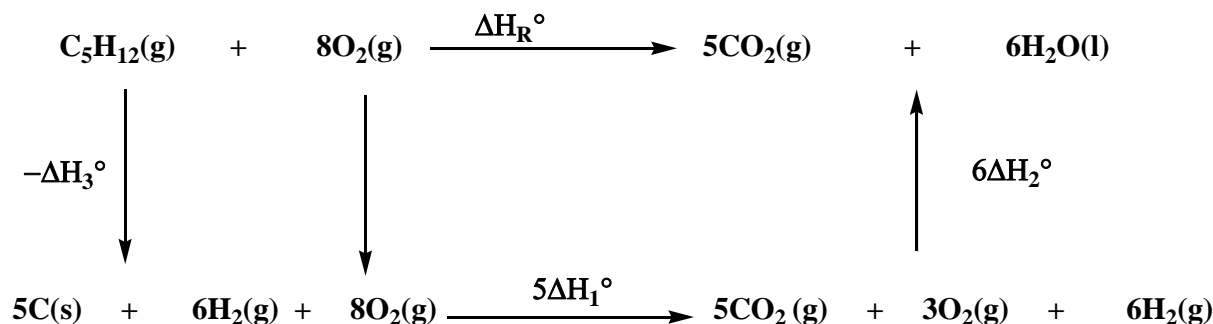
$$= \mathbf{-326,85 \text{ Kcal.mol}^{-1}}$$



Les enthalpies de formation sont :



D'où :

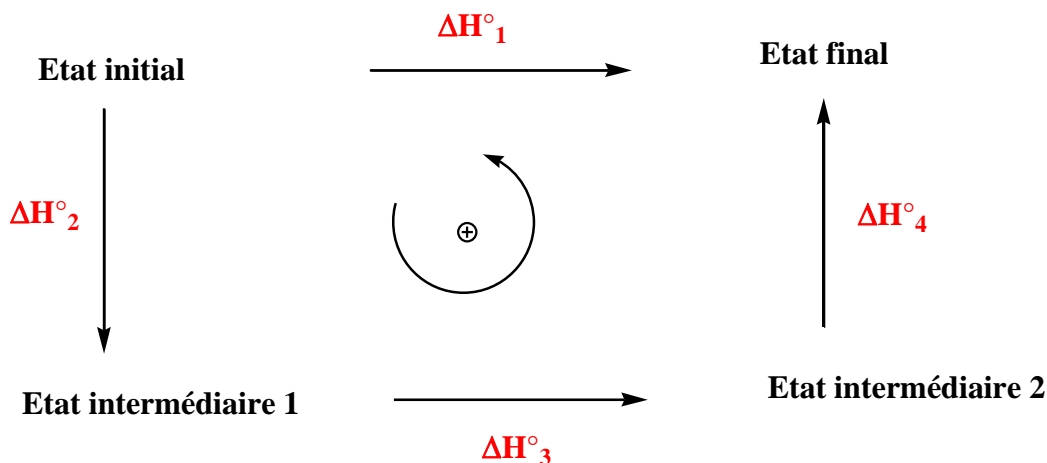


$$\Delta H^{\circ}_R = -\Delta H^{\circ}_3 + 5\Delta H^{\circ}_1 - 6\Delta H^{\circ}_2$$

$$\Delta H^{\circ}_R = -(-146) + 5(-393) - 6(-286)$$

$$\Delta H^{\circ}_R = \mathbf{-103 \text{ kJ}}$$

Dans le cas d'un cycle : $\sum \Delta H_i = 0$



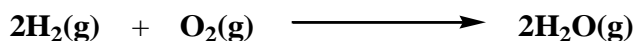
Exemple:

5. Energie de liaison ou enthalpie de liaison :

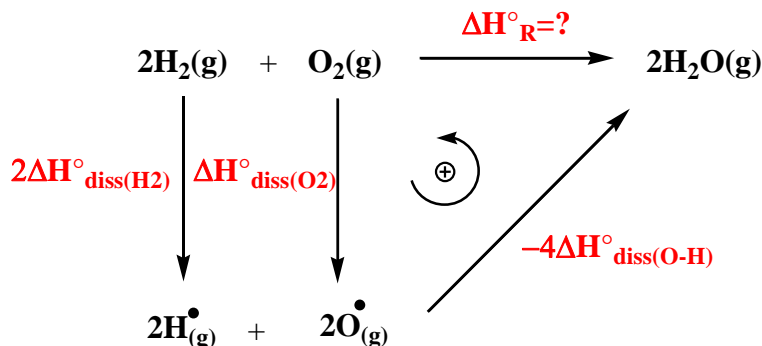
L'application de la loi de Hess permet de conclure que :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réaction},298} = \sum E_{I,298}(\text{Liasons des produits}) - \sum E_{I,298}(\text{Liasons des réactifs})$$

Exemple :



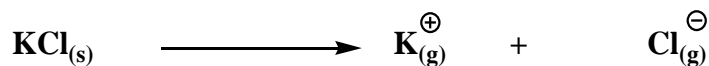
$$\Delta H^{\circ} = 4 E_{I(\text{O-H})} - 2 E_{I(\text{H-H})} - E_{I(\text{O=O})}$$



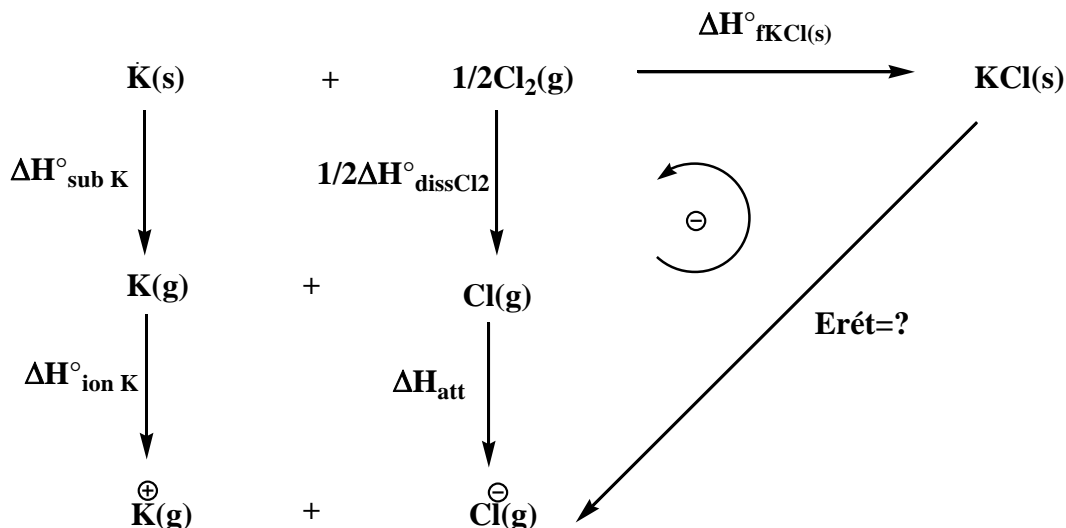
$$\Delta H^{\circ}_R = -4\Delta H^{\circ}_{\text{diss}(\text{O-H})} + 2\Delta H^{\circ}_{\text{diss}(\text{H}_2)} + \Delta H^{\circ}_{\text{diss}(\text{O}_2)} = -345 \text{KJ.mol}^{-1}$$

6. Energie réticulaire (cycle de Born-Haber):

C'est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.



-Cycle de Born-Haber :



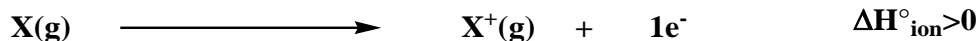
Données :

$\Delta H^\circ_{fKCl(s)} = -453 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{subK(s)} = 89 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{ionK(s)} = 418 \text{ KJ.mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{diss Cl_2} = 244 \text{ KJ.mol}^{-1}$; A.e (affinité électronique) = $349 \text{ KJ.mol}^{-1} = -E_{att}$ (énergie d'attachement)

$$E_{Rét} = -\Delta H^\circ_{fKCl(s)} + \Delta H^\circ_{subK(s)} + \Delta H^\circ_{ionK(s)} + 1/2 \Delta H^\circ_{diss Cl_2} - A.e$$

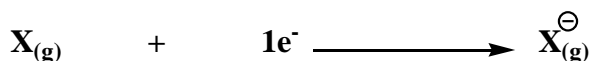
$$E_{Rét} = 733 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

7. Enthalpie de formation des atomes gazeux:



Il faut fournir de l'énergie pour arracher un e⁻ : E_i (eV).

-Enthalpie standard d'attachement électronique (E_{att}) :



C'est l'opposé de l'énergie interne à 0°K.

$$E_{att} = E_{X^-} - E_X$$

Si : $E_{att} > 0 \Rightarrow E_{X^-} > E_X$: X^- est moins stable que X et inversement.

-Affinité électronique « A.e » : C'est l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique.

l'A.e est d'autant plus grande que l'anion X^- est stable.

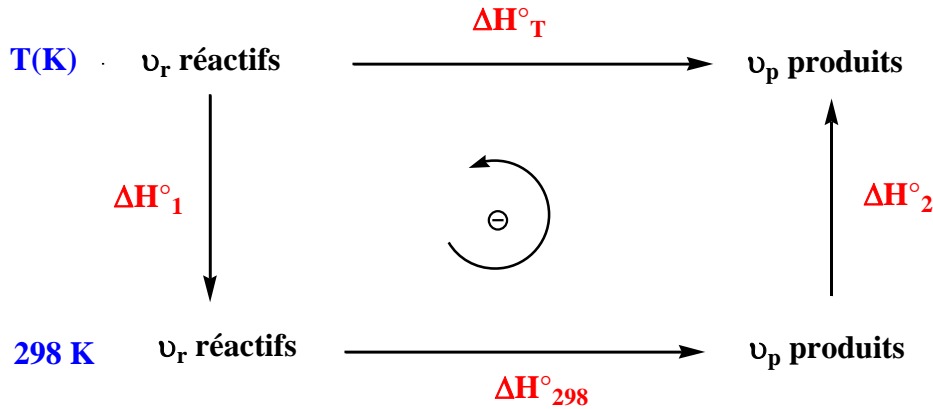
L'affinité électronique est l'énergie dégagée lors de l'attachement de l'électron tandis que l'énergie d'attachement est l'énergie à fournir au système électron+atome pour attacher l'électron. Ce sera donc positif dans un cas et négatif dans l'autre.

8. Loi de Kirchhoff :

$$\Delta_R H^\circ_{T_2} = \Delta_R H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C^\circ_P dT$$

$$\Delta_R U^\circ_{T2} = \Delta_R U^\circ_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta_R C^\circ_V dT$$

-Diagramme de Hess :



-La variation d'enthalpie à une température T est :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$$

Avec :

$$\Delta H^\circ_1 = \int_T^{298} \vartheta_r C_{P(\text{réactifs})} dT = \vartheta_r C_{P(\text{réactifs})} (298 - T)$$

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{298}^T \vartheta_p C_{P(\text{produits})} dT = \vartheta_p C_{P(\text{produits})} (T - 298)$$

Donc :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + [\vartheta_p C_{P(\text{produits})} - \vartheta_r C_{P(\text{réactifs})}] (T - 298)$$

-Le résultat est généralisé sous forme de la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

Avec :

$$\Delta C_P = \sum_i \vartheta_i C_{P(\text{produits})} - \sum_j \vartheta_j C_{P(\text{réactifs})}$$

9. Température de flamme et pression d'explosion :

a) *Température de flamme :*

C'est la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isobare.

La température de flamme « T_f » est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^\circ_T + \int_T^{T_{\text{flam}}} \left[\sum_i n_i C_{p,m(\text{produits})} \right] dT = 0$$

b) *Température d'explosion :*

C'est la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isochore.

La température d'explosion « T_{exp} » est donnée par la relation :

$$\Delta_r U^\circ_T + \int_T^{T_{exp}} \left[\sum_i n_i C_{V,m}(\text{produits}) \right] dT = 0$$

10. Variation des chaleurs de réactions en fonction de la température :

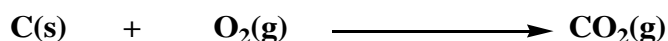
On peut prévoir l'enthalpie d'une réaction à l'aide de trois méthodes basées sur les trois principes :

⊙ Méthode 1.

L'enthalpie de formation d'une substance est indépendante de la méthode utilisée pour l'obtenir (la fonction d'état ne dépend pas de l'état initial et de l'état final):

$$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}} = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{réactifs})}$$

Exemple :

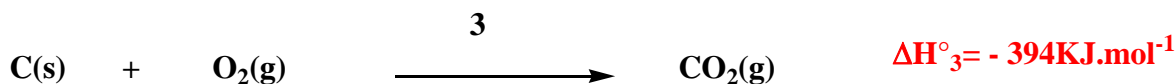
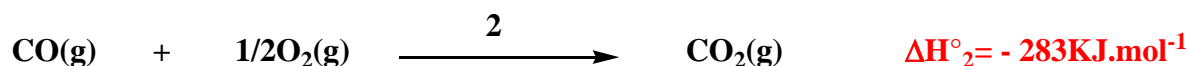
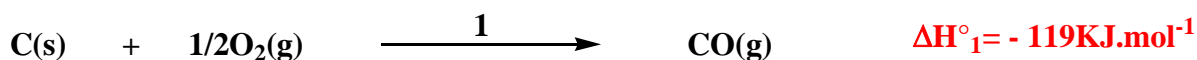


$$\Delta H_f^\circ = -394 - 0 - 0 = -394 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

⊙ Méthode 2.

$$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}} = \sum \Delta H^\circ_i$$

Exemple :



$$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$$

⊙ Méthode 3.

Une réaction peut se résumer en des liaisons brisées et d'autres formées.

Exemple :



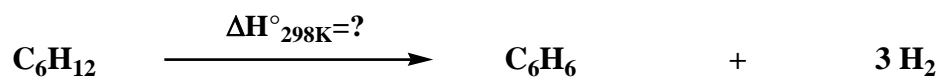
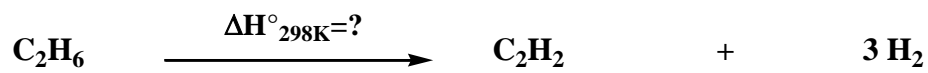
Energies absorbées par des ruptures de liaisons	Energies dégagées par la formation de liaisons
4*C-H=4*431,1=1652,4 KJ.mol ⁻¹	2*C=O=2*803,5=1607 KJ.mol ⁻¹
2*O=O=2*498,4=996,8 KJ.mol ⁻¹	4*O-H=4*462,9=1851,6 KJ.mol ⁻¹
Totale : 2649,2 KJ.mol ⁻¹	Totale : 3458,6 KJ.mol ⁻¹

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réaction}} = -809,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Exercices d'applications :

Exercice 1.

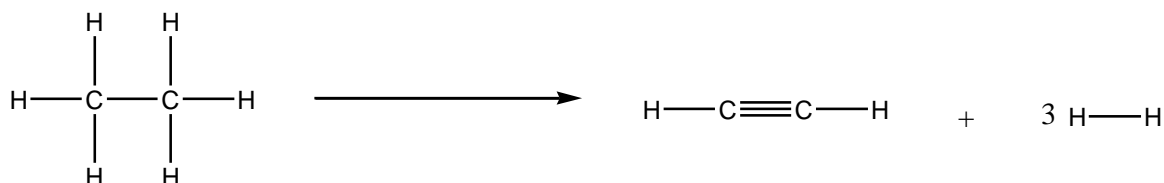
-Calculer ΔH°_{298K} des réactions suivantes :



A partir des données suivantes :

Nature de la liaison	Energie de liaison E_i [kcal.mol ⁻¹]
H-H	104
C-H	99
C-C	83
C=C	147
C≡C	200

Solution :

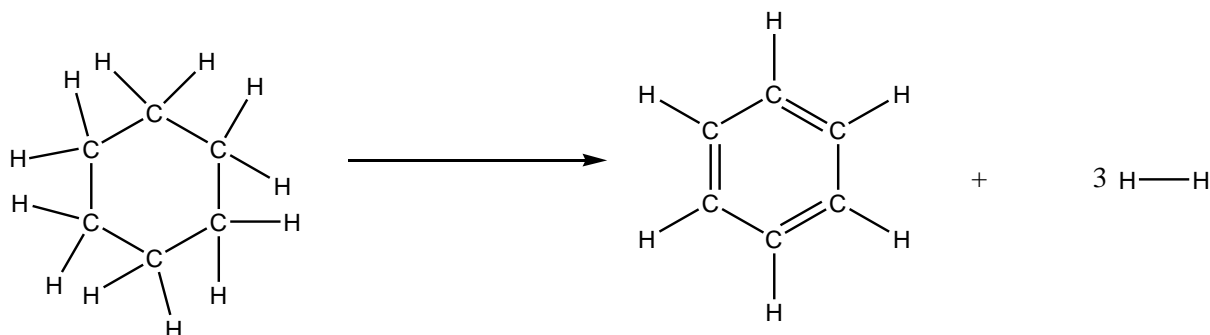


$$\Delta H^\circ_{298K} = \sum E_{\text{Réactifs}} - \sum E_{\text{Produits}}$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = (E_{\text{C-C}} + 6 * E_{\text{C-H}}) - (E_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2 * E_{\text{C-H}} + 3 * E_{\text{H-H}})$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = (83 + 6 * 99) - (200 + 2 * 99 + 3 * 104)$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = 957 \text{ kcal.}$$



$$\Delta H^\circ_{298K} = \sum E_{\text{Réactifs}} - \sum E_{\text{Produits}}$$

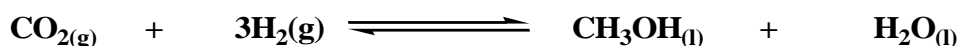
$$\Delta H^\circ_{298K} = (6 * E_{\text{C-C}} + 12 * E_{\text{C-H}}) - (3 * E_{\text{C-C}} + 3 * E_{\text{C=C}} + 6 * E_{\text{C-H}} + 3 * E_{\text{H-H}})$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = (6 * 83 + 12 * 99) - (3 * 83 + 3 * 147 + 6 * 99 + 3 * 104)$$

$$\Delta H^\circ_{298K} = 90 \text{ kcal.}$$

Exercice 2.

La réaction de formation du méthanol (CH₃OH) à pression constante dégage une quantité de chaleur de l'ordre de 49,5 kJ.mol⁻¹ à 298,15 K.



- Déterminer la chaleur de formation du méthanol,
- La température de cette réaction est de 500°C ; calculer dans ce cas la variation de l'énergie interne ainsi que l'enthalpie de vaporisation de 200 g de méthanol sachant que la chaleur latente de fusion du méthanol $L_f = 99,16 \text{ J.g}^{-1}$.
- 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 ₂ O(l)	H ₂ O(g)	CH ₃ OH(l)	CH ₃ OH(g)
$\Delta H^\circ_{f,298K}(\text{Kcal.mol}^{-1})$	-94,052	00	-68,315	-57,796	-57,23	-48,27
$C^\circ_{p,298K}(\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	8,87	6,89	17,997	8,025	19,15	10,49

Solution :

- L'enthalpie de formation du méthanol :

On applique la loi de Hess : $\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{f,produits} - \sum \Delta H^\circ_{f,réactifs}$

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{f,CH_3OH(l)} + \Delta H^\circ_{f,H_2O(l)} - \Delta H^\circ_{f,CO_2(g)} - 3 * \Delta H^\circ_{f,H_2(g)}$$

$$\Delta H^\circ_{f,CH_3OH(l)} = \Delta H^\circ_R - \Delta H^\circ_{f,H_2O(l)} + \Delta H^\circ_{f,CO_2(g)} + 3 * \Delta H^\circ_{f,H_2(g)}$$

Sachant que : $\Delta H^\circ_{f,H_2(g)} = 0$

On aura :

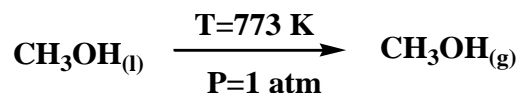
$$\Delta H^\circ_{f,CH_3OH(l)} = \Delta H^\circ_R - \Delta H^\circ_{f,H_2O(l)} + \Delta H^\circ_{f,CO_2(g)}$$

A.N.

$$\Delta H^\circ_{f,CH_3OH(l)} = \left(-\frac{49,5}{4,18}\right) + 68,315 - 94,052$$

$$\Delta H^\circ_{f,CH_3OH(l)} = -232,647 \text{ Kcal}$$

- L'évaporation du méthanol consiste à :



On applique la formule suivante :

$$Q_V = Q_P - \Delta n. R. T$$

$\Delta n=1-0=1$ (on ne prend en considération que les réactifs en phase gaz ; ici $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$).

$$\Delta U = Q_V = -49,5 - 1 * 8,314 * 10^{-3} * 773$$

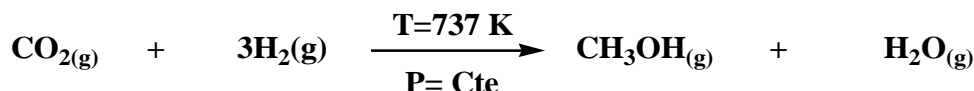
$$Q_V = -55,926 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour 200 g de méthanol l'énergie interne sera donc :

$$\Delta U = \frac{-55,926 * 200}{32}$$

$$\Delta U = -349,537 \text{ kJ}/200\text{g}$$

3. 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 :

$$-\Delta H^{\circ}_{773K} = \int_{773K}^{T_{\text{flamme}}} (C_{P,\text{CH}_3\text{OH}(g)} + C_{P,\text{H}_2\text{O}(g)}) dT$$

Il faut déterminer en premier ΔH°_{773K} en applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

Avec :

$$\Delta C_P = \sum_i \vartheta_i C_{P(\text{produits})} - \sum_j \vartheta_j C_{P(\text{réactifs})}$$

$$\Delta C_P = C_{p,\text{CH}_3\text{OH}(g)} + C_{p,\text{H}_2\text{O}(g)} - C_{p,\text{CO}_2(g)} - 3 * C_{p,\text{H}_2(g)}$$

$$\Delta C_P = 19,15 + 8,025 - 8,87 - 3 * 6,89$$

$$\Delta C_P = -2,365 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} = -9,88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{773} = -49,5 - 9,88 * 10^{-3} * (773 - 298)$$

$$\Delta H^{\circ}_{773} = -54,193 \text{ kJ}$$

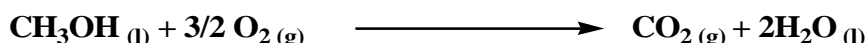
$$-\Delta H^{\circ}_{773K} = \int_{773K}^{T_{\text{flamme}}} (C_{P,\text{CH}_3\text{OH}(g)} + C_{P,\text{H}_2\text{O}(g)}) dT$$

$$\Rightarrow 54,193 = (10,49 + 8,025) * 4,18 * 10^{-3} * (T_{\text{flamme}} - 773)$$

$$T_{\text{flamme}} = 1472,97 \text{ K}$$

Exercice 3.

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante:



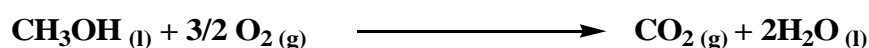
1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide. On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O(l)}$ et de $\text{CO}_2\text{(g)}$ $\Delta H_f^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C .
3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à $64,5^\circ\text{C}$ et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante: $C_p(\text{H}_2\text{O, l}) = 75,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O, g}) = 38,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 81,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) = 53,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solution :

1. Calcul de $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$:



En appliquant la loi de Hess $\Rightarrow \Delta H^\circ_{R(298)} = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{réactifs})}$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{R(298)} = 2\Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)} - \Delta H^\circ_{f(\text{CH}_3\text{OH})} - \frac{3}{2}\Delta H^\circ_{f(\text{O}_2)}$$

$$\Delta H^\circ_{f(\text{O}_2)} = 0$$

D'où :

$$\Delta H^\circ_{f(\text{CH}_3\text{OH})} = 2\Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)} - \Delta H^\circ_{R(298)}$$

$$\Delta H^\circ_{f(\text{CH}_3\text{OH})} = 2 * (-285,2) + (393,5) - (-725,2)$$

$$\Delta H^\circ_{f(\text{CH}_3\text{OH})} = -238,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. On applique la loi de Kirchoff pour calculer $\Delta H^\circ_{R(333)}$:

$$\Delta H^\circ_{R(333)} = \Delta H^\circ_{R(298)} + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_{p,\text{CO}_2} + 2 * C_{p,\text{H}_2\text{O}} - C_{p,\text{CH}_3\text{OH}} - \frac{3}{2}C_{p,\text{O}_2} = 36,4 + 2 * 75,2 - 53,5 - \frac{3}{2} * 34,7$$

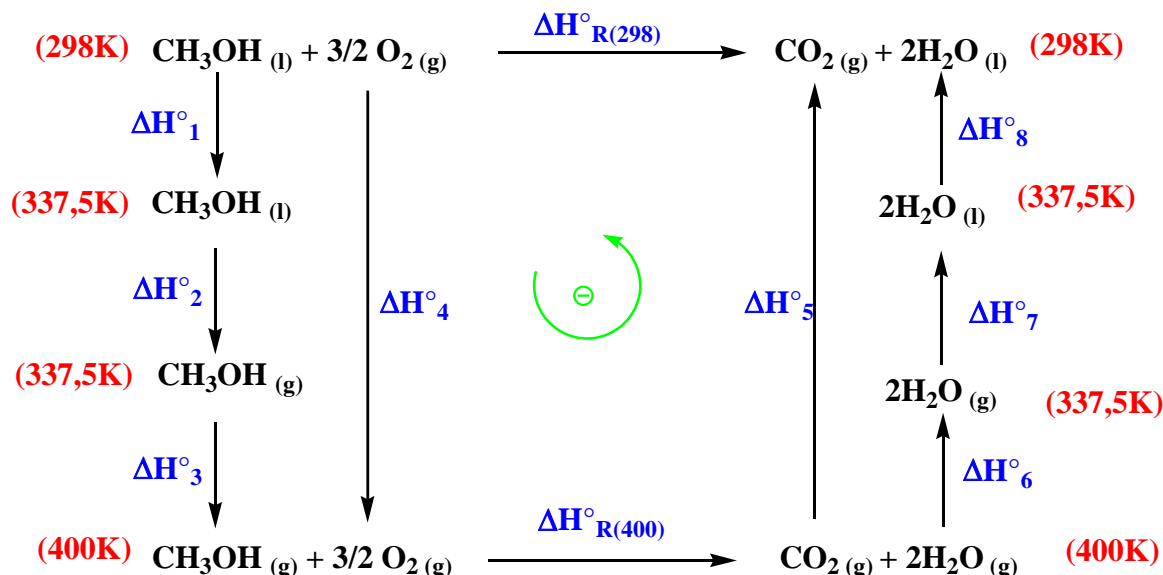
$$\Delta C_p = 81,25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{R(333)} = -725,2 + 81,25 * 10^{-3} * (333 - 298)$$

$$\Delta H^\circ_{R(333)} = -722,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Enthalpie à T=127°C : $\Delta H^\circ_{R(400)} = ?$

On a le cycle :



On a :

$$\Delta H^\circ_{R(298)} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_{R(400)} + \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ_6 + \Delta H^\circ_7 + \Delta H^\circ_8$$

D'où :

$$\Delta H^\circ_{R(400)} = \Delta H^\circ_{R(298)} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_7 - \Delta H^\circ_8$$

Avec :

$$\Delta H^\circ_{R(298)} = -725,2 \text{ kJ}, \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_{\text{vap}(\text{CH}_3\text{OH})} = 35400 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298}^{337,5} C_{p(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}))} dT = 81,6 * (337,5 - 298) = 3223,2 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{337,5}^{400} C_{p(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}))} dT = 53,5 * (400 - 337,5) = 3343,75 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \frac{3}{2} * \int_{298}^{400} C_{p(\text{O}_2(\text{g}))} dT = \frac{3}{2} * 34,7 * (400 - 298) = 5309,1 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_5 = - \int_{298}^{400} C_{p(\text{CO}_2(\text{g}))} dT = -36,4 * (400 - 298) = -3712,8 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_6 = - \int_{373}^{400} 2 * C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} dT = -2 * 38,2 * (400 - 373) = -2062,8 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_7 = -2 * \Delta H^{\circ}_{vap(H_2O)} = -2 * 44 * 10^3 = \mathbf{-88000J}$$

$$\Delta H^{\circ}_8 = - \int_{298}^{373} 2 * C_{p(H_2O(l))} dT = -2 * 75,2 * (373 - 298) = \mathbf{-11280 J}$$

D'où :

$$\Delta H^{\circ}_{R(400)} = -725200 - 57779,55$$

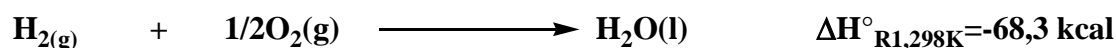
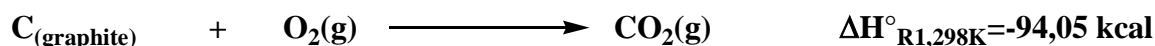
$$\mathbf{\Delta H^{\circ}_{R(400)} = -667,42 kJ}$$

Exercice 4.

L'enthalpie molaire de combustion du méthane à 25°C est sous une atmosphère ; libère 212,8 kcal.

1. Ecrire la réaction chimique de combustion du méthane,
2. Déterminer son enthalpie et la nature de cette réaction,
3. En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U^{\circ}_{R,298K}$ de la réaction en question,

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



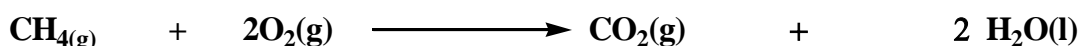
4. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta H^{\circ}_{f,298K}(CH_4(g))$,
5. Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous 1 atm et à la température de 1273K, en utilisant la méthode du cycle.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

$C_{p,CH_4(g)} = 13,2 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$, $C_{p,O_2(g)} = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$, $C_{p,CO_2(g)} = 11,2 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$, $C_{p,H_2O(g)} = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$, $C_{p,H_2O(l)} = 18,0 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$, L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H^{\circ}_{vap,373K}(H_2O(l)) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Solution :

1. La réaction de combustion du méthane :



2. La réaction libère 212,8 kcal $\Rightarrow \Delta H^{\circ}_R = -212,8 \text{ kcal} \Rightarrow$ c'est une réaction exothermique.
3. Calcul de l'énergie interne $\Delta U^{\circ}_{R(298)}$:

$$\Delta H^{\circ}_R - \Delta U^{\circ}_R = RT\Delta n \Rightarrow \Delta U^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - RT\Delta n$$

$$\Delta n = \sum n_{(produits)} - \sum n_{(réactifs)} = 1 - (1 + 2) = -2 \text{ (uniquement les gaz)}$$

$$\Rightarrow \Delta U_R^\circ = -212,8 - 2 * 298 * (-2) * 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \Delta U_R^\circ = -211,61 \text{ kcal}$$

4. Calcul de $\Delta H_{f, CH_4(g)}^\circ$:

On applique dans ce cas la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}} = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{réactifs})}$$

$$\Delta H^\circ_{R(298)} = \Delta H^\circ_{f(CO_2)} + 2\Delta H^\circ_{f(H_2O)} - \Delta H^\circ_{f(CH_4)} - 2\Delta H^\circ_{f(O_2)}$$

Avec :

$$\Delta H^\circ_{f(O_2)} = 0$$

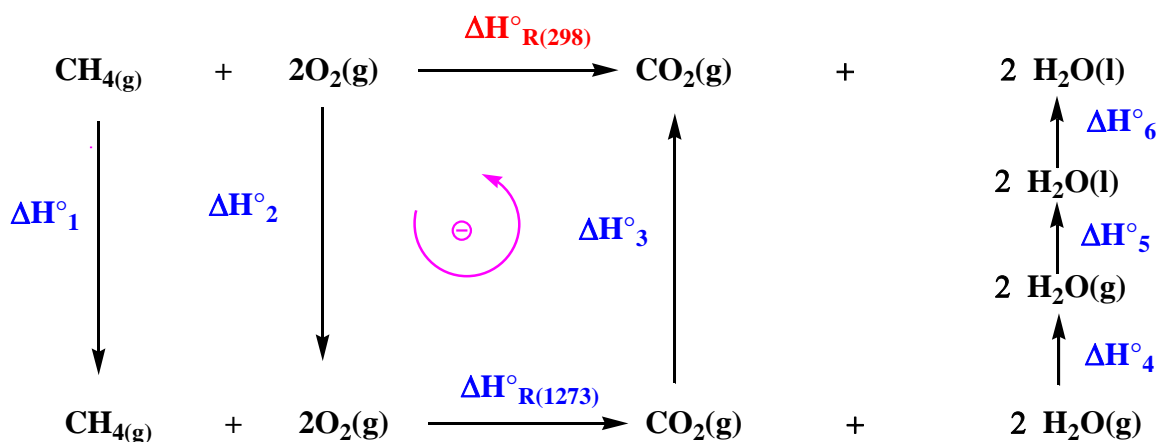
d'où :

$$\Delta H^\circ_{f(CH_4)} = \Delta H^\circ_{R(298)} - \Delta H^\circ_{f(CO_2)} - 2\Delta H^\circ_{f(H_2O)}$$

$$\Delta H^\circ_{f(CH_4)} = -94,05 + 2(-68,3) + 212,8$$

$$\Delta H^\circ_{f(CH_4)} = -17,85 \text{ kcal}$$

5. Calcul de $\Delta H^\circ_{R(1273)}$, à cette température tous les produits sont gazeux, on a le cycle :



$$\Delta H^\circ_{R(298)} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{R(1273)} + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ_6$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{R(1273)} = \Delta H^\circ_{R(298)} - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298}^{1273} C_{p,CH_4(g)} dT = 12 * (1273 - 298) * 10^{-3} = 12,87 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{1273} 2 * C_{p,O_2(g)} dT = 2 * 7,6 * (1273 - 298) * 10^{-3} = 14,82 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{1273}^{298} C_{p,CO_2(g)} dT = 11,2 * (298 - 1273) * 10^{-3} = -10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{1273}^{373} 2 * C_{p,H_2O(g)} dT = 2 * 9,2 * (373 - 1273) * 10^{-3} = -16,56 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_5 = -2 * \Delta H^\circ_{vap} = -2 * 9,7 = -19,4 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ_6 = \int_{373}^{298} 2 * C_{p,H_2O(l)} dT = 2 * 18 * (298 - 373) * 10^{-3} = -2,7 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_{R(1273)} = -212,8 - 12,87 - 14,82 + 10,92 + 16,56 + 19,4 + 2,7$$

$$\Delta H^\circ_{R(1273)} = -190,91 \text{ kcal}$$

Chapitre V.

Enthalpie libre-Energie libre

1. Introduction :

-Lors d'une transformation réelle, un système isolé évolue dans le sens d'une augmentation de l'entropie ; mais la majorité des systèmes ne sont pas isolés ; il faut chercher d'autres critères pour la prévision du sens de l'évolution.

-L'état d'équilibre est défini comme étant l'état de stabilité maximale ; une fois que cet état est atteint, le système perd toute tendance à se transformer.

-L'équilibre thermodynamique est achevé lorsque le système n'échange pas d'énergie ou de matière avec l'extérieur.

2. Evolution isotherme à volume constant : Energie libre « F » :

- On se propose d'évaluer le travail maximal fourni par un système non isolé évoluant à volume constant. Dès lors, il va falloir faire intervenir une nouvelle fonction thermodynamique qui peut nous renseigner sur ce travail. On considère alors qu'une transformation isotherme réversible faisant passer le système isolé de l'état initial **1** à un état final **2** ; soit ΔU la variation de l'énergie interne, le travail maximal fourni est égal à :

$$W_{max} = \Delta U - Q_{rév} \Rightarrow W_{max} = \Delta U - T\Delta S$$

Ou :

$$W_{max} = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)$$

En appelant : **F=U-TS**

On obtient :

$$W_{max} = F_2 - F_1 = \Delta F$$

-La fonction F, dépend uniquement de l'état initial et final, c'est une fonction thermodynamique appelée « Energie libre » ou fonction de HELMHOLTZ (Helmholtz).

-Le travail étant fourni, donc il est négatif, et par suite ΔF est négatif. En conséquence à T et V sont constants, le système non isolé évolue dans le sens d'une diminution de l'énergie libre.

Il est en équilibre lorsque $\Delta F=0$.

En conclusion, si à T et V constants, on a :

$\Delta F < 0$: Evolution du système non isolé, de l'état 1 à 2 est possible,

$\Delta F > 0$: Evolution du système non isolé, de l'état 1 à 2 est impossible,

$\Delta F = 0$: le système est en équilibre.

-Pour une transformation infiniment petite :

$$dF = dU - TdS - SdT;$$

à $T = Cte$:

$$dF = dU - TdS \Rightarrow \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

3. Evolution isotherme à pression constante : Enthalpie libre :

-Dans ce cas le système isolé subit une variation du volume $\Delta V = V_2 - V_1$ suivant une transformation à T et P constantes.

-Le travail « utile », caractéristique de l'évolution d'un système non isolé :

$$W_{utile} = W_{max} - (-P\Delta V) = W_{max} + P(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow W_{utile} = U_2 - TS_2 - U_1 + TS_1 + PV_2 - PV_1$$

Ou :

$$W_{utile} = (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

En appelant : $G = H - TS$

On appelle enthalpie libre ou fonction de Gibbs (G) : fonction thermodynamique :

$$W_{utile} = G_2 - G_1 = \Delta G$$

\Rightarrow Puisque le travail est négatif (fourni) ; l'évolution d'un système non isolé exige une diminution de l'enthalpie libre donc « les conditions d'évolution d'un système non isolé, à T et P constantes est : $\Delta G < 0$ »

Critères des transformations :

-Puisque la plupart des processus se produisent à T et P constantes, on utilisera l'enthalpie libre « G » pour prévoir le sens d'une transformation. Pour cela, il suffit de calculer ΔG :

-Si $\Delta G < 0 \Rightarrow$ La transformation considérée est réalisable spontanément,

-Si $\Delta G > 0 \Rightarrow$ La transformation inverse qui se réalisera ;

-Si $\Delta G = 0 \Rightarrow$ L'enthalpie libre est constante, le système est en équilibre.

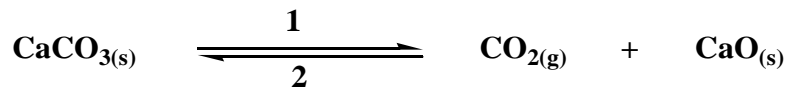
$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \quad (\text{à } T = cte)$$

$$\Rightarrow dG = dH - TdS$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Application :

Soit la réaction suivante à 25°C :



-Déterminer le sens de la réaction sachant que :

Composés	CO _{2(g)}	CaO _(s)	CaCO _{3(s)}
ΔG°_f (kJ.mol ⁻¹)	-395	-604	-1129
S°_{298} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	214	40	93
ΔH°_f (kJ.mol ⁻¹)	-393,59	-635,09	-1206,9

Solution :

$$\begin{aligned}\Delta G_{R,298}^0 &= \sum G_{f,produits}^0 - \sum G_{f,réactifs}^0 \\ \Delta G_{R,298}^0 &= \Delta G_{f,CO_2(g)}^0 + \Delta G_{f,CaO(s)}^0 - \Delta G_{f,CaCO_3(s)}^0 \\ \Delta G_{R,298}^0 &= -395 - 604 + 1129 \\ \Delta G_{R,298}^0 &= +130 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$\Delta G_{R,298}^0 > 0 \Rightarrow$ Cette réaction ne peut pas évoluer dans le sens 1 (formation du gaz carbonique). Le signe positif de l'enthalpie libre montre qu'on ne verra jamais (dans les conditions standards) le calcaire se transformer en chaux vive avec dégagement du CO_2 ; autrement toutes les carrières de calcaire et de marbre disparaîtraient.

4. Application aux réactions chimiques :

-Les valeurs des enthalpies libres de formation (ΔG°_f) sont données dans des tables, pour $T=298 \text{ K}$ et $P=1 \text{ atm}$.

-Par convention, l'enthalpie libre des corps simples est nulle à l'état standard ($T=298 \text{ K}$, $P=1 \text{ atm}$).

-L'enthalpie libre « ΔG » peut être déduite du calcul de ΔH et ΔS :

$$\Delta G^{\circ}_{298K} = \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

- Connaissant ΔG°_{298K} , il est possible de calculer ΔG°_T en intégrant entre $298K$ et $T \text{ K}$, l'expression suivante :

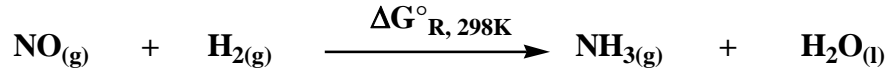
$$d\Delta G^{\circ} = -\Delta S^{\circ} \cdot dT$$

- En admettant que ΔS° varie relativement peu avec la température, ΔG°_T est égale à :

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_{298K} - \int \Delta S^{\circ}_T dT$$

Exercices d'application :**Exercice 1.**

Soit la réaction de réduction de NO suivante :



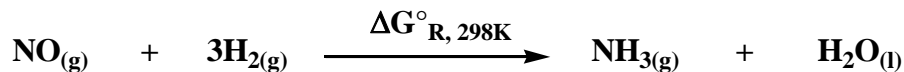
- 1) Equilibrer l'équation précédente ;
- 2) Calculer l'enthalpie libre dans les conditions ambiantes de température et de pression ;
- 3) On mène la réaction à 200°C ; Expliquer dans ce cas la spontanéité de la réaction.

On donne :

Produits	C_p° [cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	S°_{298K} [cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	$\Delta H^{\circ}_{f,298K}$ [cal.mol ⁻¹]	$\Delta G^{\circ}_{f,298K}$ [cal.mol ⁻¹]
NO _(g)	7,14	21,57	20,69	50,33
H _{2(g)}	6,89	31,21	0	0
NH _{3(g)}	8,50	46,04	-11,04	-3,99
H _{2O(g)}	17,99	16,75	-68,31	-56,70

Solution :

- 1) L'équation s'écrit comme suit:



- 2) Pour calculer l'enthalpie libre de la réaction on appliqué l'équation:

$$\Delta G^{\circ}_{R,298K} = \sum \Delta G^{\circ}_{f(\text{produits})} - \sum \Delta G^{\circ}_{f(\text{réactifs})}$$

$$\Delta G^{\circ}_{R,298K} = (\Delta G^{\circ}_{f\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta G^{\circ}_{f\text{NH}_3(g)}) - (3 * \Delta G^{\circ}_{f\text{H}_2(g)} + \Delta G^{\circ}_{f\text{NO}(g)})$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ}_{R,298K} = (\Delta G^{\circ}_{f\text{H}_2\text{O}(l)} + \Delta G^{\circ}_{f\text{NH}_3(g)}) - (3 * \Delta G^{\circ}_{f\text{H}_2(g)} + \Delta G^{\circ}_{f\text{NO}(g)})$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ}_{R,298K} = (-3,99 - 56,70) - (50,33 + 0)$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ}_{R,298K} = -111,02 \text{ cal}$$

$\Delta G^{\circ}_{R,298K} < 0 \Rightarrow$ La réaction est spontanée dans ces conditions.

- 3) $\Delta G^{\circ}_{R,498K} = ?$

$$\Delta G^{\circ}_{R,498K} = \Delta G^{\circ}_{R,298K} - \int \Delta S^{\circ}_{498K} dT$$

-On doit calculer en premier lieu la variation de l'entropie à cette température (498K) :

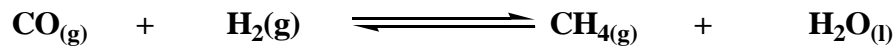
$$\Delta S^{\circ}_{498K} = \Delta S^{\circ}_{298K} - \Delta C_p^{\circ} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

-On doit déterminer ΔS°_{298K} et ΔC_p° :

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{298K} &= \sum \Delta S^\circ_{Produits} - \sum \Delta S^\circ_{Réactifs} \\ \Rightarrow \Delta S^\circ_{298K} &= (S^\circ_{NH_3} + S^\circ_{H_2O}) - (3 * S^\circ_{H_2} + S^\circ_{NO}) \\ \Rightarrow \Delta S^\circ_{298K} &= (46,04 + 16,75) - (3 * 31,21 + 21,47) \\ &\Rightarrow \Delta S^\circ_{298K} = -52,41 \text{ cal. K}^{-1} \\ \Delta C^\circ_p &= \sum \Delta C^\circ_{p(produits)} - \sum \Delta C^\circ_{p(Réactifs)} \\ \Delta C^\circ_p &= (17,99 + 8,50) - (3 * 6,89 + 7,14) \\ &\Delta C^\circ_p = -1,32 \text{ cal. K}^{-1} \\ \Delta G^\circ_{R,498} &= -10,36 - (-53,08) * (498 - 298) \\ &\Delta G^\circ_{R,498} = 10,60 \text{ kcal} \\ \Delta G^\circ_{R,498} > 0 &\Rightarrow \text{la réaction n'est pas spontanée.} \end{aligned}$$

Exercice 2.

Soit la réaction de méthanation suivante :



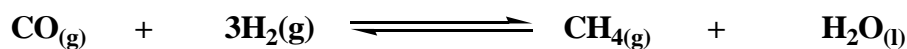
1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction sachant que :

Composés	CO _(g)	H ₂ (g)	H ₂ O _(l)	CH ₄ (g)
ΔG°_f (kcal.mol ⁻¹)	-32,778	00	-54,638	-12,146
S°_{298} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	47,214	31,23	16,75	44,53
ΔH°_f (kJ.mol ⁻¹)	-26,416	00	-68,315	-17,88
C°_p [cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	6,958	6,89	17,997	8,51

2. La réaction est-elle spontanée dans les conditions standards ?
3. Calculer l'enthalpie libre à 400 K en envisageant les deux cas :
 - i. ΔS° ne dépend pas de la température ;
 - ii. ΔS° dépend de la température.

Solution :

1. On équilibre la réaction de méthanation qui devient:



$$\Delta G^\circ_{R,298K} = \sum \Delta G^\circ_{f(produits)} - \sum \Delta G^\circ_{f(réactifs)}$$

$$\Delta G^\circ_{R,298K} = (\Delta G^\circ_{CH_4(g)} + \Delta G^\circ_{H_2O(l)}) - (3 * \Delta G^\circ_{H_2(g)} + \Delta G^\circ_{CO(g)})$$

Puisque $\Delta G^\circ_{H_2(g)} = 0$ (corps pur simple), il vient que :

$$\Delta G^\circ_{R,298K} = (\Delta G^\circ_{CH_4(g)} + \Delta G^\circ_{H_2O(l)}) - (\Delta G^\circ_{CO(g)})$$

$$\text{A.N. } \Delta G^\circ_{R,298K} = -12,146 - 54,638 + 32,778$$

$$\Delta G^\circ_{R,298K} = -34,006 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

2. $\Delta G^\circ_{R,298K} < 0 \Rightarrow$ La réaction est spontanée

3. $\Delta G^\circ_{R,400K} = ?$

ΔS° ne dépend pas de la température :

$$\Delta G^\circ_{R,400K} = \Delta G^\circ_{R,298K} - \Delta S^\circ_{R,298K} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S^\circ_{R,298K} = \sum \Delta S^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{réactifs}}$$

$$\Delta S^\circ_{R,298K} = (\Delta S^\circ_{CH_4(g)} + \Delta S^\circ_{H_2O(l)}) - (3 * \Delta S^\circ_{H_2(g)} + \Delta S^\circ_{CO(g)})$$

$$\Delta S^\circ_{R,298K} = (44,53 + 16,75) - (3 * 31,21 + 47,214)$$

$$\Delta S^\circ_{R,298K} = -79,564 \text{ cal/K}$$

$$\Delta G^\circ_{R,400K} = -34,006 - 79,564 * (400 - 298)$$

$$\Delta G^\circ_{R,400K} = 8081,522 \text{ cal}$$

ΔS° dépend de la température :

$$d(\Delta S^\circ_T) = \frac{\Delta C^\circ_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \Delta C^\circ_P \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

$$\Delta C^\circ_P = \sum \Delta C^\circ_{P,Produits} - \sum \Delta C^\circ_{P,Réactifs}$$

$$\Delta C^\circ_P = [C_{p,H_2O(l)} + C_{p,CH_4(g)}] - [C_{p,CO(g)} + 3 * C_{p,H_2(g)}]$$

$$\Delta C^\circ_P = (17,997 + 8,51) - (6,958 + 3 * 6,89)$$

$$\Delta C^\circ_P = -1,121 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{400K} = -79,564 - 1,121 \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

Sachant que :

$$d\Delta G^\circ = -\Delta S^\circ \cdot dT$$

$$\text{Il vient que : } d(\Delta G^\circ_T) = \left(-79,564 - 1,121 \ln\left(\frac{T}{298}\right)\right) dT$$

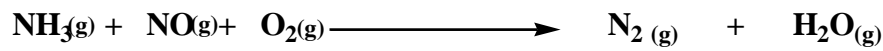
En intégrant cette formule entre les bornes 298 et 400K on obtient :

$$\Delta G^\circ_{400K} = -34,006 + 79,564 * 102 + 1,121 * 400 \ln\left(\frac{400}{298}\right) - 1,121 * 102$$

$$\Delta G^\circ_{400K} = 8,1 \text{ kcal}$$

Exercice 3.

L'oxyde d'azote (NO) est considéré comme l'un des polluants les plus importants générés par les pots d'échappements d'automobiles. L'élimination de cet oxyde se fait généralement par réduction en présence de l'ammoniac (NH₃), suivant la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction,
2. Cette réaction est-elle possible d'un point de vue thermodynamique dans les conditions standard ? Et à 273K ?

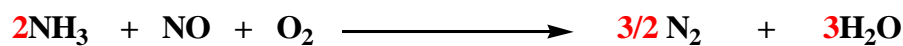
On donne :

Produits	$C_p^\circ [\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$	$S^\circ_{298\text{K}} [\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$	$\Delta H^\circ_{f,298\text{K}} [\text{cal.mol}^{-1}]$	$\Delta G^\circ_{f,298\text{K}} [\text{cal.mol}^{-1}]$
NO(g)	7,14	21,57	20,69	50,33
O ₂ (g)	7,015	49,005	0	0
NH ₃ (g)	8,50	46,04	-11,04	-3,99
H ₂ O(g)	17,99	16,75	-68,31	-56,70

Solution :

1. L'enthalpie standard:

En équilibrant l'équation on obtient :



On applique la loi de Hess : $\Delta H_{R,298}^0 = \sum \Delta H_{f,produits}^0 - \sum \Delta H_{f,réactifs}^0$

$$\Delta H_{R,298}^0 = \frac{3}{2} * \Delta H_{f,N_2}^0 + 3 * \Delta H_{f,H_2O}^0 - 2 * \Delta H_{f,NH_3}^0 - \Delta H_{f,NO}^0 - \Delta H_{f,O_2}^0$$

$$\Delta H_{R,298}^0 = 0 - 3 * 68,31 + 2 * 11,04 - 0 - 20,69$$

$$\Delta H_{R,298}^0 = -203,54 \text{ cal}$$

2. La spontanéité de la réaction peut être vérifiée à travers le signe de l'enthalpie libre :

$$\Delta G^{\circ}_{298K} = \sum \Delta G^{\circ}_{f(\text{produits})} - \sum \Delta G^{\circ}_{f(\text{réactifs})}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298K} = \frac{3}{2} * \Delta G^{\circ}_{f,N_2} + 3 * \Delta G^{\circ}_{f,H_2O} - 2 * \Delta G^{\circ}_{f,NH_3} - \Delta G^{\circ}_{f,NO} - \Delta G^{\circ}_{f,O_2}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298K} = 3*(-56,70) + 0 - 2*(3,99) - 50,33 - 0$$

$$\Delta G^{\circ}_{298K} = -212,45 \text{ cal. K}^{-1}$$

$\Delta G^{\circ}_{298K} < 0 \Rightarrow$ *la réaction est spontanée*

Exercice 4.

- Une compression isotherme (21°C) réversible de 3 moles d'Argon (Ar) supposé gaz parfait ; mène la pression de ce gaz de 2,5 atm à 98 atm.

1. Calculer $\Delta U, \Delta H, W, Q, \Delta G$ et ΔF .

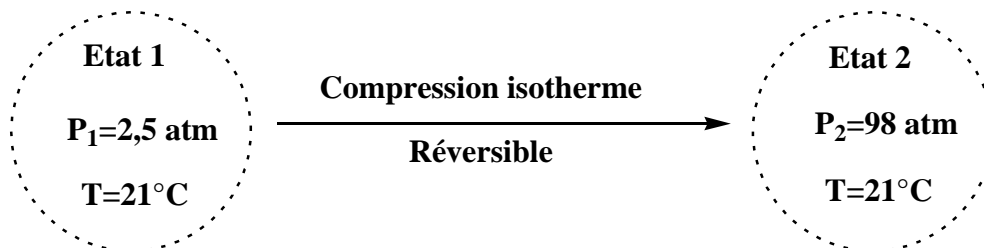
2. Indiquer parmi les grandeurs calculées, celles qui sont invariables, si la compression se fait de manière irréversible.

- Si le même gaz subi une autre transformation réversible de l'état 1 défini par $P_1=2$ atm et $T_1=21^{\circ}\text{C}$ à l'état 2 défini par $P_2=100$ atm et $T_2=600^{\circ}\text{C}$.

1. Déterminer $\Delta U, \Delta H, W, Q, \Delta G$ et ΔF . Avec $C_p^{\circ} = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ on suppose que C_p ne dépend pas de la température. et que $\Delta S^{\circ} = 154,732 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2. Que peut-on conclure sur le calcul de certaines grandeurs ?

Solution :



1. La transformation se fait à une température constante $\Rightarrow T=Cte \Rightarrow \Delta T=0 \Rightarrow \Delta U=\Delta H=0$.

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q_{rév} = -W_{rév}$$

$$W_{rév} = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 8,314 * 294,15 * \ln\left(\frac{98}{2,5}\right)$$

$$W_{rév} = 8971,98 J.mol^{-1} = -Q_{rév}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -R * \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta S = -8,314 * \ln\left(\frac{98}{2,5}\right)$$

$$\Delta S = -30,501 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$G = H - T * S \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$A T = Cte \Rightarrow \Delta T = 0 \text{ et } \Delta H = 0 \Rightarrow \Delta G = -T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta G = -T\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta G = -294,15 * (-30,501)$$

$$\Rightarrow \Delta G = 8971,89 J.mol^{-1}$$

$$F = U - T * S \Rightarrow \Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T$$

$$A T = Cte \Rightarrow \Delta T = 0 \text{ et } \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta F = -T\Delta S = \Delta G$$

$$\Rightarrow \Delta F = 8971,89 J.mol^{-1}$$

2. Calcul des mêmes paramètres lors d'une transformation Isotherme adiabatique irréversible :

Une fonction d'état est définie comme étant indépendante du chemin suivi de ce fait les fonctions U, H, S, G et U sont inchangeables car elles sont considérées comme fonction d'état en revanche W et Q ne le sont pas et dépendent du chemin suivi. Dans ce cas W et Q ne peuvent pas être calculés car il y'a une multitude de chemins possibles à suivre.

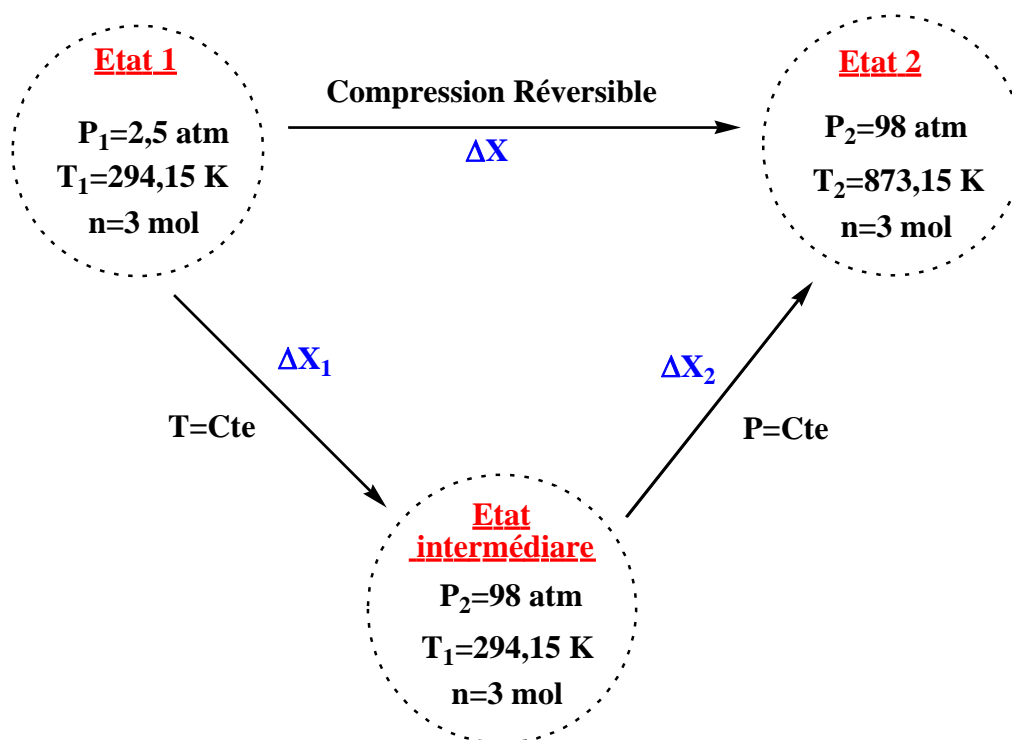
-On peut schématiser les transformations comme indiqué dans le schéma ci-dessus :

On désigne les fonctions U, H, S, G et F par X ; donc $\Delta X = \Delta X_1 + \Delta X_2$

ΔX_1 : désigne les transformations qui se font à température constante,

ΔX_2 : désigne les transformations qui se font à pression constante,

ΔX : la transformation globale (compression réversible).



🔥 Calcul de ΔH :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\text{A } T = \text{Cte} \Rightarrow \Delta H_1 = 0 \Rightarrow \Delta H_1 = \Delta H_2$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H_p = C_p (T_2 - T_1) = 20,8 * (873,15 - 294,15)$$

$$\Delta H = 12043,2 \text{ J. mol}^{-1}$$

🐾 Calcul de ΔU :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$A T = Cte \Rightarrow \Delta U_1 = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta U_2$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - nR\Delta T$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - nR(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_2 = 12043,2 - 3 * 8,314. (873,15 - 294,15)$$

$$\Delta U_2 = -2398,218 \text{ J. mol}^{-1}$$

🐾 Calcul de ΔS :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = -R. \ln \frac{P_2}{P_1} = -8,314. \ln \left(\frac{98}{2,5} \right) = -30,501 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 20,8. \ln \left(\frac{873,15}{294,15} \right)$$

$$\Delta S_2 = 22,630 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = -30,501 + 22,630$$

$$\Delta S = -7,871 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$$

🐾 Calcul de ΔG :

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 \text{ avec } \Delta H_1 = 0 \Rightarrow \Delta G_1 = -T\Delta S_1$$

$$\Rightarrow \Delta G_1 = -294,15 * (-30,501)$$

$$\Rightarrow \Delta G_1 = 8971,869 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \text{ et à } P = \text{Cte} \Rightarrow dP = 0$$

$$\Rightarrow dG = -SdT$$

$$\Rightarrow \Delta G = -S\Delta T$$

D'où :

$$\Delta G_2 = -\Delta S_{298}^0 \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta G_2 = -154,732 \cdot (873,15 - 294,15)$$

$$\Delta G_2 = -89589,828 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 8971,869 - 89589,828$$

$$\Delta G = -80617,959 \text{ J. mol}^{-1}$$

🍷 Calcul de ΔF :

$$\text{On a : } \Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2$$

$$\Delta F_1 = \Delta G_1 = 8971,869 \text{ J. mol}^{-1} \text{ car à } T=\text{Cte} \Rightarrow \Delta T=0 \text{ et donc : } \Delta U=\Delta H=0$$

Sachant que :

$$F = U - TS \text{ et } H = U + PV \Rightarrow U = H - PV$$

On aura :

$$F = H - PV - TS = H - TS - PV = G - PV = G - nRT$$

$$\Delta F = \Delta G - nR\Delta T = \Delta G_2 - nR(T_2 - T_1)$$

$$\text{A.N : } \Delta F_2 = -89589,828 - 3 * 8,314 * (873,15 - 294,15)$$

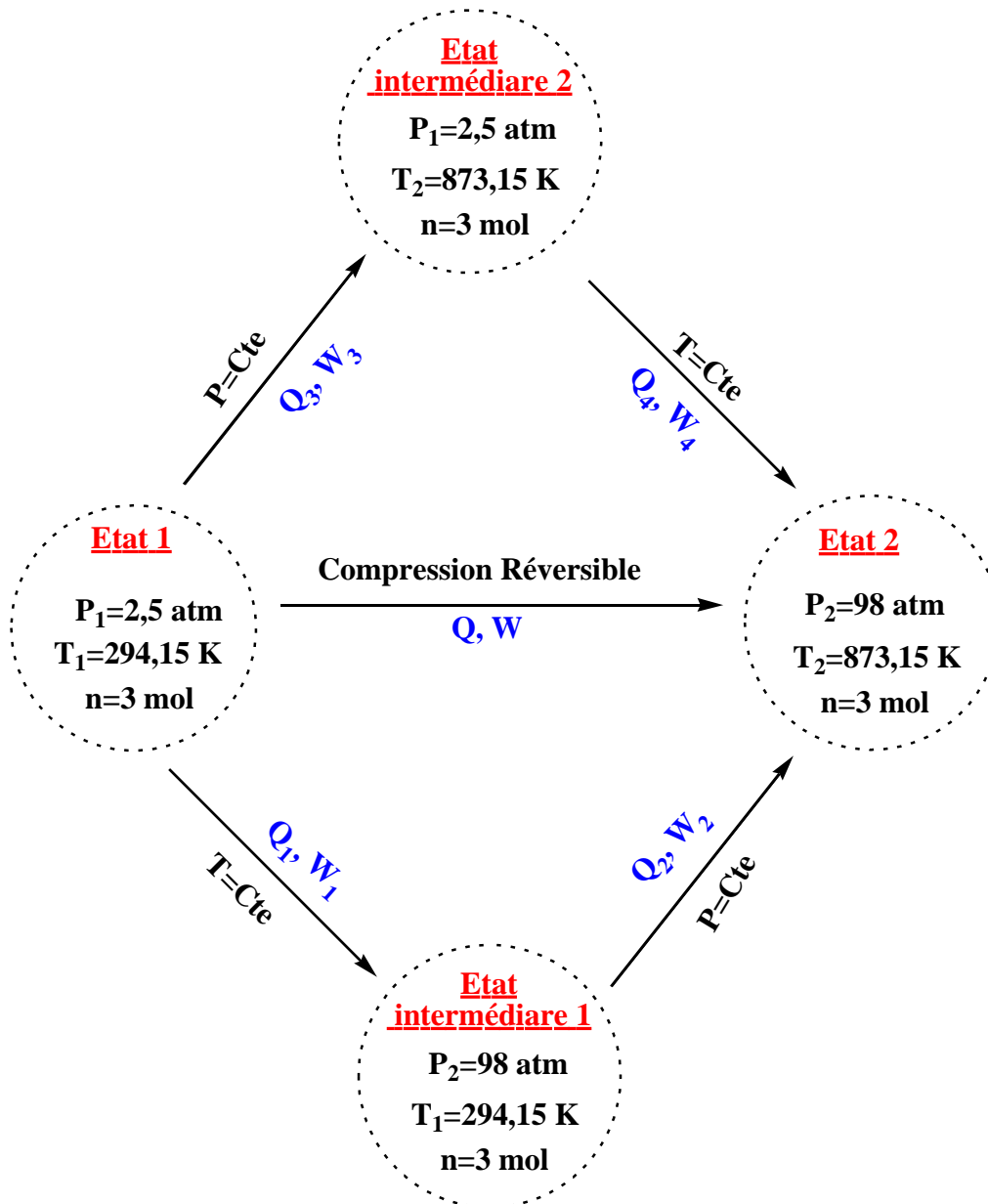
$$\Delta F_2 = -104031,246 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 = 8971,869 - 104031,246$$

$$\Delta F = -95059,377 \text{ J. mol}^{-1}$$

🍷 Calcul de W et Q :

Dans ce cas, W et Q ne sont pas fonctions d'état leurs valeurs dépendant du chemin suivi donc il existe plusieurs chemins à suivre pour passer de l'état 1 à l'état 2. On peut vérifier ceci en donnant deux exemples différents :



Premier chemin : On gardera la température constante et on variera la pression et puis on variera la température en gardant la pression constante, il l'en résulte que :

Lors d'une transformation isotherme on a : $W_1 = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = 3 * 8,314 * 294,15 * \ln \left(\frac{98}{2,5} \right)$

$$W_1 = 26915,941 \text{ J.mol}^{-1}$$

Lors d'une transformation isobare on a : $W_2 = \int_{V_1}^{V_2} -P_2 dV = -P_2 \cdot (V_2 - V_1)$

Il s'agit d'un gaz parfait donc on aura :

$$W_2 = -P_2 \cdot \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) = -nR \cdot (T_2 - T_1)$$

$$W_2 = -3 * 8,314 * (873,15 - 294,15)$$

$$W_2 = -14441,418 \text{ J.mol}^{-1}$$

En fin : $W = W_1 + W_2 = 26915,941 - 14441,418$

$$W = 12474,523 \text{ J.mol}^{-1}$$

La quantité de chaleur « Q » peut être déduite comme suite :

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - W = 7229,394 - 12474,523$$

$$Q = 5245,129 \text{ J.mol}^{-1}$$

Deuxième chemin : On gardera la pression constante et on variera la température et puis on variera la pression en gardant la température constante, il l'en résulte que :

$$W_3 = -P_1 \cdot (V_2 - V_1) = P_1 \cdot \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) = nR \cdot (T_2 - T_1)$$

$$W_3 = 3 * 8,314 * (873,15 - 294,15)$$

$$W_3 = 14441,418 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$W_4 = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 3 * 8,314 * 873,15 * \ln\left(\frac{98}{2,5}\right)$$

$$W_4 = 79896,835 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$W = W_3 + W_4 = 14441,418 + 79896,835$$

$$W = 94338,253 \text{ J.mol}^{-1}$$

La quantité de chaleur peut être déduite comme suit :

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - W = 7229,394 - 94338,253$$

$$Q = -87108,859 \text{ J.mol}^{-1}$$

Références bibliographiques

- [1]. BELHACHEMI Boucif, cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique chimique, Algérie, 2003. ISBN :9961.0.0618.6.
- [2]. NABIH Khadija, RHALIB KNIAZEVA Albina, CHERKAOUI EL MOURSLI Fouzia, Exercices et problèmes corrigés de thermodynamique chimique, Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, Royaume du Maroc.
- [3]. Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debellefontaine, Les bases de la thermodynamique, Cours et exercices corrigés, Collection : Sciences Sup, Dunod, 2015. EAN : 9782100721313.
- [4].<http://claude.jeuch.free.fr/lecorbusier/matierepression/coorexoPVnRT.PDF>