

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran



Thermodynamique

Cours et exercices corrigés

Dr. Mrah Lahouari

Année universitaire

2021/2022

AVANT-PROPOS

Le présent manuel a été conçu spécialement pour être adapté aux étudiants inscrits dans les classes préparatoires des grandes écoles et aux étudiants du premier cycle des études supérieures (ST, SM). Il propose notamment des enseignements pointus en thermodynamique de même que des exercices correctionnels.

Tout d'abord, un premier volet aborde les principes fondamentaux des gaz parfaits, des différents modes d'énergie et de leur échange, permettant aux étudiants de saisir les notions de base de la thermodynamique.

Dans le second volet, le cours envisagé est consacré à la mise en œuvre du premier principe de la thermodynamique appliqué aux gaz parfaits.

Quant au troisième volet, il porte sur la mise en évidence du second principe de la thermodynamique, le concept d'entropie, la théorie du cycle de Carnot et le comportement des moteurs thermiques.

Le quatrième et le cinquième chapitre se concentrent sur la mise en application des premiers et seconds principes aux réactions chimiques.

Pour finir, le sixième chapitre propose un aperçu de deux notions thermodynamiques inédites, soit l'enthalpie libre et l'énergie libre, et permet de saisir son utilité dans l'évolution des systèmes de manière globale et dans celle des réactions chimiques en particulier.

Le présent manuscrit constitue la somme de divers travaux réalisés à partir de plusieurs ouvrages et documents disponibles à partir de sites de l'école préparatoire, selon le calendrier établi par le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique.

Chapitre I : Notions générales de la thermodynamique

I. Définition	10
I.1.Généralités sur la thermodynamique technique	10
I.2. Description des systèmes thermodynamiques	10
I.2.1 Etat de la matière	10
I.2.2 Système.....	11
I.2.2.a. Système ouvert	11
I.2.2.b. Système fermé	11
I.2.2.c. système isolé	12
I.3. Variables d'état et fonction d'état	12
I.3.1 Variable d'état	12
I.3.1 a. Variable extensif.....	12
I.4.1 Définition de la calorie	13
I.4.2 Chaleur spécifique	14
I.4.3. Fonction d'état	14
I.4.4. Propriétés d'une fonction d'état.....	14
I.4.5.Equation d'état d'un système thermodynamique	15
I.4.5. Etat d'équilibre d'un système.....	15
I.5.Transferts envisageables entre un système et son environnement externe	16
I.5.1.Convention.....	16
I.6.Gaz parfait.....	17
I.6.1.Loi d'Avogadro.....	17
Conditions normales	17
Conditions standards.....	17
I.6.2.Les lois des gaz parfaits.....	18
I.6.2.1.Loi de Boyle Mariotte	18

Table de matière

I.6.2.2.Loi de Gay –Lussac.....	18
I.6.2.3.Loi de Charles.....	18
I.7.Transformation chimique.....	19
I.7.1 Transformation réversible.....	20
I.7.2. Diverses transformations irréversibles.....	20
I.7.3. Transformation irréversible.....	20
I.7.4. Les changements physiques ou les changements d'état.....	21
I.8.Constitution et composition chimique d'un gaz.....	21
I.8.1 Fraction molaire.....	21
I.8.2. Mélange de gaz parfait.....	21
I.8.3.Loi de Dalton.....	22
I.8.4.Comportement des gaz aux basses pressions.....	22
I.8.4.1.Diagramme de Clapeyron.....	22
I.9. Exercices d'application.....	23

Chapitre II : Notion de la quantité de chaleur et du travail des systèmes physico-chimiques

II.1.Gaz réels.....	32
II.1.1.Définition.....	32
II.2.Chaleur et énergie.....	33
II.2.1.Notion de température.....	33
II.2.2.Équilibre thermique.....	33
II.2.3.Principe "zéro" de la thermodynamique.....	34
II.3.Chaleur spécifique et capacité thermique molaire.....	34
II.4.1.Les différents types de capacité thermique.....	34
II.4.2.Chaleurs spécifiques des corps.....	35
II.5.Valeur en eau du calorimètre.....	36

II.6. Chaleurs latentes de changements d'état physique.....	36
II.7. Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état.....	37
II.8. Capacité calorifique molaire d'un gaz mono ou diatomique.....	38
II.9. Travail.....	39
II.9.1. Définition.....	39
II.9.2. Travail des forces de pression.....	40
II.9.2. Expression du travail lors de transformations réversibles et irréversibles.....	42
II.9.2.1. Transformation réversible isotherme ($T = \text{Cste}$).....	42
II.9.2.2. Transformation réversible isochore ($v = \text{Cste}$).....	43
II.9.2.3. Transformation réversible isobare ($P = \text{Cste}$).....	43
II.9.2.4. Transformation irréversible.....	43
II.9.2.5. Transformation adiabatique.....	44
II.9.3. Valeurs numériques de certaines quantités dans diverses unités.....	45
II.10. Exercices d'applications.....	45

Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique : l'énergie Interne et l'enthalpie

III.1. Introduction.....	52
III.2. Conservation de l'énergie.....	53
III.3. Énoncé du premier principe de la thermodynamique.....	53
III.3.1. Principe de l'équivalence.....	55
III.3.2. Principe de l'équivalence.....	55
III.3.3. Principe de l'état initial et de l'état final.....	56
III.4. Energie interne.....	56
III.5. Quantité de chaleur.....	56
III.6. Travail.....	57
III.7. Application du premier principe aux transformations thermomécaniques.....	58

Table de matière

III.7.1. Transformation isotherme.....	58
III.7.2. Transformation isochore.....	58
III.7.3. Transformation isobare	59
III.8. Expression différentielle de H.....	59
III.9. Loi de Joule.....	60
III.9.1. Première loi de Joule	60
III.9.2. Deuxième loi de Joule.....	60
III.10. Transformation exceptionnelle.....	61
III.10. 1. Transformation isotherme.....	61
III.10. 3. Transformation isobare	61
III.11. Tableau de résumé pour évaluer les valeurs $W, Q, \Delta U, \Delta H$	62
III.12. Exercices d'applications.....	63

Chapitre IV. Second principe de la thermodynamique :

Entropie

IV.1. Introduction.....	74
IV.2. Évolution spontanée et non spontanée.....	74
IV.3. Notion d'entropie.....	75
IV.3.1. Énoncé de Clausius	75
IV.3.2. Énoncé de Kelvin.....	75
IV.3.3. Énoncé de Planck	76
IV.4. Deuxième principe de la thermodynamique entropie, fonction d'état	76
IV.5. Détermination de la variation de l'entropie (cas d'un gaz parfait)	77
IV.5.1. Transformation isotherme réversible	77
IV.5.2. Transformation isotherme irréversible.....	78
IV.5.3. Transformation isochore	79
IV.5.4. Transformation isobare.....	79
IV.5.5. Transformation adiabatique irréversible.	79

Table de matière

IV.5.6. Transformation adiabatique réversible.....	80
IV.5.7. Transformation cyclique	80
IV.6. Variation d'entropie d'un corps pur	80
IV.6.1. La variation de l'entropie en fonction de la température.....	80
IV.6.2. Changement d'entropie lors du transfert d'état	81
IV.6.3. L'étude de la variation de l'entropie durant le chauffage d'un corps pur	82
IV.7. Cycle de Carnot.....	82
IV.7.1. Théorème de Carnot.....	82
IV.7.2. Concept de Cycle de Carnot	83
IV.7.3. Théorème de Carnot.....	85
IV.7.4. Réversibilité du cycle de carnot	85
IV.8. Machine frigorifique Principe.....	86
IV.9. Interprétation statistique de l'entropie.....	86
IV.9.1. Dans le cas d'un système isolé	87
IV.10. Troisième principe de la thermodynamique.....	87
IV.10.1. Énoncée du 3ème principe.	87
IV.11. Exercice d'application	88

Chapitre V. Thermochimie : Application du premier et second principe aux réactions chimiques

V.1. Introduction	97
V.2. La chaleur du processus de réaction	97
V.3. Rapport de qualité entre la Q_V et Q_P	97
V.4. Réaction en phase liquide ou solide	98
V.5. Réaction en phase gazeuse	98
V.6. L'état standard	98

Table de matière

V.7. Enthalpie standard de formation ΔH°_f	99
V.8. Enthalpie de dissociation ΔH°_d	100
V.9. Calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique	100
V.10. La loi de Hess	100
V.10.1. Energie réticulaire (cycle de Born-Haber)	101
V.10.2. Enthalpie de formation des atomes gazeux	101
V.11. La loi de Kirchhoff	102
V.12. Température de flamme et pression d'explosion	103
V.12.1. Température de flamme	103
V.13. Exercices d'applications	104

Chapitre VI.

Enthalpie libre-Energie libre

VI.1. Introduction	108
VI. 2. Energie libre(F), Fonction d'état	108
VI.3. Enthalpie libre g, fonction d'état	109
VI.4. Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques	111
VI.5. Variation de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température	111
VI.6. Exercice d'application	112

Chapitre I

Généralités, Concepts fondamentaux, les lois des gaz parfait

Chapitre I : Généralités, Concepts fondamentaux, les lois des gaz parfait

I. définition

La thermodynamique provient des mots grecs thermos et namis, qui désignent la chaleur et l'énergie. Elle offre des méthodes générales et efficaces permettant d'étudier et de mieux comprendre les phénomènes physiques et chimiques complexes. La thermodynamique concerne essentiellement les propriétés macroscopiques de la matière comme la pression, la température, le volume et la composition.

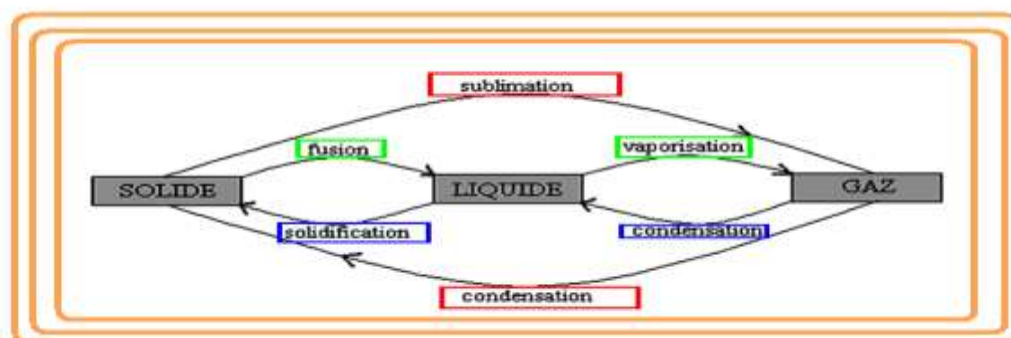
I.1. Généralités sur la thermodynamique technique

La thermodynamique technique tient une part importante dans tout procédé au cours de la transformation de la matière et/ou de l'énergie puisqu'il s'accompagne de variations des paramètres thermodynamiques permettant de quantifier son état. La thermodynamique technique permet de comprendre les propriétés des substances ; se consacre notamment à l'étude de la relation entre l'énergie et la chaleur sous plusieurs formes (mécanique, électrique, chimique ...). Elle s'attache à déterminer les rapports d'énergie (1er principe) et le sens (2ème principe) vers lequel les différents processus physiques et chimiques associés aux systèmes considérés peuvent évoluer.

I.2. Description des systèmes thermodynamiques

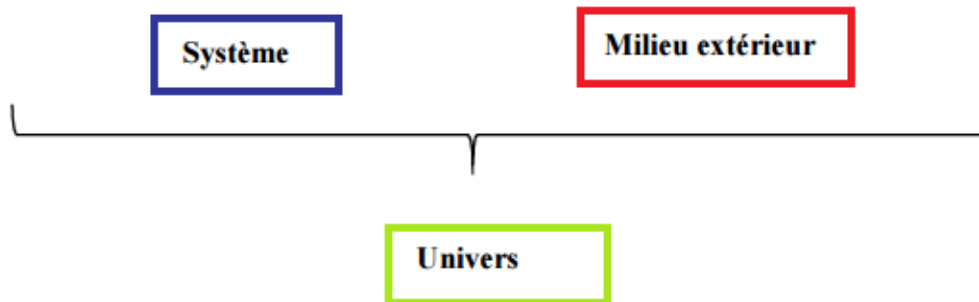
I.2.1 Etat de la matière

Il en existe trois sortes de matières : les solides, les liquides et les gaz, et chacun peut passer d'un état à l'autre.



I.2.2 Système

Les évolutions de l'état d'un système au fil du temps sont conditionnées par le savoir sur la conception des échanges avec le monde extérieur. Ces échanges sont notamment de caractère énergétique tel que le travail et la chaleur.



On peut distinguer 3 catégories de systèmes thermodynamiques selon tableau I

I.2.2.a. Système ouvert

Un système ouvert permet un échange de matière et de l'énergie avec un environnement extérieur. Exemple : Arbre : changement des sels minéraux de CO_2 et de O_2 .



I.2.2.b. Système fermé

Un système fermé maintient la même quantité de matière mais partage son énergie avec le milieu extérieur. Ex : 1- Un système autoclave « cocotte minute ».



I.2.2.c. système isolé

Dans un système isolé, les échanges de matière et de chaleur avec le milieu extérieur sont totalement absents. Exemple : Un calorimètre.

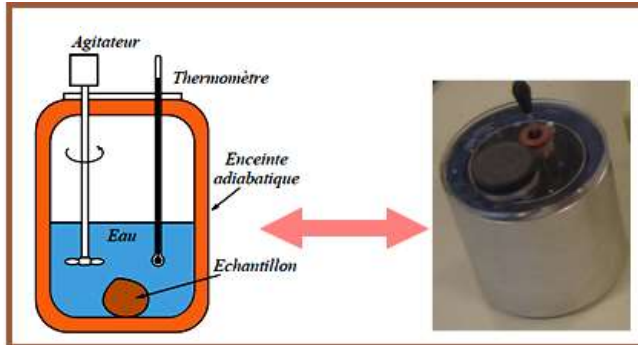


Tableau I . Catégories de systèmes thermodynamiques.

Système	Energie	Matière	Exp
Ouvert	échange	échange	Ebullition de l'eau
Fermé	échange	Pas d'échange	Refroidissement
Isolé	d'échange	d'échange	Univers

I.3. Variables d'état et fonction d'état

I.3.1 Variable d'état

Les quantités physiques déterminant l'état d'un fluide (liquide ou gaz) se nomment variables d'état ou encore paramètres thermodynamiques.

Les variables d'état qui peuvent être mesurées directement sont : la pression, la température et le volume. On peut distinguer deux sortes de variables d'état :

I.3.1 a. Variable extensif

Les variables extensives correspondent à des quantités de l'état physique proportionnelles à celles de la matière. Ex : Le nombre de mole, le volume, la masse, etc....

I.3.1 b. Variable intensif

Les variables intensives sont des quantités d'état indépendantes de la quantité de matière.

1. Pression

La pression résulte de l'impact des molécules constituant le gaz sur les parois de l'enceinte. Les unités courantes utilisées sont les suivantes :

- ★ le pascal (Pa) ou [N | m²], rarement employé dans la pratique.
- ★ Le bar (bar) ainsi que son sous-multiple le millibar (mbar).
- ★ Le Torr ou millimètre de mercure.

$$\begin{aligned} 2^\circ / F(x,y) &= x + 2xy \\ \frac{dF}{dx} &= 2y \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = 2 \\ \frac{dF}{dy} &= 2x \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = 2 \end{aligned}$$

- ★ Le millimètre de colonne d'eau (m CE).
- ★ L'atmosphère (atm).

La corrélation entre ces différentes mesures est la suivante :

1 bar = 1000 mbar = 10⁵ Pa = 760 mmHg = 10.2m CE = 0.987 atm ; 1atm = 101325 Pa. La pression atmosphérique correspond à celle qu'exerce l'atmosphère à la surface terrestre. Cette pression est assimilée à celle exercée par une colonne d'environ 760 mm de mercure située au niveau de la mer. La pression absolue désigne la pression mesurée en fonction d'un vide absolu (c'est-à-dire en absence de toute matière). Cette valeur est systématiquement positive.

2. Température

La température est une mesure du degré de chauffage ou de refroidissement de tout corps. Ses unités courantes sont : les degrés Celsius (°C) et les degrés Kelvin (K).

Conversion :

$$T = t (\text{°C}) + 273.15$$

3. Volume

Le volume représente l'espace que prend la substance (m³), le volume spécifique est ramené au kg, $v = V/m$ (m³ /kg).

I.4. Chaleur spécifique

I.4.1 Définition de la calorie

La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'1 gramme d'un corps dont la chaleur massique est égale à celle de l'eau à 15°C dans les conditions normales ($T=273.15^\circ\text{C}$; $P^\circ = 1\text{atm}$). $1\text{cal} = 4.1864\text{ J}$.

I.4.2 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un corps est la quantité de chaleur (énergie) nécessaire pour élever d'un degré centigrade une masse de 1 kg de ce corps. $C = \delta Q / \delta T$. Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Pour les gaz, on définit la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante, notée respectivement C_V et C_P .

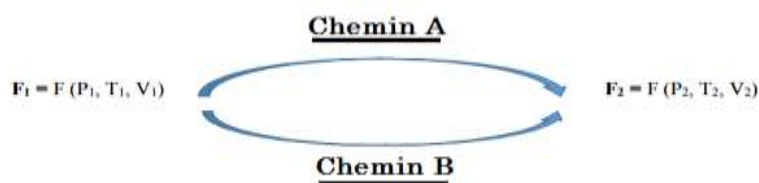
$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$
$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

Ces chaleurs spécifiques sont appelées capacités thermiques. C_V et C_P sont des capacités au même titre que la capacité électrique d'un condensateur. En thermodynamique, le système accumule de l'énergie thermique, de la chaleur, lorsque sa température T augmente de dT à pression (C_P) ou volume (C_V) constants.

I.4.3. Fonction d'état

Une fonction d'état est une entité qui est relative à des variables d'état tels que: l'enthalpie (H), l'énergie interne (U), l'entropie (S), etc.

1. Une fonction qui varie uniquement en fonction de l'état global du système.
2. La variation de la fonction d'état est indépendante de la trajectoire suivie.
3. La variation de la valeur d'une fonction d'état ne dépend que des états initial et final.



I.4.4. Propriétés d'une fonction d'état

La fonction doit répondre à trois conditions.

Les mathématiques ont démontré que la seconde dérivée mixte ne varie pas en fonction de l'ordre de dérivation.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

Les dérivées secondes traversées devront être identiques

F (x,y) est une fonction d'état

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$$

I.4.5. Equation d'état d'un système thermodynamique

Pour un état défini d'un système, les diverses variables d'état du système sont indépendantes les unes des autres et peuvent être reliées entre elles par une relation mathématique appelée l'équation d'état d'un système.

$$P V = n R T$$

P : pression exercée par le gaz (atmosphère (atm), Pascale (Pa), bar (bar) ...). V : volume occupé (L, m³, ...).

n : nombre de mole (mol).

R : constante universelle (R = 0,082 L atm/K mol, R = 8,32 J/K mol et R = 2 Cal/ K mol).

T : température à laquelle se trouve le gaz (°C, Kelvin (K)), T (K) = T (°C) + 273

Il en existe plusieurs autres types, notamment l'équation d'état des gaz réels selon la relation empirique de Vander Waals. (1873) :

$$\left(P + \frac{n^2 \times a}{v^2}\right)(v - nb) = RT = n R T$$

$\left(\frac{n^2 \times a}{v^2}\right)$ Représente la pression interne attribuable aux chocs intramoléculaires.

nb : covolume, il a pris en compte l'espace convenable de chacune des molécules.

I.4.5. Etat d'équilibre d'un système

Tout système est en équilibre thermodynamique lorsque les valeurs des variables d'état sont identiques en tout point du système et demeurent constantes en fonction du temps.

Les trois critères suivants sont obligatoirement respectés de manière simultanée:

✦ L'équilibre thermique où la température est uniforme en tout point du système et identique à celle de son milieu extérieur au fur et à mesure du temps.

✦ L'équilibre dynamique où la pression demeure constante et uniforme en tout lieu du système et correspond à celle du milieu extérieur au cours du temps.

✦ L'équilibre chimique où la composition reste identique en permanence dans le système (pas de transfert de matière entre les diverses phases ou de réaction chimique) au cours du temps.

✦ Équilibre thermique : Température constante

✦ Équilibre mécanique : Pression Constante

✦ Équilibre chimique : une composition constamment maintenue.

$$1^{\circ}/F(x,y) = x^2 + xy + y^2$$

$$\frac{dF}{dx} = 2x + y \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = 1$$

$$\frac{dF}{dy} = 2y + x \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = 1$$

I.5. Transferts envisageables entre un système et son environnement externe

★ Transfert d'énergie sous la forme à la fois de chaleur, Q , et de travail mécanique, W .
 Q , W peuvent être mesurés en joules (J).

★ Transfert de matière.

I.5.1. Convention

✦ Les grandeurs (énergie, matière) absorbées par le système sont comptabilisées en positif. En revanche, les grandeurs libérées dans le milieu extérieur sont comptabilisées en négatif.



I.6. Gaz parfait

Le gaz parfait fait partie des modèles thermodynamiques qui permettent de décrire le comportement des gaz réels à faible pression. Concernant un gaz parfait, à la fois la théorie et l'expérience révèlent que les variables d'état (P, V, T) relatives à un milieu homogène sont loin d'être indépendantes ; elles sont en lien par la relation $\phi(P, V, T) = 0$.

Il s'agit d'un concept théorique des gaz pour lequel, en dehors des collisions, les interactions entre les molécules sont négligées. $PV = nRT$

P : Pression en pascal (Pa)

V : Volume en mètre cube (m³)

n : Nombre de mole du gaz (mol)

R : constantes des gaz parfaits J.mol⁻¹K⁻¹

T : La température en Kelvin (K)

La constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

La condition standard de température ainsi que la pression.

$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à 0°C ; $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ l. mol}^{-1}$

$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$. $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$.

I.6.1. Loi d'Avogadro

Pour le même nombre de moles, les différents gaz occupent le même volume dans les conditions de pression et de température identiques (le volume du gaz est lié aux conditions de fonctionnement T et P et il est indépendant de la grandeur des molécules). "Une mole de gaz parfait occupe un espace de 22,4 litres dans les conditions normales".

Conditions normales

Les conditions normales se définissent ainsi : $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 273 \text{ K}$: $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 273 \text{ K}$.

Conditions standards

Les conditions standards se définissent comme suit : $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$.

Il est donc permis de déterminer la constante des gaz parfaits (R)

$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 62,36 \text{ L.mm de Hg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

N.B : $P V = n R T$ avec $n = 1 \text{ mol}$, $T = 273 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$; $V = 22,4 \text{ L}$ / $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa.m}^3$, $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

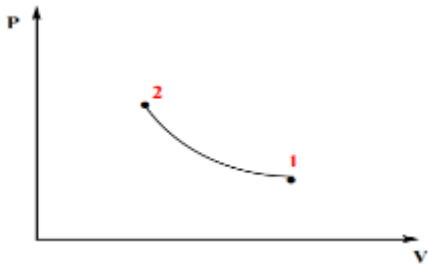
I.6.2. Les lois des gaz parfaits :

I.6.2.1. Loi de Boyle Mariotte

À une température constante, la pression de la masse pour un gaz parfait et son volume sont inversement proportionnels. $PV = \text{cst}$.

Une autre forme de cette loi peut servir comme suit

$$P_i V_i = P_f V_f$$

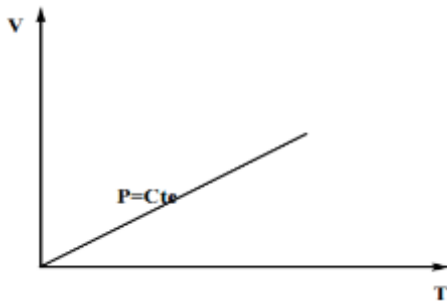


I.6.2.2. Loi de Gay –Lussac

Le réchauffement (ou le refroidissement) à pression constante de la quantité constante d'un gaz parfait nous autorise à écrire

$$V_i / T_i = V_f / T_f$$

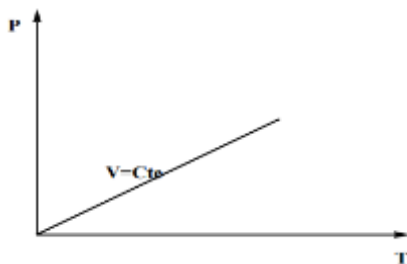
À une pression constante, le volume pour une masse d'un gaz parfait est directement proportionnel à sa température.



I.6.2.3. Loi de Charles

À volume constant, la pression d'une masse d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$



I.7. Transformation chimique

I.7.1 Transformation réversible

Ce type de réaction est extrêmement lent et se compose d'une succession d'états d'équilibre (quasi-statiques). Elle est composée de la séquence des états d'équilibre et de sorte que lorsqu'elle est effectuée en sens inverse ;

le système parcourt les mêmes états d'équilibre que ceux du sens direct : Ex : Réaction d'estérification.



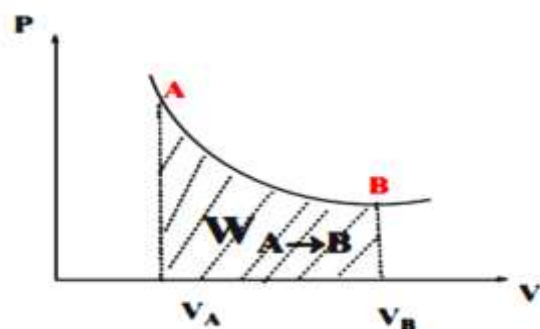
I.7.2. Diverses transformations irréversibles

- ✦ Il existe diverses méthodes permettant de transformer un système.
- ✦ Un système peut subir des transformations à des températures constantes. ($T = \text{Cst}$). La transformation est dite **isotherme** (figure ci-dessous).

D'après la loi des gaz parfait :

$$P V = \underbrace{n R T}_{\text{ste}} \Rightarrow PV = \text{Cst}$$

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \Rightarrow$$

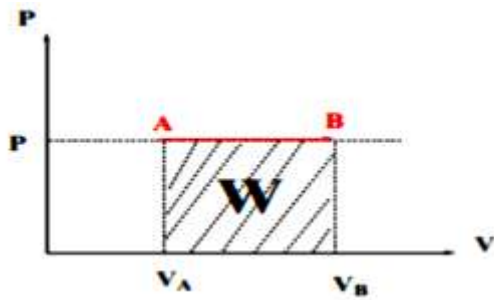


$$\frac{P_i}{P_f} = \frac{V_i}{V_f}$$

- ✦ Un système peut subir des transformations à pression constante ($P = \text{Cst}$). La transformation est désignée **isobare** (figure ci-dessous).

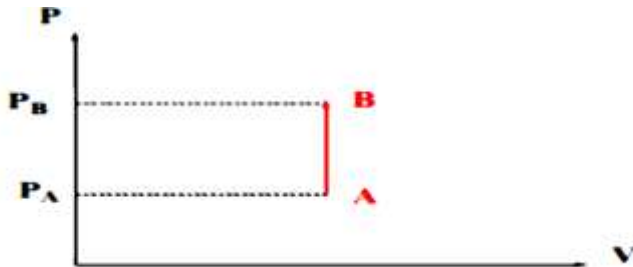
D'après la loi des gaz parfait :

$$\frac{T_i}{T_f} = \frac{V_i}{V_f}$$



✦ Un système à volume constant ($V = \text{cst}$) est en mesure de subir une transformation que l'on appelle isochore. D'après la loi des gaz parfaits (figure ci-dessous).

$$Pv = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{\underbrace{v}_{\text{ste}}} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{Cste}$$



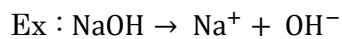
✦ Tout système est capable de subir une transformation dans laquelle il conserve la quantité de chaleur mais dont la température peut varier avec le temps.

La transformation est considérée comme **adiabatique**.

$$\sum Q = 0 \quad (Q : \text{quantité de chaleur})$$

I.7.3. Transformation irréversible

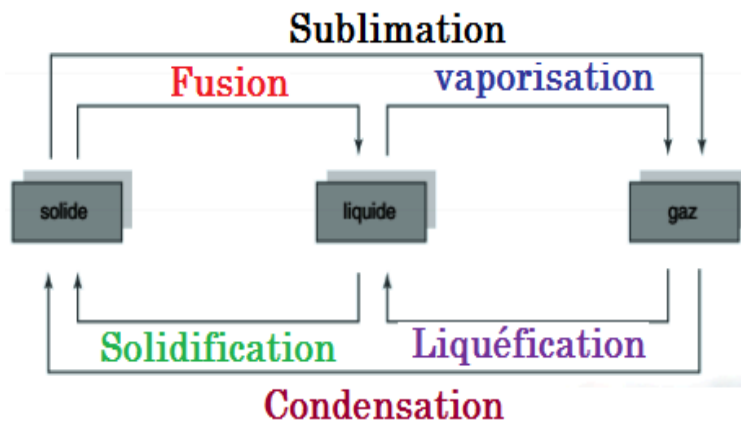
La transformation irréversible est celle qui survient spontanément (en absence de catalyseur) ou celle qui est engendrée de manière brusque. Les états intermédiaires sont peu définis, le processus inverse est irréalisable.



I.7.3. Transformation irréversible

I.7.4. Les changements physiques ou les changements d'état

Les transformations d'état se déroulent à une pression et une température constantes.



Par définition, la quantité de chaleur impliquée par mole de la substance pure envisagée lors d'un changement d'état physique correspond à la chaleur latente mentionnée L.

Celle-ci représente la grandeur correspondant à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur en vue de transformer, sous pression et à une température constantes, un mole ou (1g) de la substance pure.

I.8. Constitution et composition chimique d'un gaz

On définit la constitution chimique pour une phase d'un système homogène lorsque les proportions relatives de tous ses constituants sont définies. Ces diverses proportions relatives pourront être exprimées selon différentes modalités.

I.8.1 Fraction molaire

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

X_i : fraction molaire d'un gaz / n_i : nombre de mole d'un gaz $n_i = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}}$

I.8.2. Mélange de gaz parfait

a. La notion de mélange parfait.

On considère qu'un mélange gazeux parfait lorsque toutes les particules (que ce soit des particules identiques ou pas) ne rencontrent uniquement que des chocs élastiques et aucune autre forme d'interaction. Une pression totale dans un mélange dépend uniquement de sa quantité globale de matière et non pas de la nature des gaz en présence. $n_T = n_A + n_B$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{P_2V_2}{RT_2}$$

b. Fraction molaire du constituant d'un mélange

Quantité de matière totale dans le mélange : $n_{\text{Totale}} = \sum_k^n n_k$

c. Masse molaire moyenne d'un mélange

La masse molaire moyenne du mélange se définit comme suit :

$$M_{\text{Mélange}} = \frac{m_{\text{Totale}}}{n_{\text{Totale}}} = \sum_k^n x_k M_i$$

d. La masse volumique du mélange et sa densité

$$\rho = \frac{M_{\text{Mélange}}}{RT} P$$

$$M_{\text{Mélange}} = 29 d_{\text{Mélange}}$$

La loi du mélange des gaz parfaits (n_i, M_i) est vérifiée comme suivant:

$$P_T V = n_T R T$$

On définit une pression partielle "Pi" par rapport à la pression totale P_T du mélange de chaque gaz "i".

P_T : pression totale, n_T ; nombre de mole total

I.8.3.Loi de Dalton

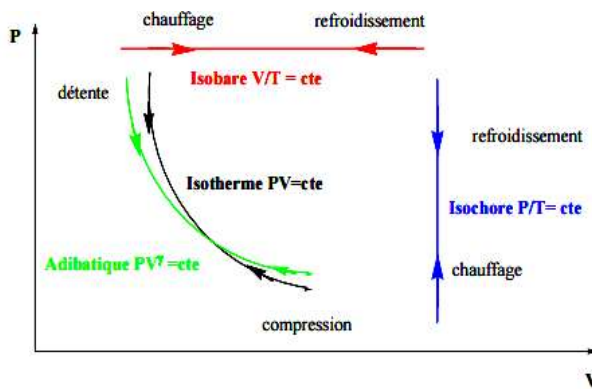
$$P_{\text{Total}} = \sum_k^n P_k = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Une pression partielle P_i correspond à la pression que subit le gaz 'i' dans le volume V

$$P_i V = n_i R T$$

I.8.4.Comportement des gaz aux basses pressions

I.8.4.1.Diagramme de Clapeyron



Le diagramme illustre les transformations qui se produisent lorsque la pression P est située en ordonnée et que le volume V est placé en abscisse.

I.9. Exercices d'application

Exercices1

La quantité d'air présente dans une atmosphère est exprimée en pourcentage : $N_2 = 79\%$, $O_2 = 20,96\%$ et $CO_2 = 0,04\%$. Calculez les pressions partielles de ces composants dans les conditions standards.

Solution

Condition normale ($P_T = 1 \text{ atm}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $V = 224,4 \text{ l}$)

$$P_i = X_i P_T$$

P_i : pression partielle ; X_i : fraction molaire ; P_T : pression totale ; $n_i = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}}$

$$100 \% \leftarrow 1 \text{ mol}$$

$$X \% \leftarrow n$$

$$n_T = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{CO_2} = 1$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T \Rightarrow P_{N_2} = 0,79 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T \Rightarrow P_{O_2} = 0,20 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} P_T \Rightarrow P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} \Rightarrow X_{N_2} = 0,79$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} \Rightarrow X_{O_2} = 0,20$$

$$\Rightarrow X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_T} \Rightarrow X_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$$

Exercice 2.

Calculez la valeur de la constante des gaz parfaits en $\text{l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\text{L.mmHg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

✦ Déterminez le volume occupé par 1 mole de gaz parfait à 0°C et sous une pression de 1 atome.

✦ Expliquez les formules des lois ci-dessous:

✦. Loi de Boyle-Mariotte, ✦Loi de Charles, ✦Loi de Gay-Lussac.

Solution :

La constante des gaz parfaits est définie à l'aide de l'équation des gaz parfaits.

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

$$(\text{A.N}) R = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 273,15} = \mathbf{0,082 \text{ atm. L. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

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

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

✦ La loi de Boyle-Mariotte : A température ainsi qu'à masse constante, il en résulte que le produit $PV=Cte$.

Par conséquent, lorsqu'un gaz subit une transition de l'état 1 (P_1, V_1) à un état 2 (P_2, V_2) ; la loi de Boyle-Mariotte s'applique comme suit $P_1V_1 = P_2V_2$.

✦Loi de Gay-Lussac : A une pression ainsi qu'à masse constante, il en résulte que le produit $V/T=Cste$. Donc, le gaz subit une transition de l'état 1 (T_1, V_1) à l'état 2 (T_2, V_2) et on obtient :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

✦Loi de Gay-Lussac Pour une composition ainsi qu'un volume constants, on obtient un rapport $P/T=Cte$. Alors, pour un gaz qui subit une transition de l'état 1 (P_1, T_1) à l'état 2 (P_2, T_2), nous aurons:

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

Exercices 3

Dans un récipient réside un gaz à une pression de $1,1 \cdot 10^5$ Pa et dont la température est de 50°C . On refroidit le gaz à un volume constant pour atteindre une température de 10°C .

✦ A combien s'élève alors la pression du gaz?

✦ Que représente la quantité de gaz dont le volume est de 1 L, 2 L et 0,5 L ?

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

Solution

La masse du gaz et son volume sont constants, par conséquent.

$\frac{P}{T} = \text{constante}$; $\frac{P_{\text{départ}}}{T_{\text{départ}}} = \frac{P_{\text{fin}}}{T_{\text{fin}}}$; On met les valeurs de température en kelvin.

$T_{\text{départ}} = 273 + 50 = 323 \text{ K}$; $T_{\text{fin}} = 273 + 10 = 283 \text{ K}$;

$$P_{\text{fin}} = \frac{T_{\text{fin}} P_{\text{départ}}}{T_{\text{départ}}} = 1,1 \cdot 10^5 \cdot \frac{283}{323} =$$

$$\mathbf{P_{\text{fin}} = 9,64 \cdot 10^4 \text{ Pa.}}$$

$$n = \frac{PV}{RT} \text{ avec } V = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$n = 1,1 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} / (8,31 \cdot 323) = \mathbf{0,041 \text{ mol.}}$$

Lorsque $V = 2 \text{ L}$ on obtient $0,082 \text{ mol}$.

Concernant $V = 0,5 \text{ L}$ on obtient $0,0205 \text{ mol}$.

Exercices 4

Le volume d'une bouteille contenant de l'air destinée à la plongée sous-marine est égal à $V_0 = 15 \text{ L}$. La pression relative de l'air contenu dans la bouteille équivaut à $p_0 = 200 \text{ bar}$. On suppose que les poumons ont un volume constant et que l'homme respire 1 L à chaque respiration, au rythme de 17 respirations par minute. Cette pression d'air dans les poumons égale 2 bars à 10 m de profondeur et à 4 bars à 30 m de profondeur. Cette bouteille est munie d'un détendeur, qui permet de diminuer la pression de l'air à l'intérieur de la bouteille à celle des poumons du plongeur. Dans ces conditions, l'air obéit à la loi de Boyle-Mariotte. Calculer l'autonomie en air de ce plongeur à une profondeur de 10 m, ensuite à une profondeur de 30 m.

Solution

✦ On calcule le produit PV de départ, qui doit demeurer constant quelque soit le type d'évolution entre l'état initial et l'état final. $PV = 200 \cdot 10^5 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^5 \text{ J}$.

Le volume disponible à la pression de 2bars (profondeur 10m); $V_1 = \frac{3 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^5} = 1,5 \text{ m}^3 = 1500 \text{ L}$.

On consomme environ 17 L d'air à la minute et il reste 15 L d'air dans la bouteille :

l'autonomie est alors de $= \frac{1500 - 15}{17} = 87,3 \text{ min}$. Le volume disponible à la pression de 4 bars (profondeur 30m) :

$$V_2 = \frac{3 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} = 0,75 \text{ m}^3 = 750 \text{ L}.$$

On dépense 17 L d'air par minute ; il reste 15 L d'air dans la bouteille : l'autonomie est

donc de : $\frac{750 - 15}{17} = 42,2 \text{ min}$.

Exercices 5

On relie deux récipients grâce à un tube de volume négligeable équipé d'un robinet. Ces deux récipients sont remplis d'un gaz parfait. Au cours de l'expérience, la température de 27° ne varie pas. La Pression P_1 et le Volume V_1 (récipient 1) ont pour valeurs respectives $2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $2,0 \text{ L}$ respectivement. Tandis que la pression P_2 et le volume V_2 (récipient 2) sont respectivement les suivants : $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $5,0 \text{ L}$; $R = 8,31 \text{ S.I}$

✦ Mesurez les quantités n_1 et n_2 de gaz présents dans chaque récipient.

★ Le robinet est ouvert. Déduire le volume total V_t qui est occupé par le gaz.

✦ Calculez P_t , c'est-à-dire la pression du gaz au moment de l'ouverture du robinet.

Solution

L'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT} \text{ avec } V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ et } T = 273 + 27 = 300 \text{ K}$$

$$n_1 = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300}$$

$$n_1 = 0,16 \text{ mol}.$$

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT} \text{ avec } V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ et } T = 273 + 27 = 300 \text{ K}$$

$$n_2 = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300}$$

$$n_2 = 0,2 \text{ mol}.$$

Le volume total V_t qui est occupé par le gaz et qui est $V_1 + V_2 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

La quantité de matière en jeu est : $n = n_1 + n_2 = 0,16 + 0,2 = 0,36 \text{ mol}$.

La pression finale est :

$$P_f = \frac{nRT}{V_t} = \frac{0,36 \cdot 8,31 \cdot 300}{7 \cdot 10^{-3}}$$

$$P_f = 1,28 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Exercices 6

Dans une bouteille en verre, dont la capacité est de 1,50 L, l'air est stocké sous une température de $t=20^\circ\text{C}$ et une pression atmosphérique $P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Cet air est constitué approximativement de 80% d'azote et de 20% d'oxygène sous forme de volume. Il est considéré comme un gaz parfait.

- ★ Déterminez la quantité d'air n présente dans la bouteille.
- ★ Déduire les quantités d'azote et de dioxygène que contient la bouteille.
- ★ Déduisez ensuite les masses d'azote et de dioxygène correspondantes.
- ★ On chauffe l'air dans la bouteille fermée jusqu'à $t'=100^\circ\text{C}$. A quel moment cette quantité physique est-elle modifiée ? Déterminez sa nouvelle valeur.
- ★ On répète l'expérience, mais cette fois en ouvrant la bouteille.
- ★ Calculez alors la quantité de gaz n' présente dans la bouteille.
- ★ En déduire le volume molaire des gaz pour une température de 100°C et à la pression atmosphérique.
- ★ Quelles masses d'azote et de dioxygène y a-t-il dans la bouteille ?

Solution

★ L'équation d'état des gaz parfaits $PV = nRT$

$$n = \frac{PV}{RT} \text{ avec } V = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ et } T = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$n = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293}$$

$$n = 6,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\uparrow \text{le diazote : } 0,8 \cdot 6,24 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\uparrow \text{le dioxygène } 0,2 \cdot 6,24 \cdot 10^{-2} = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

★ Masse = masse molaire. Qté de matière

$$\text{pour } N_2 : 28 \cdot 0,05 = 1,4 \text{ g}$$

$$\text{pour } O_2 : 32 \cdot 1,24 \cdot 10^{-2} = 0,4 \text{ g.}$$

★ Le volume et la quantité de gaz demeurent inchangés. Lorsque la température augmente, cela entraîne une augmentation de la pression.

$$n = \frac{nRT}{V} = \frac{6,24 \cdot 10^{-2} \cdot 8,31 \cdot (273+100)}{1,5 \cdot 10^{-3}}$$

$$P = 1,29 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

★ Lorsque la bouteille est maintenue ouverte, sa pression reste égale à la pression atmosphérique, mais il y a du gaz qui s'échappe.

$$n' = \frac{nRT}{V} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 373}$$

$$n' = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le volume molaire des gaz à 100°C et à pression atmosphérique correspond au volume de la bouteille divisé par la quantité de gaz.

$$V = 1,5 / 0,049 = 30,6 \text{ L/mol.}$$

Les masses d'azote et d'oxygène dans la bouteille :

$$\blackspade \text{ le diazote : } 0,8 \cdot 4,9 \cdot 10^{-2} = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\blackspade \text{ le dioxygène } 0,2 \cdot 4,9 \cdot 10^{-2} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masse = masse molaire. Qté de matière

$$N_2 : 28 \cdot 3,92 \cdot 10^{-2} = 1,1 \text{ g}$$

$$O_2 : 32 \cdot 9,8 \cdot 10^{-3} = 0,31 \text{ g}$$

Exercices 7

★ Une masse représentant 0,896 g de composé gazeux ne contenant que de l'azote ainsi que de l'oxygène se retrouve à occuper un volume de 524 cm³ sous une pression de 730 mm Hg et à une température de 28°C.

★ Que sont la valeur de la masse molaire et celle de la formule chimique du composé en question ?

Solution

★ Le mélange gazeux présente une masse molaire de: $M_i = \frac{m_i}{n_i}$; M_i = masse molaire ; m_i = masse du gaz ; n_i = le nombre de moles.

$$\text{C'est-à-dire : } n_i = \frac{PV}{RT} \Rightarrow M_i = \frac{m_i}{n_i}$$

$$M = \frac{mRT}{PV} \Rightarrow M = \frac{0,896 \cdot 8,31 \cdot (273,15 + 28)}{730 \cdot 0,524}$$

$$M = 43,87 \text{ g/mol.}$$

★ Le composé répond à une formule chimique N_xO_y / $M = 14.x + 16.y$

x et y étant des nombres entiers, la combinaison appropriée est : x = 2 et y = 1

=> Cette formule chimique est la suivante N_2O

Exercices 8

Une composition gazeuse est un mélange de 0,2 g de N_2 , 0,21 g de H_2 et 0,51 g de NH_3 sous une pression d'une atmosphère et à la température de 27°C. Effectuez les calculs suivants :

★ Les fractions de quantité molaire.

✦ La pression partielle pour chaque gaz.

★ le volume complet. Les données du problème : $M(H) = 1g \text{ mol}^{-1}$ et $M(N) = 14g \text{ mol}^{-1}$

Solution

★ A savoir : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles

en tenant compte de : $M_i = \frac{m_i}{n_i}$

$$\text{Quantité de moles de } H_2 \Rightarrow n_{H_2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ mol.}$$

$$\text{Quantité de moles de } N_2 \Rightarrow n_{N_2} = \frac{0,21}{28} = 0,0075 \text{ mol}$$

$$\text{Quantité de moles de } NH_3 \Rightarrow n_{NH_3} = \frac{0,51}{17} = 0,03 \text{ mol}$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_i^n n_i} \Rightarrow \sum_i^n n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$\sum_i^n n_i = 0,1375 \text{ mol.} \Rightarrow \sum_i^n n_i = 1$$

χ_i = fraction de mole correspondant à chaque gaz

$\sum_i^n n_i$ = Quantité de moles total

La fraction mole de H_2 représente est : $\chi_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum_i^n n_i}$

$$\chi_{H_2} = \frac{0,12}{0,1327} \Rightarrow \chi_{H_2} = 0,726$$

La fraction mole de N_2 représente est : $\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{\sum_i^n n_i}$

$$\chi_{N_2} = \frac{0,0072}{0,1377} \Rightarrow \chi_{N_2} = 0,055$$

La fraction mole de NH_3 représente est : $\chi_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{\sum_i^n n_i}$

$$\chi_{NH_3} = \frac{0,02}{0,1377} \Rightarrow \chi_{NH_3} = 0,218$$

✦ La pression partielle pour chaque gaz P_i correspond à :

$$P_i = \chi_i P_T$$

et $P_T = \sum_i^n P_i = 1 \text{ atm}$.

La pression relative de H_2 est la suivante:

$$P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T \Rightarrow \mathbf{P_{H_2} = 0,728 \text{ atm}}$$

La pression relative de N_2 est la suivante:

$$P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P_T \Rightarrow \mathbf{P_{N_2} = 0,0565 \text{ atm}}$$

La pression relative de NH_3 est la suivante:

$$P_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot P_T \Rightarrow \mathbf{P_{NH_3} = 0,22 \text{ atm}}$$

★ En admettant que la composition du mélange est un gaz parfait, nous pouvons avoir:

$$PV = \sum_i^n n_i RT \Rightarrow V = \frac{\sum_i^n n_i RT}{P}$$

$$\Rightarrow \mathbf{V = 3,392 \text{ litres}}$$

Chapitre II

Notion de la quantité de chaleur et du travail des systèmes physico-chimiques

Chapitre II : Notion de la quantité de chaleur et du travail des systèmes physico-chimiques

II.1. Gaz réels

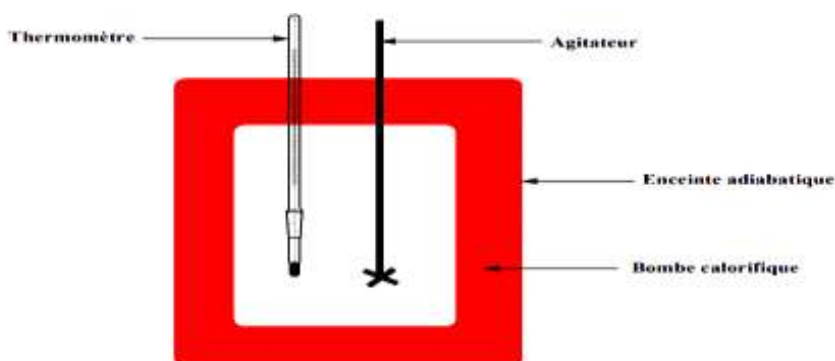
Un gaz réel correspond à des conditions qui ne répondent pas à la description d'un gaz parfait, dans ce modèle, les interactions entre les molécules ne sont pas négligeables. C'est dans ce cas que l'on utilise certains termes correctifs de l'équation du gaz parfait. L'équation de Vander Waals (Equation ci-dessous) figure parmi les équations qui décrivent le comportement des gaz réels.

$$\left(P + \frac{n^2 \times a}{v^2}\right)(v - nb) = nRT$$

On notera que : a et b représentent les constantes spécifiques du gaz concerné.

II.1.1. Définition

La calorimétrie consiste à évaluer le transfert de chaleur. Elle se réalise notamment dans des enceintes dites calorimètres. Concrètement, un calorimètre se présente sous la forme d'une enceinte isolée thermiquement (un thermos) par rapport au milieu extérieur (qui empêche les échanges thermiques), et soigneusement fermée à l'aide d'un couvercle .On se sert du calorimètre pour déterminer les propriétés thermiques de divers corps, et en particulier leur capacité thermique et leur énergie de réaction, en enregistrant les changements de température qui se produisent. Les transferts de chaleur se font à l'intérieur de la cuve du calorimètre sous la pression atmosphérique.



* divers types de calorimètres utilisés sont les suivants

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

II.2. Chaleur et énergie

II.2.1. Notion de température

Une température est associée à la notion de chaleur ou de froid, et correspond à un degré d'agitation des molécules. Elle se définit comme étant la mesure de l'énergie des particules de la matière. La température dépend du comportement des molécules ; plus leur vitesse est élevée, et plus la température de la matière est importante.

Trois échelles de température sont utilisées de manière universelle : les degrés Kelvin, les degrés Celsius ainsi que les degrés Fahrenheit. Kelvin, Celsius et Fahrenheit.

✦ Degrés Celsius : Cette échelle des températures utilisée a été inventée sur la base de la température de congélation de l'eau pure qui est de 0 degré Celsius et la température d'ébullition de 100 degrés Celsius.

✦ Le degré Kelvin constitue une échelle scientifique conçue par Lord Kelvin, qui souhaitait attribuer la valeur zéro à la température la plus basse.

Le zéro Kelvin correspondant à $-273,15^{\circ}\text{C}$.

$$T = t (^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

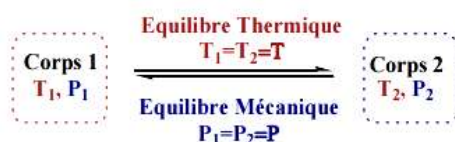
✦ Le degré Fahrenheit : C'est une graduation inventée par le physicien allemand Gabriel Fahrenheit. Son unité de mesure de température est le $^{\circ}\text{F}$; elle repose sur le point de congélation de l'eau qui est égal à 32°F , et son point d'ébullition se situe à 212°F .

II.2.2. Équilibre thermique

-Un système est considéré en équilibre thermodynamique quand tous les paramètres qui le définissent sont stables. Quand leurs températures respectives deviennent identiques, ils sont en équilibre thermique. Ils y échangent de l'énergie thermique.

Équilibre mécanique : On parle d'équilibre mécanique lorsque deux corps soumis à des pressions distinctes finissent par avoir la même pression finale (ou pression d'équilibre) $P=Cte$.

Le changement d'un état d'équilibre à un autre est un déplacement d'équilibre.



II.2.3.Principe "zéro" de la thermodynamique

" Deux entités (systèmes) qui sont en équilibre thermique avec une troisième sont en équilibre thermique entre eux ". Concept de chaleur ou grandeur thermique :

- La quantité de chaleur constitue une mesure d'énergie déterminée,
- Elle est une énergie convertie en Joules [J] ou en [kcal],
- A une échelle microscopique, elle correspond à une énergie échangeable sous forme désordonnée grâce à l'agitation moléculaire (chocs entre molécules en mouvement).
- La chaleur s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide,
- La chaleur ne constitue pas une fonction d'état.
- Plus précisément, la chaleur reçue par un système peut entraîner une modification de son état.

Il existe une relation de proportionnalité entre la chaleur reçue et la variation de température.

$$\delta Q = C. dT$$

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 ».

II.3.Chaleur spécifique et capacité thermique molaire

- La capacité thermique d'un système correspond à la quantité de chaleur exigée pour faire augmenter de 1°C environ la température de l'ensemble du système.
- La capacité thermique de 1 gramme de substance pure se nomme "capacité thermique molaire".

II.4.1.Les différents types de capacité thermique

★Capacité calorifique thermique massique (J.Kg⁻¹.K⁻¹) : C= m.c.

★ Capacité calorifique massique molaire (massique isobare) « C_p » / C_p=m c_p ★Capacité calorifique thermique molaire (massique isochore) «C_v»/ C_v=mc_v

★ Diverses formules thermiques applicables aux systèmes f (P,V,T)=0 :

Le choix de la paire (V,T) aboutit à la capacité thermique à volume constant

$$Q = mc_v\Delta T$$

ou

$$Q = nC_v\Delta T$$

Le résultat du choix du couple (P,T) correspond à la capacité thermique pour une pression constante

$$Q = mc_p \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = mc_p \Delta T$$

La capacité thermique des différents gaz parfaits

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

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

$$C_p = \frac{5}{2} R / \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{2} = 1,66 \quad (\text{Gaz parfait diatomique ; H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO})$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \quad / \quad C_p = \frac{7}{2} R$$

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

Gaz parfait polyatomique : $C_v(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = 15,4R$

Le rapport de Mayer établit une corrélation entre les capacités thermiques molaires à pression constante C_p et volume constant C_v

$$C_p - C_v = R$$

II.4.2. Chaleurs spécifiques des corps

Conformément avec le principe de l'équilibre thermique, on met en contact deux corps A (eau chaude) et B (eau froide), portés à des températures différentes ($T_A > T_B$), dans une enceinte isolée extérieurement. Les deux corps sont ensuite en équilibre thermique. Comme le révèle cette expérience, le mélange d'eau chaude et d'eau froide produit de l'eau tiède : " il se crée un transfert de chaleur du corps le plus chaud vers le corps le plus froid ". Ce transfert s'exprime par :

$$m_A c_A (T_e - T_A) = m_B c_B (T_B - T_e)$$

$$m_A c_A (T_e - T_A) - m_B c_B (T_B - T_e) = 0$$

$$T_e (m_A c_A + m_B c_B) - (m_A c_A T_A + m_B c_B T_B) = 0$$

$$T_e = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

m_A : masse du substance A

m_B : masse du substance B

C_A : chaleur spécifique de la substance A

C_B : chaleur spécifique de la substance B

T_A : température de la substance A

T_B : température de la substance B

T_e : température d'équilibre

De manière générale:

$$\sum_i m_i c_i (T_e - T_i) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_i m_i c_i}$$

Le rapport empirique qui permet de déterminer la température d'équilibre démontre que la chaleur du corps est déterminée selon une propriété thermique, qui se nomme **chaleur spécifique du corps**.

A pression constante ($C_i = C_p$)

$$\sum_i m_i c_p (T_e - T_i) = 0$$

A volume constant ($C_i = C_v$)

$$\sum_i m_i c_v (T_e - T_i) = 0$$

Note : Pour un système isolé \Rightarrow transformation adiabatique

$$\sum_i Q_i = 0$$

$$\sum_i Q_i = 0$$

II.5. Valeur en eau du calorimètre

La valeur en eau (masse fictive d'eau μ_e) absorbe partiellement la chaleur provenant de l'échauffement des objets à l'intérieur du calorimètre et provoque un échauffement des parois internes du calorimètre ainsi que de ses instruments (thermomètre, agitateur). Cette valeur en eau présente la même capacité thermique que celle des corps introduits dans le calorimètre.

II.6. Chaleurs latentes de changements d'état physique

Elle représente la quantité de chaleur constatée L et qui est indispensable pour réaliser un changement d'état physique, à une température constante, sur une mole ou un

gramme (1g) du corps pur envisagé, en conservant une pression constante égale à la pression d'équilibre entre deux états.

L_{fus} : Chaleurs latentes de fusion

L_v : Chaleurs latentes de vaporisation.

L_s : Chaleurs latentes de sublimation.

Exprimés en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$.

Exp

On dispose de 50 g d'eau dans un calorimètre dont la température est égale à 20°C. On lui ajoute 50 g d'eau à 30°C. Au final, la température est de 24°C. Combien vaut la valeur de l'eau μ_e de ce calorimètre ? Donnée : $C_{p(\text{H}_2\text{O})_1} = 1 \text{ cal}(\text{g deg})^{-1}$

Solution

Calorimètre \Rightarrow système isolé $\Rightarrow \sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

Q_1 : énergie cédée par l'eau chaude $\Rightarrow Q_1 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T$

$$\Rightarrow Q_1 = 50 \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{\downarrow} 1 \times \left(\frac{24 - 30}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_1 = -300 \text{ J}}$$

Q_2 : énergie obtenue grâce à l'eau chaude $\Rightarrow Q_2 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T'$

$$\Rightarrow Q_2 = 50 \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{\downarrow} 1 \times \left(\frac{24 - 20}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_2 = 200 \text{ J}}$$

Q_3 : énergie gagnée par le calorimètre $\Rightarrow Q_3 = \mu_e C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T''$

$$\Rightarrow Q_3 = \mu_e \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{\downarrow} 1 \times \left(\frac{24 - 20}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_3 = 4 \mu_e}$$

$$\Rightarrow 4 \mu_e - 300 + 200 = 0 \Rightarrow 4 \mu_e = 100 \Rightarrow \mu_e = 25 \text{ g}$$

II.7.Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état

On désigne par le terme de **chaleur latente** celle qui accompagne le changement d'état d'un corps qui a lieu à température constante. Trois types de chaleur sont à distinguer :

★ solide (s) $\xrightarrow{L_f}$ liquide(l) / $Q = m_s L_f$ ou $Q = n L_f$

m_s : masse de la substance solide ; n : nombre de mole du solide

L_f : Chaleur latente de fusion (cal/g, Cal/mol)

✦ liquide $\xrightarrow{L_v}$ gaz : $Q = m_l L_v$ ou $Q = n L_v$

m_l : masse de la substance liquide ; n : nombre de mole du liquide

L_v : Chaleur latente de vaporisation (cal/g, cal/mol)

✦ solide $\xrightarrow{L_s}$ gaz : $Q = m_s L_s$ ou $Q = n L_s$

m_s : masse de la substance solide ; n : nombre de mole du solide

L_s : Chaleur latente de sublimation (cal/g, cal/mol)

II.8. Capacité calorifique molaire d'un gaz mono ou diatomique

Mayer a a déterminé ce point : $c_p - c_v = R$; par ailleurs, nous avons

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

c_p : capacité calorifique molaire à pression constante.

c_v : capacité calorifique molaire à volume constant.

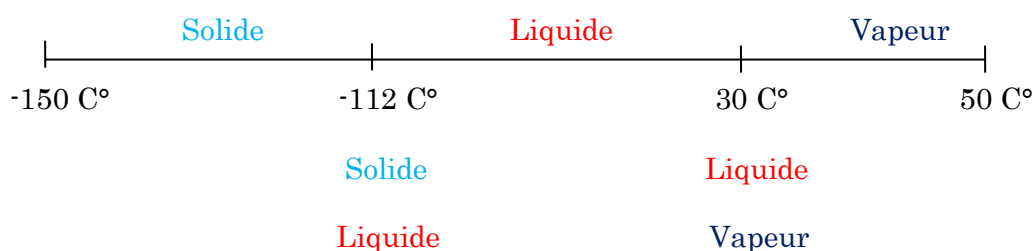
R : constante des gaz parfait. γ : Constante d'atomicité des gaz.

		Gaz	
		Monoatomique (gaz rare)	Diatomique (O ₂ , H ₂ , N ₂ , ...)
γ		1,66	1,4

Exp1

On fait passer la température de 10 g du méthanol de -150 °C jusqu'à 50 °C à une pression de 1 atmosphère. Exprimez la quantité de chaleur

Donnée : $T_f = -112C^\circ$ et $T_{eb} = 30 C^\circ$.



$$Q_1 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_s} \Delta T$$

$$\Rightarrow Q_1 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_s} ((-112 + 273) - (-150 + 273))$$

$$Q_2 = m L_f(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$Q_3 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_l} \Delta T'$$

$$\Rightarrow Q_3 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_l} ((30 + 273) - (-112 + 273))$$

$$Q_4 = m L_v(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$Q_5 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_v} \Delta T''$$

$$\Rightarrow Q_5 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_v} ((50 + 273) - (30 + 273))$$

II.9.Travail

II.9.1.Définition

C'est une forme d'énergie provenant du déplacement en mouvement d'un objet qui est soumis à une force.

★Le travail constitue un mode d'énergie (énergie mécanique) qui s'exprime en [J] ou [kcal].

★A l'échelle microscopique, elle est une énergie échangée de manière ordonnée (par le déplacement du piston qui impose une certaine direction aux atomes).

★Elle n'est pas une fonction d'état mais seulement une grandeur physique que le système échange lors du passage de l'état 1 à l'état 2.

★Le principe fondamental des lois dynamiques appliqué sur un point matériel de masse m et en mouvement stipule que le point subit une force "F" telle que :

$$F = m \times \gamma \text{ où } \gamma = \frac{dv}{dt}$$

γ l'accélération et s'exprime en tant que rapport entre la variation de la vitesse et celle du temps.

★Dans la mécanique classique, le travail W se définit comme l'énergie donnée à une force F exercée sur un point afin de le déplacer à une distance l .

★En termes mathématiques, le travail se traduit comme le produit scalaire

de la force et de la distance à laquelle elle s'exerce, soit : $W = \vec{F} \times \vec{l}$

Ou encore, lors d'un déplacement infinitésimal dl , en raison de la force F_{ext} ,

la quantité infinitésimale de travail dW : $dW = \vec{F}_{\text{ex}} \times d\vec{l} = |\vec{F}| \times |\vec{l}| \times \cos\alpha$

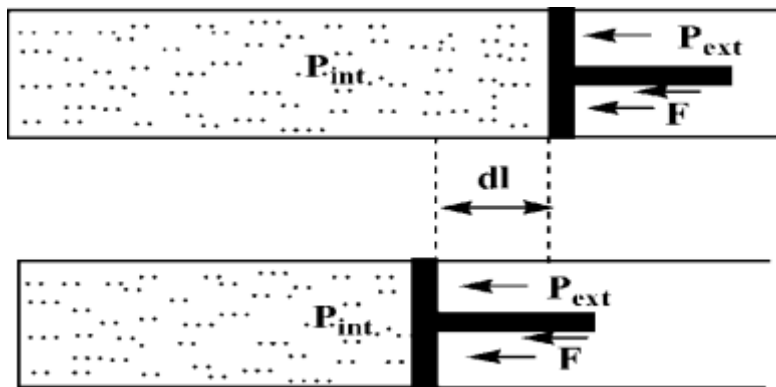
α représente l'angle formé par la force exercée avec la direction du déplacement.

★ Afin de rendre plus simple l'expression du travail, on considère dans la suite de notre sujet, le cas d'une force "F" appliquée mais parallèle au déplacement dl.

$$W = \vec{F} \times \vec{dl}$$

Pour un passage défini de zéro à un, le travail fourni est de :

$$W = \int_0^1 F \times dl$$



Le piston de surface "S" se déplace selon une distance dl sous l'action de F (Force=pression*distance). (Force=pression .distance).

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

Travail échangé Lorsque le volume diminue \Rightarrow Compression $\Rightarrow dV < 0$

\Rightarrow Le système reçoit et gagne de l'énergie mécanique: $W \uparrow \Rightarrow \delta W > 0$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Lorsque le volume augmente \Rightarrow détente ou dilatation $\Rightarrow dV > 0$

\Rightarrow Le système cède et perd de l'énergie mécanique: $W \downarrow \Rightarrow \delta W < 0$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

II.9.2. Travail des forces de pression

Tous les systèmes physico-chimiques peuvent effectuer un travail mécanique. La forme de travail la plus importante est celle qui accompagne un changement de pression-volume (P-V). Pour les systèmes à phase gazeuse, un tel travail se manifeste de manière

significative lors des transformations. En comparaison, pour les systèmes à phase condensée (solide et liquide), les variations pression-volume sont quasiment négligeables, de sorte que le travail mécanique est considéré comme nul et ne saurait être pris en compte.

Soit une petite quantité de gaz (de pression P) enfermée dans un cylindre équipé d'un piston mobile sans frottement et que l'ensemble se trouvant à une température constante " T " soit soumis à une pression externe constante " P_{ext} ".

Le principe est le suivant : on libère lentement le piston, qui est bloqué au départ, en le maintenant sous une pression extérieure constante.

Durant le processus, le gaz exerce une pression à laquelle la pression extérieure est opposée à tout moment durant le mouvement du piston, nous avons :

$$P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A}$$

F_{ext} correspond à la force exercée par l'extérieur et A à la superficie du piston.

Si l'on tient compte de l'expression du travail, la quantité de travail fournie par le gaz est la suivante :

$$W = \int_0^1 F_{\text{ext}} dl \Rightarrow W = \int_0^1 P_{\text{ext}} A dl \Rightarrow W = P_{\text{ext}} \int_0^1 A dl$$

$$\int_0^1 A dl = \int_{v_1}^{v_2} dv$$

$$dW = P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv$$

Avec dv qui exprime le changement de volume et une constante P_{ext} . Si le volume du gaz se dilate de v_1 à v_2 , on obtient

$$W = P_{\text{ext}}(v_2 - v_1)$$

Si le travail des forces extérieures exerce une compression sur le système, on considère que ce dernier a reçu un travail. De manière conventionnelle, on compte ce travail de manière positive ; $W_{\text{sys}} > 0$

Dans le cas présent, l'énergie du système est en augmentation. Inversement, au cours d'une expansion, le système fonctionne en opposition avec les forces extérieures, donc le travail devient négatif et le système subit une perte d'énergie mécanique.

Afin d'être cohérent, dans tous les cas, la convention adoptée donne à la formule du travail le signe négatif "-". Par conséquent, l'expression infinitésimale du travail (ou travail élémentaire) est :

$$W = -P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv$$

★ Pour une compression $\Rightarrow dv < 0 \Rightarrow W > 0$

★ Pour une détente $\Rightarrow dv > 0 \Rightarrow W < 0$

Effectivement, la variation W est fonction du chemin suivi. Elle est définie par une transformation et non par un simple état du système. Du point de vue mathématique, pour pouvoir intégrer la différentielle W , il convient de savoir quelle est la loi de variation de P_{ext} avec la variable v .

Le rapport entre P_{ext} et v dépend de la transformation subie par le système gazeux, bien que le système connaisse la même variation de volume à différentes transformations correspond à différentes quantités de travail.

II.9.2. Expression du travail lors de transformations réversibles et irréversibles pour les gaz parfaits.

II.9.2.1. Transformation réversible isotherme ($T = \text{Cste}$)

Le travail fourni par le système au cours d'une variation déterminée entre V_1 et V_2 est défini par : $W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv \Rightarrow W_{\text{rev}} = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}} dv$

Puisque la pression traduit celle du système et qu'il est considéré comme un gaz parfait.

$$P_{\text{ext}} \cdot v = n R T \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n R T}{v} \quad (13)$$

$$W_{\text{rev}} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{n R T}{v} dv \Rightarrow W_{\text{rev}} = n R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$W = n R T [\ln(v)]_{v_1}^{v_2} \Rightarrow W_{\text{rev}} = n R T [\ln v_2 - \ln v_1]$$

$$W_{\text{rev}} = n R T \ln \frac{v_1}{v_2}$$

A Température Cste : $PV = \text{Cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$

Lorsque le gaz se trouve dans les conditions initiale (P_1, v_1, T_1) et finale (P_2, v_2, T_2) et la transformation est isotherme :

$$W_{\text{rev}} = P_1 v_1 \ln \frac{v_1}{v_2} = P_2 v_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

$$W_{\text{rev}} = P_2 v_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

II.9.2.2. Transformation réversible isochore ($v = \text{Cst}$)

Quand un gaz est soumis à une transformation à volume constant, il ne réalise aucun travail. $W = - \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ext}} dv/v = \text{Cst} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow W_{\text{rev}} = 0$

$$W_{\text{rev}} = 0$$

II.9.2.3. Transformation réversible isobare ($P = \text{Cste}$)

Le gaz effectue une transformation lente et à chaque moment la pression du gaz reste identique à P_{ext} imposée constante, le volume ainsi que la température varient cependant la pression du gaz demeure constante.

Si au cours de la transformation le gaz passe de l'état initial (P_1, V_1, T_1) à l'état final (P_2, V_2, T_2), le travail fourni est égal à :

$$W_{\text{rev}} = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}} dv \Rightarrow W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv$$

$$W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}(v_2 - v_1) \Rightarrow W_{\text{rev}} = P_{\text{ext}}(v_1 - v_2)$$

$$W_{\text{rev}} = P_{\text{ext}}(v_1 - v_2)$$

II.9.2.4. Transformation irréversible

Un processus de transformation irréversible est celui qui se réalise à grande vitesse. Ainsi, dans le cas d'un gaz enfermé dans un cylindre à piston mobile, celui-ci étant immobile au départ, on le libère brusquement et ainsi le gaz atteint rapidement la pression finale. On définit, pour un même gaz, les états initiaux et final (P_1, v_1, T_1) et (P_2, v_2, T_2). Au cours d'une transformation irréversible, les états intermédiaires sont peu définis. $W_{\text{irre}} = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}} dv$

Il est supposé que pendant la transformation, on atteint rapidement la pression finale sans provoquer de changement de volume et la transformation se poursuit à $P_{\text{ext}} = P_2$ (pression finale).

$$w = P_2(v_2 - v_1)$$

II.9.2.5. Transformation adiabatique

Le travail fourni par le système au cours d'un changement déterminé entre T_1 et T_2 est de :

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

Les valeurs absolues du travail fourni au milieu extérieur depuis un système sont supérieures lors d'une transformation réversible par rapport à une transformation irréversible.

Cela peut être expliqué du fait que toute transformation réelle (qui ne nécessite aucune intervention du milieu extérieur) soit une transformation irréversible et ne nécessite pas de retour à l'état initial. En revanche, au cours de la transformation, le retour à l'état principal nécessite plus de travail. Par ailleurs, ce genre de transformation n'est pas réel et exige systématiquement l'intervention de l'environnement extérieur.

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

★ Transformation isobare (c'est-à-dire à $P=Cte$):

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

★ Transformation isochore (c'est-à-dire à $V=Cte$) : $dV=0 \Rightarrow$

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

II.9.3.Valeurs numériques de certaines quantités dans diverses unités

Dimension (Grandeur)	Système International (S.I)	CGS et hors système
Longueur	1m	100 cm=39,3701 in
Masse	1Kg	100g
Force	1N=1Kg.m.s ⁻²	10 ⁵ dyn
Pression	1Pa=1N.m ⁻²	10dyn.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 = 1,987717cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹ =82,0556cm ³ .atm.mole ⁻¹ .K ⁻¹

II.10.Exercices d'applications

Exercice 1

Le bloc moteur est la partie essentielle du réacteur. Il est fabriqué en aluminium ou en fonte de qualité spéciale. Dans tous les cas, le bloc moteur nécessite d'être refroidi par un liquide de refroidissement.

★ On considère un morceau d'aluminium de masse $m_1 = 1$ kg dont la température $T_1 = 400$ °C. Il est plongé dans un compartiment thermiquement isolé, dont la capacité thermique est considérée comme négligeable, comportant une masse $m_2 = 1$ kg d'eau à la température $T_2 = 20$ °C.

† A quelle température d'équilibre T_{eq} correspond cet assemblage ?

2) Que donnerait cette température (T'_{eq}) si à la place de l'aluminium on mettait une masse $m_3 = 1$ kg de fonte à la même température T_1 ?

3) Sur le plan purement thermodynamique, lequel de ces deux matériaux (aluminium ou fonte) convient le mieux pour la fabrication de ce bloc moteur?

Justifier. Données: $c_{p,Aluminium} = 897$ J.kg⁻¹.K⁻¹ ; $c_{p,Fonte} = 544$ J.kg⁻¹.K⁻¹ ; $c_{p,Eau} = 4185$ J.kg⁻¹.K⁻¹

Solution

★ Enceinte calorifique : aucun échange de chaleur ne se produit avec le milieu extérieur

$$\Rightarrow \sum Q_i = 0 \quad Q_{reçue \text{ par } H_2O} + Q_{fournie \text{ par } Al} = 0 .$$

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

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

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

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

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

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

3. La fonte conviendrait mieux que l'aluminium parce que pour la même quantité d'eau consommée, le bloc moteur en fonte se refroidit plus facilement que celui en aluminium ayant la même masse ($T'_{eq} < T_{eq}$), et il résiste donc mieux aux phénomènes de réchauffement.

Exercice 2

150 ml d'eau dont la température est de 328,8 K, 25 g en glace liquide à 273,15 K ainsi que 84 g de NaCl à 376,0 K ont été mélangés. En supposant qu'il n'y ait aucune perte de chaleur, y compris dans le calorimètre, calculez la température finale. On donne : $L_{f,glace} = 6023 \text{ J.mol}^{-1}$, $C_{NaCl} = 49,7 \text{ J.mol}^{-1} .K^{-1}$; $C_{eau,liquide} = 75,2 \text{ J. mol}^{-1} .K^{-1}$, $C_{eau,glace} = 8,025 \text{ cal.mol}^{-1} .K^{-1}$.

Solution

★ Le calorimètre comprend les trois systèmes que sont l'eau chaude, la glace et le NaCl. Q_1 , Q_2 et Q_3 sont respectivement les quantités de chaleur de chacun des trois systèmes.

★ Le recours au calorimètre signifie que le système en question est adiabatique. $\Rightarrow \sum Q_i = 0$.

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

$$Q_2 = m_{glace} c_{glace} \Delta T \Rightarrow Q_2 = 25 \text{ g} \cdot 8,025 \cdot 4,18 (T_{eq} - 273,15)$$

$$Q_2 = 46,6 T_{eq} - 12728,8 \quad Q_3 = m_{NaCl} c_{NaCl} \Delta T \Rightarrow$$

$$Q_3 = 84 \text{ g} \cdot 8,025 \cdot 4,18 \cdot (T_{eq} - 376,0)$$

$$Q_3 = 156,5 T_{eq} - 45206,3$$

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

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

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

Exercice 3

Deux récipients fermés, chacun contenant O_2 et N_2 qui sont considérés comme des gaz parfaits, et reliés par un tube de volume négligeable équipé d'un robinet. Au cours de l'expérience, la température demeure constante à 25°C.

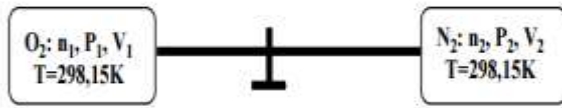
La pression P_1 ainsi que le volume V_1 étant respectivement : 2atm et 0,05L

La pression P_2 ainsi que le volume V_2 étant respectivement : 1atm et 1L.

★ Calculez le nombre de moles d' O_2 et de N_2 présentes dans chaque récipient.

★ Ouvrir la vanne. Déduire le volume total V_t ainsi que la pression totale P_t du mélange gazeux.

★ Trouver les pressions partielles de chacun des gaz dans le mélange.



Le nombre de moles de chacun des gaz dans chaque récipient :

$$\text{On a: } P_1 V_1 = n_1 R T \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T}$$

$$= \frac{2,0 \cdot 0,05}{0,082 \cdot 298,15}$$

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

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

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

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

$$V_t = V_1 + V_2 = 0,05 + 0,082$$

$$\Rightarrow V_t = 1,04 \text{ L}$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow P_t = 1,025 \text{ atm}$$

Calculer la pression partielle de chaque gaz

$$\text{O}_2 : P_1 = X_1 \cdot P_t \quad / \quad \text{Avec } X_1 = \frac{n_1}{n_t} = \frac{0,0041}{0,0441}$$

$$X_1 = 0,0929$$

$$P_1 = 1,026 \cdot 0,0929$$

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

$$\text{N}_2 : P_2 = X_2 \cdot P_t \quad / \quad \text{Avec } X_2 = \frac{n_2}{n_t} = \frac{0,04}{0,0441}$$

$$X_2 = 0,907$$

$$P_2 = 1,026 \cdot 0,907$$

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

Exercice 4

★ On gonfle une chambre interne de voiture à la pression $P_1 = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à la température $t_1 = 25 \text{ °C}$. Au terme d'un trajet sur autoroute, cette chambre à air se réchauffe jusqu'à la température $t_2 = 55 \text{ °C}$. En admettant un volume de chambre à air à peu près constant, décrire la transformation thermodynamique et déterminer la pression

finale de l'air dans le pneumatique, en considérant que l'air se comporte comme un gaz parfait.

★ Une pression maximale de $6 \cdot 10^5$ Pa est exercée sur le pneu. À partir de quelle température le pneu va-t-il exploser ?

★ Au cours de la phase d'arrêt, le chauffeur examine la pression des pneus et la juge trop élevée. Il la ramène à $2,0 \cdot 10^5$ Pa sans laisser à l'air le temps de se refroidir. A ce moment, la température de l'air est de 55°C . Expliquez la transformation thermodynamique.

★ Lorsque l'arrêt persiste, sa température chute à 25°C . Présentez la transformation thermodynamique que subit l'air. Comment est alors la pression des pneus ? Le conducteur court-il un risque ?

II. On gonfle un pneu de volume $v=50$ L, à la température constante, au moyen d'air comprimé, supposé être un gaz parfait, et contenu dans un réservoir R, de volume $V=100$ L où la pression initiale est égale à $P=16 \cdot 10^5$ Pa. Initialement, la pression du pneu en question est nulle et sa pression finale est $p=2,6 \cdot 10^5$ Pa.

★ Déterminer la pression P' du réservoir à la fin du gonflage,

★ Combien peut-on en gonfler des pneus ?

Solution

★ La quantité d'air contenue dans la chambre évolue de l'état initial déterminé par $(n, P_1, V_1$ et $T_1)$ vers l'état final défini par $(n, P_2, V_2$ et $T_2)$. Cette transformation est isochorique ($V=\text{Cte}$) étant donné que le volume de la chambre demeure approximativement constant.

Conformément à l'équation des gaz parfaits, on obtient :

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

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

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

$$P_2 = 2,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

★ Pour faire exploser le pneu, il faudrait que la pression augmente jusqu'à $6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Dans la chambre, l'air passerait de l'état initial (n, P_1, V_1, T_1) à l'état final (n, P_3, V_3, T_3) .

Suivant l'équation des gaz parfaits :

$$\frac{V}{nR} = \frac{T_1}{P_1} = \frac{T_3}{P_3}$$

$$T_3 = \frac{P_3}{P_1} T_1$$

$$T_3 = \frac{6.105}{2.105} (25 + 273,15) \approx 894K$$

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

★ Le processus de transformation de l'air qui demeure dans la chambre est isotherme, depuis l'état initial (n' , P' , V , $T'=55^\circ C$) jusqu'à l'état final (n' , $P''=2,0.10^5 Pa$, V , $T'=55^\circ C$). (La quantité d'air qui s'échappe de la chambre varie en volume et en pression, ainsi qu'en température. Le volume d'air concerné est de $n \cdot n'$).

★ L'air présent dans la chambre évolue à partir de l'état initial (n' , $P''=2,0.10^5 Pa$, V , $T'=55^\circ C$) jusqu'à l'état final (n' , P''' , V , $T'''=55^\circ C$).

Selon l'équation du gaz parfait:

$$\frac{V}{nR} = \frac{T''}{P''} = \frac{T'''}{P'''}$$

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

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

$$P''' = 1, 8. 10^5 Pa$$

Le chauffeur prend le risque de détruire son pneu en reprenant la route :

La sous-pression provoque le pincement et le réchauffement des flancs et éventuellement la déchirure.

II. La quantité d'air présente dans le réservoir (la quantité de gaz N) se partage en deux parties non égales : la quantité d'air qui demeure dans le réservoir (la quantité de gaz n) et celle qui sert à gonfler le pneu (la quantité de gaz n'). Le principe de conservation de la matière est exprimé par :

$$N = n + n'$$

Le comportement de l'air ressemble à celui d'un gaz parfait, de sorte que son équation d'état fournit trois fois :

$$\frac{PV}{nR} = \frac{P'V}{RT} = \frac{P'V}{RT}$$

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

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

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

$$P' = 14, 7. 10^5 Pa$$

Si on reprend le calcul effectué précédemment, on constate qu'après le gonflage de k pneus, le réservoir a une pression de :

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

Cette dernière valeur devra être supérieure à p , autrement la pression dans le pneu ne sera plus à la valeur souhaitée :

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

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

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

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

Cela signifie que 10 pneus peuvent être gonflés.

Chapitre III.

Premier principe de la thermodynamique : l'énergie Interne et l'enthalpie

Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique : l'énergie Interne et l'enthalpie

III.1. Introduction

La notion de principe désigne un énoncé qui n'est contesté en aucune façon par des faits expérimentaux entrant dans une fourchette de validité déterminée et qui autorise l'interprétation et la mesure de phénomènes réels.

La théorie de la thermodynamique est constituée des principales relations (dites "principes", puisqu'elles n'ont pas été mises en évidence) régissant la thermodynamique.

- 1er principe de la thermodynamique dans son ensemble : conservation de l'énergie, mise en place de la fonction d'énergie interne, U .
- Second principe de la thermodynamique : le principe d'évolution et la création de l'entropie, S .
- Troisième principe de la thermodynamique ou encore principe de Nernst dans lequel l'entropie d'un corps pur devient nulle pour $T = 0 \text{ K}$.

Il est également nommé le principe zéro en thermodynamique tandis que la théorie d'Onsager est quelquefois désignée comme le quatrième principe de la thermodynamique. Paradoxalement, le concept d'énergie est un phénomène récent. Le terme n'a été introduit qu'en 1807, sous la plume de T. Young, réputé pour ses travaux en optique ; il est issu du mot grec *énergeia* qui désigne la force en action. En 1678, W. Leibnitz avait déjà utilisé cette notion comme une quantité qui se conservait lors d'une chute libre : il s'agissait de la somme de la " force vive " (énergie cinétique) et la " force morte " (énergie du potentiel de gravité). Ainsi, à titre d'exemple, le Français L. de Lagrange la prend impérativement en compte dans les fameuses équations du mouvement portant son nom, les "équations de Lagrange", de même que l'Irlandais W. Hamilton le fait dans les "équations canoniques".

Cette vision purement mécaniste ne présente pratiquement aucun lien, jusqu'en 1850, avec le point de vue des chimistes chargés de manipuler les quantités de chaleur lors des réactions chimiques.

Sous la direction notamment de J. Rankine, J. Joule et B. Thompson (futur comte de Rumford), on abandonne l'hypothèse initiale de S. Camot affirmant que "la chaleur se conserve" et on accepte l'existence des liens qui existent entre le travail et la chaleur.

A partir de cette époque, deux notions inédites, celle d'énergie totale ainsi que celle d'entropie, ont fait leur apparition quasiment simultanément durant l'ère industrielle balbutiante.

▪ En synthèse, on pourrait considérer que la notion d'énergie a connu dans son histoire une période de recherche, tant consciente qu'inconsciente, de la grandeur associée à un système quelconque qui soit conservateur, autrement dit qui ne soit ni créé ni perdu, mais uniquement transformé.

III.2. Conservation de l'énergie

Le premier principe de la thermodynamique, aussi connu sous le nom de principe de conservation de l'énergie, peut être formulé de diverses manières.

En réalité, selon le système et la transformation considérés, toutes les formulations de ce dernier sont équivalentes et liées à la conservation de l'énergie. La première affirmation à ce sujet est la suivante : La nature de l'énergie est conservatrice et ne peut ni être créée ou détruite, mais uniquement transformée.

Il est possible de transformer les différentes sources d'énergie comme l'énergie thermique (chaleur), l'énergie électrique et mécanique, l'énergie chimique et radiante, l'énergie nucléaire, etc.

Ces différentes formes d'énergie peuvent être converties les unes dans les autres.

III.3. Énoncé du premier principe de la thermodynamique

La nature non destructrice de l'énergie ainsi que l'équivalence entre les diverses sources d'énergie nous aident à élaborer le premier principe de la thermodynamique, en rapport avec :

- Dans l'univers, l'énergie est constante.
- L'énergie d'un système isolé est constante.
- Cette constatation ne suppose pas une transformation au sein du système isolé (exemple : la bombe calorimétrique).
- Le système non isolé pour sa part : Sur un système non isolé, la quantité d'énergie peut varier en fonction des échanges avec le milieu extérieur.
- La grandeur d'énergie qui s'échange (se transforme) est identique mais de sens opposé suivant que nous nous référons au système ou au milieu extérieur.
- Si nous considérons que l'échange a toujours lieu sous la forme de la quantité de chaleur (Q) et de travail mécanique (W), la somme totale de l'énergie échangée au cours de la transformation d'un système d'un état initial (EI) vers un état final (EF) dépendra de leur somme algébrique ($Q + W$).

La somme des énergies (Q+W) qu'échange un système lors de son passage d'un état initial vers un état final ne dépend pas de la manière dont la transformation s'effectue :
⇒ on associe à cette énergie (Q+W) une fonction d'état dont la variation est indiquée.

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

E_{totale} correspond à l'énergie complète d'un système.

E_c : Energie cinétique

E_p : Énergie potentielle associée à la position dans le champ de force où elle se situe.

▪ U : l'énergie interne relative à l'état du système. Elle correspond à l'énergie que possède le système en raison de sa masse, à sa température, à sa composition chimique, à l'interaction entre les divers composants,... Énergie conservée par la matière.

En thermodynamique

- Le système examiné est stationnaire ($E_c=0$),
- $\Delta E_p=0$,
- $\Delta E_{\text{Totale}}=\Delta U$.
- U : une grandeur extensive [Joules].

U : Elle n'est pas un élément mesurable mais le terme " ΔU " peut être mesuré.

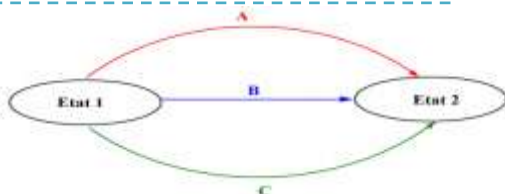
Également connu sous le nom de principe de conservation de l'énergie ou de principe d'équivalence, il établit ce qui suit :

- L'énergie du système est conservée lors des transformations du système (elle ne se détériore pas).
- Le système ne fait que transformer son énergie en une autre forme d'énergie (équivalence des différentes formes d'énergie).
- L'énergie d'un système isolé est maintenue inchangée.

$U=Cte$ «Le changement d'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation équivaut à la somme algébrique du travail effectué et de la quantité de chaleur échangeable avec le milieu extérieur ».

- Expression mathématique du 1er 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 .

Au cas général des réactions chimiques effectuées à pression et volume constants, la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Cette propriété rend possible le calcul de la quantité de chaleur mise en jeu lors de certaines réactions lorsqu'elle est inaccessible à la mesure directe.

Exp: $C(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

La quantité de chaleur associée à la réaction ne peut pas être déterminée de manière expérimentale, puisque la combustion du carbone entraîne aussi la formation de la molécule de carbone.

III.3.1. Principe de l'équivalence

Constat1

Lorsqu'un système se replie sur son état initial en accomplissant un cycle de transformations durant lequel il ne s'échange que du travail ainsi que de la chaleur avec le milieu extérieur.

Lorsqu'il a reçu du travail, il a cédé de la chaleur au milieu extérieur.

Lorsqu'il a reçu de la chaleur, il a cédé du travail au milieu extérieur.

Le rapport J entre les valeurs absolues des quantités de travail W et de chaleur Q échangées est constant : $J = \left| \frac{W}{Q} \right|$

III.3.2. Principe de l'équivalence

Constat2

Dans un circuit fermé ne comportant que du travail et des échanges de chaleur, la somme algébrique des énergies mécanique ainsi que calorifique reçues ou cédées du système est égale à zéro.

Le travail W correspond à l'énergie mécanique, la quantité JQ représente l'énergie thermique (énergie calorifique).

$$J = \left| \frac{W}{Q} \right| \Rightarrow \frac{W}{Q} = -J \Rightarrow JQ + W = 0$$

Ou bien alors.. $W+Q=0$

L'énergie ne peut être ni créée ou détruite dans un système isolé, donc elle est constante et par conséquent

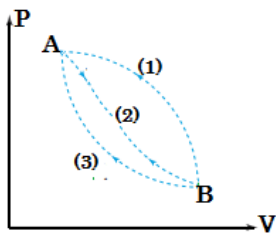
$$W+Q = 0$$

III.3.3. Principe de l'état initial et de l'état final

Le principe de l'état initial et de l'état final : On considère les deux cycles ci-dessous.:

★ Cycle 1 : A(1) B (3) A

★ Cycle 2 : A(2) B (3) A



On applique le principe d'équivalence sur chacun des deux cycles:

$$\text{Cycle 1: } W_1+Q_1+W_3+Q_3 = 0$$

$$\text{Cycle 2: } W_2+Q_2+W_3+Q_3 = 0$$

$$\text{Soit : } W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

Lorsqu'un système est amené à évoluer d'un état initial A à un état final B, la somme algébrique des énergies mécanique et calorifique que le système reçoit ou cède à l'extérieur ne peut dépendre que de l'état initial et de l'état final et non pas du chemin suivi pour se déplacer de A à B.

III.4. Energie interne

L'énergie interne "U" détermine l'état du système, lequel échange de l'énergie avec le monde extérieur, sous la forme de chaleur "Q" et de travail. « W ».

$$\Delta U = W + Q$$

III.5. Quantité de chaleur

La chaleur Q correspond à un échange d'énergie par interaction désordonnée entre les molécules du milieu extérieur. Dans le cas d'une transformation quasi-statique

(réversible) de l'état (P, V, T) à l'état (P+dP, V+dV, T+dT), les expressions suivantes sont données comme ainsi :

$$\delta Q = C_v dT + \ell dP \quad (a)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad (b)$$

C_v , c_p , ℓ et h représentent les coefficients de chaleur des systèmes homogènes.

Cas particulier

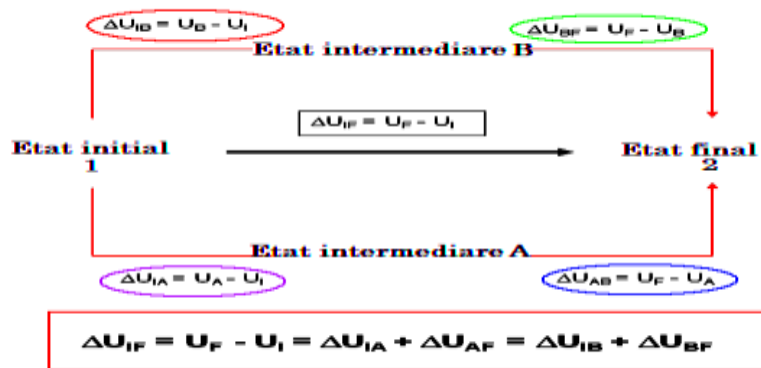
- Transformation isochore $\Rightarrow v = \text{ste} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow \delta Q = C_v dT$
- Transformation isobare $\Rightarrow p = \text{ste} \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow \delta Q = C_p dT$
- Transformation adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0$ pas d'échange de chaleur de chaleur avec le milieu extérieur.

III.6. Travail

W est le travail correspondant à l'énergie échangée sous l'action des forces extérieures ordonnées à l'échelle macroscopique.

✦Premier principe

Le premier principe stipule le fait que la somme algébrique du travail "W" et de la chaleur "Q" que le système échange avec le milieu extérieur doit être égale à la variation ($U_2 - U_1$) des énergies internes, qui sont des fonctions d'état (elles ne dépendent pas du chemin suivi) contrairement à W et Q considérés séparément qui, en général, ne sont pas des fonctions d'état.



✦Cas particulier

★ Une transformation cyclique: état initiale \approx état final

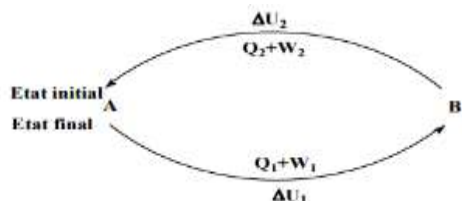
$$\Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W + Q = 0$$

★ En ce qui concerne un système isolé : aucun échange avec le milieu extérieur

$$W = 0 \text{ et } Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ (l'énergie interne est constante).}$$

III.7. Application du premier principe aux transformations thermomécaniques (gaz parfaits)

Transformation cyclique Lors de ce type de transformation, le système est ramené à l'état initial :



$$\Delta U = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 \Rightarrow (Q_1 + W_1) = -(Q_2 + W_2)$$

III.7.1. Transformation isotherme

D'après la première loi de Joule : quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait : $\Delta U = Q + W = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T = 0$ car $\Delta T = (T = cte)$

$$\Rightarrow Q = -W$$

$$Q = -W$$

Dans le cas d'une évolution réversible entre deux états 1 et 2:

$$Q = -W_{rev} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

III.7.2. Transformation isochore

Conformément au premier principe, une variation élémentaire dU de U est représentée par la formule suivante:

$$dU = \delta Q_V + \delta W \quad (dV = 0)$$

$$\delta W = -P_{ext} dV = 0$$

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

$$dU = \delta Q_V \quad \Delta U = Q_V = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T$$

dans le cas de ce système, l'énergie thermique Q échangeable pour un volume constant ne dépendra que des états final et initial du système considéré étant donné que sa variation est définie comme étant une fonction d'état U .

III.7.3. Transformation isobare

La majorité des transformations sont réalisées à pression constante et plus fréquemment à la pression atmosphérique. Ces transformations permettent au système d'échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

En ce qui concerne une transformation élémentaire :

$$dU = \delta Q_P + \delta W$$

Avec : δQ_P = chaleur échangée à P constante

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P dV \quad (P = P_{ext} = P_{atmosphérique})$$

$$dU = \delta Q_P - P dV$$

Lors d'une variation entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = Q_P - P \Delta V$$

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

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

$$Q_P = \Delta(PV + U)$$

A pression constante, la quantité de chaleur échangée correspond qui est définie :

$$H = U + PV$$

Cette toute nouvelle fonction, intitulée enthalpie, est une fonction d'état dans la mesure où elle est définie à partir des variables qui ne dépendent que de l'état du système (U, P et V).

L'enthalpie H correspond donc à une fonction extensive.

On peut ensuite noter dans le cas d'une transformation élémentaire :

$$\delta Q_P = dH = dU + d(PV)$$

$$\delta Q_P = dU + P d(PV)$$

$$V dP = 0 \quad (P = \text{cte})$$

Une transformation finie :

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

La relation décrite ci-dessus est globale et elle peut être appliquée aux transformations réversibles ainsi qu'aux transformations irréversibles.

III.8. Expression différentielle de H

Cette fonction est définie par :

$$H = U + PV$$

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

$$dH = V dP + P dV + dU \quad (1)$$

Dans le cas d'une transformation quasiment statique :

$$dU = dQ + dW : dw = -PdV$$

$$\Rightarrow dU = -PdV + dQ \quad (2)$$

En remplaçant (2) par (1)

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

$$\boxed{dH = dQ + VdP - PdV}$$

Considérons que l'équation d'état pour un système homogène soit $f(P, V, T) = 0$ en liant les trois paramètres (P, T, V) ; deux seulement sont indépendants entre eux, ce qui justifie les conventions retenues :

★ L'énergie interne "U" dépend de la température et de son volume.

$$dU = C_v dT + (l-P)dV$$

★ L'enthalpie "H" dépend de la température ainsi que de la pression.

$$dH = C_p dT + (h+V)dP$$

dH ainsi que dU représentent les différentiels totales exactes.

III.9. Loi de Joule

La détente adiabatique du gaz dans un vide, connue comme étant la détente de Jule-Gay-Lussac, est une expansion dont l'énergie interne est constante.

$$\Delta U = Q + w \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\boxed{\Delta U = Q + w \Rightarrow \Delta U = 0}$$

III.9.1. Première loi de Joule

L'énergie interne dépend de la température

$$U = f(T) \Rightarrow$$

$$\boxed{dU = C_v dT}$$

III.9.2. Deuxième loi de Joule

On peut parfaitement définir l'état d'un gaz parfait en déterminant deux variables d'état sur les trois que sont P, T et V :

$$- H_A = H(T_A, P_A) = H(T_A, V_A) = H(P_A, V_A)$$

Les variables correspondant à l'enthalpie H sont T ainsi que p. Etant donné que U représente une fonction d'état, la différentielle de celle-ci est exprimée par :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

De ce fait, cette enthalpie est uniquement fonction de la température et indépendante de P et V.

Par conséquent,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT = n C_{Pm} dT$$

$$\Delta H = \int C_P dT = \int n C_{Pm} dT = C_P \Delta T = n C_{Pm} \Delta T$$

Quelles que soient les transformations subies par le gaz parfait on aboutit:

$$\Delta H = C_P \Delta T = n C_{Pm} \Delta T$$

Rapport entre le ΔH et le ΔU dans le cas d'un gaz parfait Conformément à la première loi de Joule :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T$$

D'après la seconde loi de Joule :

$$\frac{\partial H}{\partial U} = \frac{C_P \Delta T}{C_V \Delta T} = \frac{n C_{Pm} \Delta T}{n C_{Vm} \Delta T} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \gamma$$

L'enthalpie dépend de la température

$$H = f(T) \Rightarrow$$

$$dH = C_P dT$$

III.10. Transformation exceptionnelle

III.10. 1. Transformation isotherme ($dT = 0$)

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

$$\Delta U = 0$$

$$W = -Q \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule)}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = 0$$

III.10. 2. Transformation isochore ($dV = 0$)

$$\Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow \Delta U = Q + W \because w = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT$$

III.10. 3. Transformation isobare ($dP = 0$)

$$\Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow \Delta U = Q_p + W \because W = - \int P_{\text{ext}} dv / P_{\text{ext}} = P_1 = P_2$$

$$\Delta U = Q_p - P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow \Delta U = Q_p + P_1 (V_2 - V_1) \Rightarrow$$

$$\Delta U = Q_p + P_1 (V_2 - V_1) / \Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 - U_1 = Q_p + P_1 V_2 - P_1 V_1 \Rightarrow Q_p = (U_2 + P_1 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 \Rightarrow$$

$$Q_p = \Delta H$$

III.11. Tableau de résumé pour évaluer les valeurs W , Q , ΔU , ΔH

Ce qu'il convient de retenir en premier lieu : Avoir connaissance de l'énoncé du premier principe. Saisir l'expression de la variation de l'énergie interne ΔU d'un système. Pouvoir exprimer l'expression de la valeur de l'enthalpie ΔH .

	Isotherme réversible	Isotherme irréversible	isochore	isobare	Adiabatique réversible	Adiabatique réversible
Rapport existant entre les paramètres d'état	$P_1 V_1 = P_2 V_2$	$P_1 V_1 = P_2 V_2$	$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	$P V^\gamma = \text{cte}$ $T V^{\gamma-1} = \text{cte}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$	$C_V(T_2 - T_1)$ $-P_2(V_2 - V_1)$
Travail (W)	$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = -P_2 \Delta V$	$W = 0$	$W = -P \Delta V$	$W = nC_V \Delta T$ $W = \frac{nR \Delta T}{\gamma - 1}$ $W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$	$W = nC_V \Delta T$ $W = -P_2 \Delta V$
Chaleur (Q)	$Q = -W$	$Q = -W$	$Q = \Delta U$	$Q = \Delta H$	$Q = 0$	$Q = 0$
Variations de la valeur de l'énergie interne (ΔU)	$\Delta U = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$\Delta U = nC_V \Delta T$	$\Delta U = nC_V \Delta T$
Variations de la valeur de l'enthalpie (ΔH)	$\Delta H = 0$	$\Delta H = 0$	$\Delta H = nC_P \Delta T$	$\Delta H = nC_P \Delta T$	$\Delta H = nC_P \Delta T$	$\Delta H = nC_P \Delta T$

III.12. Exercices d'applications

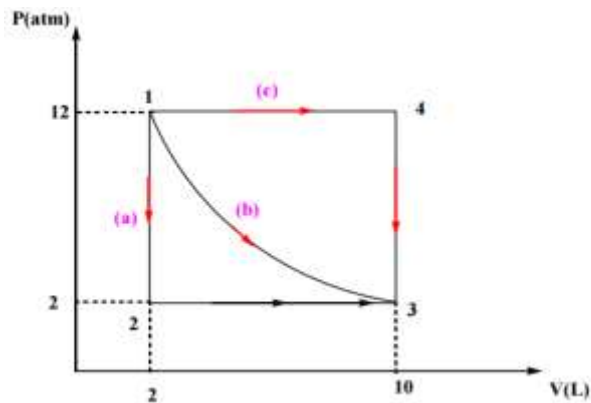
Exercice 1

Un gaz diatomique considéré comme étant un gaz parfait se trouve initialement à l'état 1 défini par (P_1, V_1, T) qui le porte de manière réversible à l'état 3 défini par (P_3, V_3, T) . La réalisation de cette transformation peut être réalisée selon trois modalités (voir le schéma suivant) :

(a) Le refroidissement du gaz à volume constant puis le réchauffement à pression constante, (b) Transformation isotherme réversible, (c) Le réchauffement à pression constante du gaz et ensuite son refroidissement à volume constant.

Calculez le travail et la quantité de chaleur de chaque transformation.

$C_v = 5/2R$, $T = 298,15K$, $R = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1} .K^{-1}$



Solution

On définit tout d'abord les données pour chaque état :

Etat 1 : $P_1 = 12 \text{ atm}$, $V_1 = 2.0 \text{ L}$, $T_1 = 298,15 \text{ K}$

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 $T_1 = T_3 = 298,15K = T$

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

Calcul des valeurs T_2 et T_4 :

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

$$P_1 V_1 = nRT ; P_2 V_2 = nRT$$

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

$$\Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \frac{P_2}{P_1} = 298,15 \cdot \frac{2}{12} = 49,7 \text{ K}$$

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

La transformation de $1 \rightarrow 4$ correspond à une transformation isobare ($P_1 = P_4$) :

$$P_1 V_1 = nRT ; P_4 V_4 = nRT_4$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_4}$$

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

$$\Rightarrow T_4 = \mathbf{1490,75\ K\ (R\acute{e}chauffement)}$$

Déterminer le nombre de moles au moyen de l'équation du gaz parfait:

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{12.2}{0,082 \cdot 298,15}$$

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

(a) Cette première transformation se déroule en deux parties : le gaz est d'abord refroidi à un volume constant, puis il est chauffé à une pression constante:

1^{ère} étape :

Un refroidissement isochore $\Rightarrow W_1=0$, La chaleur produite à volume constant correspond à l'énergie interne, à savoir:

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

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

$$Q_1 = \mathbf{-49,964\ L \cdot atm = -5066, J}$$

Deuxième étape : Un chauffage isobare

$$\Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \text{ étant donné que la pression est constante (P=P}_2\text{):}$$

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

$$W_2 = \mathbf{-16\ L \cdot atm = -1602,8 J}$$

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

$$Q_2 = \mathbf{7093,2 J.}$$

Dans le cas de la transformation (a), on obtient ce qui suit:

$$W_T = W_1 + W_2 = 0 - 1602,8 = \mathbf{-1602,7 J}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 = -5065,9 + 7092,3 = \mathbf{2026,34 J}$$

$$\Delta U_T = Q_T + W_T = -1602,8 + 2026,4 = \mathbf{423,5 J}$$

(b) Transformation isotherme réversible,

$$W'_1 = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} dV = - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

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

$$W'_1 = \mathbf{-3913,6 J}$$

Comme il s'agit dans ce cas d'une transformation isotherme, $U=0$, on obtient:

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

$$Q'_1 = +3913,7 \text{ J}$$

★(c) Chauffage à une pression constante du gaz, suivi de son refroidissement à un volume constant.

★ Première étape ; Chauffage isobare.

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

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

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

$$W''_1 = -9724,8 \text{ J}$$

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

$$Q''_1 = 42555,1 \text{ J}$$

★ Deuxième étape / Refroidissement concernant transformation isochore $\Rightarrow V = \text{Cte} \Rightarrow \Delta V = 0$

$$\Rightarrow W''_2 = 0 / \Delta U = Q''_2 = \int_{T_1}^{T_3=T_4} n C_V dT = n C_V (T_1 - T_4)$$

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

$$Q''_2 = -24317,19 \text{ J}$$

En ce qui concerne cette transformation, nous disposons de:

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

$$W''_T = -9724,8 \text{ J}$$

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

$$Q''_T = 18237,87 \text{ J}$$

$$\Delta U''_T = Q''_T + W''_T = -9724,78 + 18237,88$$

$$\Delta U''_T = 8513,1 \text{ J.}$$

Exercice 02

Dans une mole de gaz parfait dont la chaleur spécifique $C_V = 12,48 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, a subi une boucle réversible à partir de son état initial ($P_1 = 2 \text{ atm}$, $T_1 = 300 \text{ K}$).

Une compression isotherme de P_1 vers $P_2 = 10 \text{ atm}$; ensuite une détente adiabatique en passant de l'état P_2 à $P_3 = 2 \text{ atm}$; puis un chauffage à pression constante qui le ramène à l'état 1.

★ Présentez les transformations concernées dans le plan de Clapeyron (P, V).

★ Effectuer les calculs suivants : W , Q , ΔU et ΔH pour chaque transformation et pour le cycle.

$$\begin{array}{llll}
 P_1 = 2 \text{ atm} & & P_2 = 10 \text{ atm} & & P_3 = 2 \text{ atm} \\
 T_1 = 300 \text{ K} & \text{isotherme} \rightarrow & T_2 = T_1 = 300 \text{ K} & \text{Adiabatique} \rightarrow & T_3 = ? \\
 V_1 = ? & & V_2 = ? & & V_3 = ?
 \end{array}$$

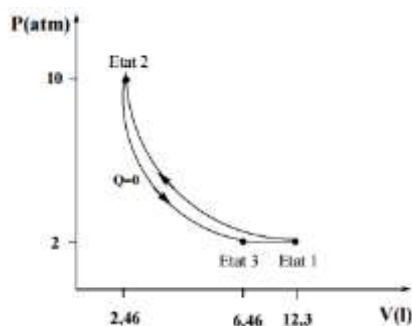
$$V_1 = nR \frac{T_1}{P_1} = \frac{0,082 \cdot 300 \cdot 1}{2} = 12,3 \text{ atm}$$

$$V_2 = nR \frac{T_2}{P_2} = \frac{0,082 \cdot 300 \cdot 1}{2} = 2,45 \text{ atm}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{12,48 + 8,31}{12,48} = 1,66$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \Rightarrow V_3^\gamma = \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_3} = 6,46 \text{ l}$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{2 \cdot 6,46}{1,0082} = 158,63 \text{ K}$$



Transformation isobare:

$$W_3 = -P_3(V_1 - V_3) = -2(12,13 - 6,56) = -11,67 \text{ atm} = -1183,3 \text{ J} = -1,183 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_3 = nC_v(T_1 - T_3) = 1 \cdot 12,48(-158,64 + 300) = -1,75 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_3 = Q_3 = \gamma \Delta U_3 = 1,66 (1764,64)$$

$$\Delta H_3 = 2,95 \text{ KJ}$$

Transformation isotherme :

$$\Delta U = 0 / \Delta H = 0$$

$$W_1 = -\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -8,31 \cdot 300 \cdot \ln\left(\frac{2,46}{12,2}\right) = 4012,12 \text{ J}$$

$$= 4,012 \text{ KJ} = -W_1$$

Transformation adiabatique :

$$Q_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = W_2 = nC_v(T_3 - T_2) = 1 \cdot 12,48(158,64 - 300) = -1,75 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_2 = \gamma \Delta U_2 = 1,66 (-1764,64) = -2,95 \text{ KJ}$$

Concernant le cycle:

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0 - 1,76 + 1,76 = 0$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 - 2,93 + 2,93 = 0$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -4,012 + 0 + 2,93$$

$$Q_T = 1,075 \text{ KJ}$$

Exercice 3

1. Un mètre cube (m^3) d'air sous pression $P_1=10$ bar (assimilable à un gaz parfait) est soumis à une détente sous une température constante ; la pression finale étant $P_2=1$ bar. Calculez le travail fourni par le gaz et le transfert de chaleur échangé avec le milieu extérieur durant cette détente.

2. Un réservoir fermé à l'aide d'un piston mobile comporte 2 g d'hélium (un gaz monoatomique parfait) aux conditions (P_1, V_1) . On effectue une compression adiabatique de manière réversible, amenant le gaz dans les conditions (P_2, V_2) . En sachant que $P_1=1$ bar ; $V_1=10$ L ; $P_2=3$ bar.

On détermine :

- Le volume définitif V_2 .
- Le travail que le gaz a échangé au milieu extérieur.
- La variation de son énergie interne.
- Déduire la variation de sa température sans pour autant calculer sa température initiale. Soit : $\gamma=C_p/C_v=5/3$; $R=8,32$ J.K⁻¹ .mol⁻¹ .

3. Calculer la variation d'énergie interne pour chacun des systèmes qui suivent : a) Un système absorbant $Q=2$ kJ fournit un travail $W=500$ J vers l'extérieur.

b) Un gaz qui est maintenu en volume constant libère $Q=5$ KJ.

c) La compression adiabatique d'un gaz s'effectue par un travail $W=80$ J.

Solution

★ Transformation isotherme aux valeurs constantes de n et de la température

$$T: P_1V_1 = P_2V_2 \text{ d'où : } V_2 = V_1 \cdot \frac{P_1}{P_2} = 10 \text{ m}^3.$$

Le travail primaire des forces de compression

$$W = -pdV = -\frac{nRT}{V} V dV = -(nRT \ln V):$$

$$\Rightarrow W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) / nRT = P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\Rightarrow W_1 = 10^6 \text{ Pa} ; V_1 = 1 \text{ m}^3 / \frac{V_2}{V_1} = 10 :$$

$$W = -1.10^6 \ln 10 \Rightarrow W = -2,29 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

L'énergie interne du gaz parfait dépend uniquement de la température ; si la température est constante ($T=Cte$), cela signifie que : $\Delta U = 0$ or $\Delta U = Q + W$

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

Transformation adiabatique :

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2 \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2} = 0,334 / \gamma = \frac{5}{3};$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = 0,334^{5/3} = 0,517 \Rightarrow V_2 = 5,18 \text{ L.}$$

Le travail primaire des forces de compression $-PdV / P = Cte V^\gamma$.

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

$$\Rightarrow W = \frac{3.10^5 .5,17.10^{-3} 10^5 10^{-2}}{1,665-1}$$

$$\Rightarrow W = \mathbf{2124 J}$$

Dans le cas d'une transformation adiabatique :

$$\Delta U = Q + (Q = 0) = W$$

$$\Delta U = nR\Delta T ; n = \frac{2}{4} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta T = \frac{2125}{0,5 .8,32} = \mathbf{512 K}.$$

3. Détermination de la valeur de l'énergie interne :

$$\Delta U = W + Q / \text{absorbe } 2000J$$

$$\Rightarrow Q = +2000J$$

$$W = -501J$$

$$\Rightarrow \Delta U = \mathbf{+1500 J}$$

A un volume constant, ce travail est égal à zéro

$$W=0 ; Q = - 5000J ; \Delta U= - 5000 J.$$

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow Q=0 \text{ avec } W=81J ; \Delta U= +81 J.$$

Exercice 4

Calculer le travail fourni par deux litres d'un gaz parfait conservé à 25°C à une pression égale à 5 atmosphères (état 1) qui se détend isothermiquement jusqu'à prendre un volume de 10 litres (état 2) :

✦ de manière réversible.

★ Également de façon irréversible.

Pour la même température, on ramène le gaz de l'état 2 à l'état 1.

Calculez le travail fourni lorsque la compression est effectuée :

✦ de façon réversible.

★ et irréversible.

Solution

Etat 1 → détente isotherme → Etat 2

Etat 1 ← compression isotherme ← Etat 2

$$V_1 = 2 \text{ litres}$$

$$V_2 = 10 \text{ litres}$$

$$T_1 = 298K$$

$$T_2 = T_1 = 298,15K$$

$$P_1 = 5 \text{ atm.}$$

$$P_2 = ? \text{ atm.}$$

pour $T = \text{constant}$, on obtient alors:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1 \quad \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 1 \text{ atm.}$$

$$\Rightarrow P_2 = 1 \text{ atm}$$

★ Travail impliqué dans la détente isotherme réversible:

$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$ à tout moment (la transformation est très lente)

$$\begin{aligned} W_{\text{rev (1}\rightarrow\text{2)}} &= -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gaz}} dV \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$W_{\text{rev (1}\rightarrow\text{2)}} = (-5.1,013 \cdot 10^5) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{10}{2} =$$

$$-1630,5 \text{ J (P en Pascal et V en m}^3\text{)}$$

$\Rightarrow P \cdot V$ en Joules

$$W_{\text{rev (1}\rightarrow\text{2)}} = -1630,4 \text{ J}$$

✦ Travail impliqué dans la détente irréversible isotherme :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = \text{Constante}$ (la transformation est rapide)

Nous prenons ici le cas d'une transformation isochore à laquelle succède une transformation isobare.

★ La réalisation est dans ce cas celle de la transformation isobare

$$\begin{aligned} W_{\text{irrev (1}\rightarrow\text{2)}} &= -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gaz}} dV \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{final}} dV = -P_{\text{final}} \int_{V_1}^{V_2} dV \\ &= -P_2 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

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

$$W_{\text{irrev (1}\rightarrow\text{2)}} = -1.1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} (10 - 2)$$

$$W_{\text{irrev (1}\rightarrow\text{2)}} = -810,5 \text{ J}$$

NB : Le travail récupéré est plus faible lorsque le gaz subit une détente irréversible.

★ Le travail mis en jeu lors d'une compression isotherme réversible :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$ pour chaque instant (une transformation très lente)

$$W_{\text{rev (1}\rightarrow\text{2)}} = -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{gaz}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} nRT \frac{dV}{V} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{\text{rev (1}\rightarrow\text{2)}} = 1630,5 \text{ J}$$

★ Travail impliqué dans le cas d'une compression isotherme irréversible :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{final}}$ transformation rapide = Cste

On considère le cas d'une transformation isochore qui est suivie d'une transformation isobare.

En ce cas, le travail est celui correspondant à la transformation isobare.

$$W_{\text{irrev (1}\rightarrow\text{2)}} = -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{gaz}} dV$$

$$= -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{final}} dV = -P_{\text{final}} \int_{V_2}^{V_1} dV$$

$$= -P_1(V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{irrev (1} \rightarrow \text{2)}} = 4053 \text{ J}$$

Une compression irréversible nécessite beaucoup de travail.

Exercice 5

Une mole de gaz parfait dont la température initiale est égale à 298K se détend pour passer d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Pour chacun des cas suivants :

- ★ dilatation isotherme et réversible
- ★ dilatation isotherme et irréversible
- ★ dilatation adiabatique et réversible
- ★ dilatation adiabatique et irréversible

Procédez au calcul de:

- ✦ La température finale du gaz
- ✦ La variation de l'énergie interne du gaz
- ✦ Le travail fourni par le gaz
- ✦ La quantité de chaleur impliquée
- ✦ La variation d'enthalpie associée au gaz

On donne les valeurs suivantes:

$$C_v = \frac{3R}{2} \text{ et } C_p = \frac{5R}{2}$$

NB : Concernant les cas de transformations adiabatiques réversibles et irréversibles (les cas 3 et 4), nous allons établir les relations qui serviront pour les calculs.

Solution

- ★ Détente isotherme et réversible
- ✦ Température finale du gaz :

$$T_1 = T_2 = 298\text{K (transformation isotherme)}.$$

b) La variation de l'énergie interne du gaz au cours de la dilatation isotherme :

$$\Delta U = 0 \text{ (transformation isotherme)}.$$

- ✦ Le travail fourni par le gaz au cours de la dilatation isotherme:

$$W_{\text{rev (1} \rightarrow \text{2)}} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gaz}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev (1} \rightarrow \text{2)}} = -\int_{V_1}^{V_2} P_1 dV = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{\text{rev (1} \rightarrow \text{2)}} = 8,31 \cdot 298 \ln \frac{1}{5}$$

$$W_{\text{rev (1} \rightarrow \text{2)}} = -3985,5 \text{ J.}$$

✦ La quantité de chaleur Q impliquée au cours d'une expansion isotherme:

$$\Delta U = W + Q$$

$$Q = -W \text{ vu que } \Delta U = 0$$

$$Q_{(1 \rightarrow 2)} = 3986,5 \text{ J}$$

✦ La variation d'enthalpie du gaz au cours de l'expansion isotherme:

$$H = PV + U$$

$$\Rightarrow dH = d(PV) + dU \text{ comme } d(PV) = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

$$\Rightarrow \Delta H = 0.$$

★ Dilatation isotherme et irréversible

✦ Le gaz est à sa température finale: $T_2 = T_1 = 298\text{K}$ (transformation isotherme).

✦ Variation de l'énergie interne du gaz au cours de la dilatation isotherme irréversible :

$$\Delta U = 0 \text{ transformation isotherme.}$$

✦ Le travail fourni par le gaz au cours d'une expansion isotherme irréversible:

$$\begin{aligned} W_{\text{irrev (1} \rightarrow 2)} &= -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{gaz}} dV \\ &= -\int_{V_2}^{V_1} P_{\text{final}} dV = -P_{\text{final}} \int_{V_2}^{V_1} dV \\ &= -P_2 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$W_{\text{irrev (1} \rightarrow 2)} = -P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irrev (1} \rightarrow 2)} = -1982 \text{ J.}$$

✦ La quantité de chaleur Q nécessaire au cours d'une expansion isotherme irréversible:

$$\Delta U = W + Q$$

$$Q = -W$$

$$\text{Vu que } \Delta U = 0.$$

$$Q = 1981.2 \text{ J}$$

✦ La variation d'enthalpie du gaz lors d'une expansion isotherme irréversible:

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

★ Détente adiabatique réversible

✦ Température finale du gaz :

$$dU = C_v dT = \delta W + \delta Q \text{ puisque } \delta Q = 0.$$

$$C_v dT = -PdV = -RT \frac{dV}{V} \text{ pour une molarité (mole)}$$

$$C_v dT = -(C_p - C_v) T \frac{dV}{V} \text{ étant donné que pour un gaz parfait } C_p - C_v = R$$

$$\text{et } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

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

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$\frac{(PV)V^{\gamma-1}}{R} = \text{constante}$$

$$PV^\gamma = R \text{ (Cste)}$$

✦ Si on remplace V par PRT, dans la formule PV^γ , il en résulte :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{Soit } T_2 = \frac{T_1 (P_1)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{P_2}$$

Dans le cas d'un gaz monoatomique, on trouve: $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$

$$\Rightarrow \gamma = 5/3$$

$$T_2 = \frac{T_1 (P_1)^{\frac{-0,4}{1}}}{P_2} = 156,5\text{K}$$

✦ La variation de l'énergie interne lors d'une expansion adiabatique réversible correspond à:

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 3/2(156,5 - 298).8,31$$

$$\Delta U = -1765 \text{ J.mol}^{-1}$$

Chapitre IV.

Second principe de la thermodynamique : Entropie

Chapitre IV.

Second principe de la thermodynamique :

Entropie

IV.1. Introduction

Au début des années 1980, le Second Principe (nommé Principe de S. Carnot en France) est issu des réflexions menées au sujet du fonctionnement des machines thermiques, entre 1810 et 1860, lors de l'avènement de l'ère industrielle. L'expérience prouve cependant que certaines transformations qui permettraient de satisfaire au Premier Principe ne se réalisent pas, notamment . Lorsque l'on freine une voiture, par exemple, la température des freins augmente ; une partie de l'énergie cinétique a été transférée sous une forme thermique vers le système de freinage. En revanche, on ne peut faire démarrer une voiture en tirant de l'énergie thermique des freins. Il est impossible de convertir la chaleur en travail (un moteur thermique) lorsqu'un système subissant des changements cycliques ne peut entrer en contact avec au minimum deux milieux extérieurs de températures différentes etc..... Et donc qu'il est nécessaire de faire intervenir un Second Principe.

IV.2. Évolution spontanée et non spontanée

Le premier principe de la thermodynamique est celui de conservation de l'énergie, en vertu duquel l'énergie ne peut être ni créée ni détruite, mais uniquement transformée en diverses formes. Le premier principe permet aussi de prévoir la quantité d'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur. On a donc associé les échanges thermiques constatés au cours d'une réaction chimique à la variation des deux fonctions d'état, énergie interne (U) et enthalpie (H). Pour finir, le premier principe nous permet de constater à lui seul qu'entre deux états A et B les transformations éventuelles peuvent être effectuées:

Etat 1(A) → →Etat 2 (B)

Etat1 (A) ← ←Etat 2(B)

$$\Delta H = H_B - H_A / \Delta H = H_1 - H_2$$

$$\Delta H = H_1 - H_2$$

$$\Delta U = U_B - U_A / \Delta U = U_1 - U_2$$

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

Par ailleurs, l'expérience révèle que lorsqu'une transformation se produit spontanément, une transformation inverse ne survient pas spontanément ; celle-ci ne peut être réalisée que par l'apport d'énergie en provenance de l'environnement extérieur. Il en va de même pour les systèmes chimiques.

Exp1

À 100°C, un mélange carbone-oxygène entraîne spontanément la formation de dioxyde de carbone : $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

Bien que la réaction inverse soit envisageable conformément au premier principe, celle-ci n'est jamais spontanée sans intervention extérieure. On peut généraliser sans prolonger la liste des exemples cette constatation : Les transformations spontanées (ou naturelles) ne peuvent être réversibles sous les conditions dans lesquelles elles ont lieu. Ceci implique que le système isolé évolue systématiquement vers le même état final. Cette évolution vers l'état final du système est une évolution spontanée : elle a lieu sans intervention extérieure.

Exp2

En mettant en contact un organisme chaud et un autre froid (sans enceinte adiabatique), la chaleur de l'organisme chaud est transférée à l'organisme froid jusqu'à ce que les deux organismes atteignent la même température.

1 organisme chaud + 1 organisme froid → 2 organismes à la même température.

Le phénomène de transformation inverse est rarement observé.

" Des transformations spontanées (ou naturelles) ne peuvent être réversibles sous les conditions dans lesquelles elles se manifestent ". Autrement dit, un système isolé va toujours évoluer vers un même état final. La transformation vers l'état final constitue une évolution spontanée : elle se déroule sans intervention extérieure.

IV.3. Notion d'entropie

IV.3.1. Énoncé de Clausius

Le transfert de chaleur entre un corps froid à un corps chaud ne peut se réaliser par lui-même. Le passage de chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne peut pas avoir lieu sans dépense d'énergie. Les véritables transformations se font dans un sens déterminé et elles sont toujours irréversibles.

IV.3.2. Énoncé de Kelvin

Une machine dont le cycle de transformation consisterait simplement à prélever une

quantité de chaleur à partir d'une seule source de chaleur (monothème) afin de fournir une quantité de travail équivalente n'est pas envisageable.

IV.3.3. Enoncé de Planck

Il est donc impossible de transformer entièrement une quantité de chaleur en travail dans un cycle monothermique: $Q > 0 ; W < 0 \Rightarrow \Delta Q < 0 ; \Delta W > 0$. (IV.1)

Un second point conditionne le caractère spontané et non spontané de l'évolution: il s'agit de l'état de désordre du système, avant comme après la transformation.

Prenons par exemple la sublimation spontanée de dioxyde de carbone à la température ambiante: $CO_2 (s) \rightarrow CO_2 (g)$ ($\Delta_{sub}H^\circ \gg 0$).

En dépit de la présence d'un facteur énergétique très peu favorable ($\Delta_{sub}H^\circ \gg 0$: transformation endothermique), le processus de sublimation du CO_2 se déroule spontanément. Cette transformation est effectivement accompagnée d'une augmentation de la désorganisation du système. Au sein du solide, les molécules de CO_2 sont agencées dans un réseau moléculaire structuré. Cependant, la répartition des molécules de CO_2 dans la phase gazeuse est tout à fait irrégulière : le système dans son état final est plus désordonné que l'état initial. Par conséquent, le désordre prédomine sur le facteur énergie. La quantité du désordre dans un système comme défini ci-dessus peut être quantifiée par une grandeur thermodynamique qui s'appelle "Entropie".

IV.4. Deuxième principe de la thermodynamique entropie, fonction d'état

Le second principe de la thermodynamique initié à partir de 1854 et présenté par Clausius (physicien allemand) concrétise l'effet du coefficient de désordre dans le cas d'une transformation spontanée. Selon ce principe, tout système possède une fonction d'état étendue nommée entropie à laquelle on attribue la note S. La définition de cette fonction se présente comme suit : Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + environnement extérieur) ne peut que progresser. Elle varie de zéro dans le cas d'une transformation réversible et de manière positive dans le cas d'une transformation irréversible.

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \quad (IV.2)$$

Une entropie totale ($\Delta S(Total) \geq 0$) est la somme algébrique de l'entropie du système et de celle du milieu extérieur.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

$\Delta S_{univ} = 0$ dans le cas d'une transformation réversible.

$\Delta S_{univ} > 0$ dans le cas d'une transformation irréversible.

Soit : $dS_{sys} = dS_i + dS_e \geq 0$

Le processus de transformation spontanée est suivi par une augmentation de l'entropie globale du système et de son milieu extérieur.

$$\Delta S_{R\acute{e}v} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = 0 \quad (IV.3)$$

$$\Delta S_{Irr\acute{e}v} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

Le terme entropie désigne une quantité importante qui est exprimée par J mol⁻¹ K.

Sachant que la fonction S correspond à une fonction d'état, la variation d'entropie du système reste inchangée au cours d'une transformation pour les mêmes El et EF d'un système, peu importe la manière dont cette transformation est effectuée.

La variation d'entropie d'un système peut donc se calculer en envisageant un chemin d'évolution imaginaire ayant les mêmes états initial et final :

Peu importe la transformation, hormis quelques restrictions :

$$dS = \frac{\delta Q_{r\acute{e}v}}{T}$$

IV.5. Détermination de la variation de l'entropie (cas d'un gaz parfait)

IV.5.1. Transformation isotherme réversible

Pour illustrer ce phénomène, on peut prendre l'exemple de la dilatation isotherme réversible d'un gaz parfait.

Etant donné que $\Delta U = f(T)$:

$$\Delta U = Q_{r\acute{e}v} + W_{rev} = C_V \Delta T$$

$$\Delta T = 0 \quad (T = \text{Cste})$$

$$\Rightarrow Q_{r\acute{e}v} = -W_{rev}$$

Dans le cas d'une évolution réversible entre les deux états 1 et 2:

$$Q_{r\acute{e}v} = -W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$Q_{r\acute{e}v} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

En conséquence, la variation d'entropie du système accompagnant l'expansion du gaz se traduit par la formule suivante

$$dS = \frac{\delta Q_{r\acute{e}v}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_s = \frac{\delta Q_{r\acute{e}v}}{T}$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \Delta S_e \text{ Vue que } \Delta S_i = \mathbf{0}$$

Étant donné que la transformation est réversible, dans ce cas, le travail fourni par le système devient équivalent au travail reçu de la part du milieu extérieur.

En conséquence, la chaleur que reçoit le système sera identique à la chaleur que cède le milieu extérieur :

$$Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{sys}} = -Q_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{D'où: } \Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q_{\text{rév}}}{T} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

La hausse de l'entropie dans le système est équivalente à la baisse de l'entropie dans le milieu extérieur, de sorte que l'entropie de l'univers demeure inchangée. La croissance de l'entropie du système et la diminution de l'entropie du milieu extérieur sont égales, par conséquent l'entropie de l'univers demeure constamment inchangée. Il existe une conservation de l'entropie de l'univers au cours d'une transformation réversible.

IV.5.2. Transformation isotherme irréversible

Envisageons cette fois la détente isotherme irréversible d'un gaz parfait. Au cours de cette transformation irréversible, le système connaîtra la même variation d'entropie que celle de la transformation réversible qui évolue depuis le même état initial vers le même état final :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0:$$

Sachant que la transformation est isotherme, on aura donc :

$$\Rightarrow Q_{\text{irr}} = -Q_{\text{irr}(1 \rightarrow 2)} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

En ce qui concerne le milieu extérieur:

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = -\frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} \quad T < 0$$

Sachant que $|W_{\text{rev}}| \gg |W_{\text{irr}}|$

$$Q_{\text{rév}} > Q_{\text{irr}} :$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{sys}} = -\frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_i > 0$$

On y trouve ainsi une affirmation du 2ème principe qui consiste à créer de l'entropie lors d'une transformation irréversible.

$$\Delta S_{univ} > 0$$

On constate à travers cet exemple que la conservation de l'entropie lors d'une transformation irréversible (ou spontanée) ne peut pas se faire.

Il se produit une création d'entropie relevée ΔS_i :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e + \Delta S_i$$

$$\Delta S_i = \Delta S_{sys} - \Delta S_e$$

$$\delta S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_e = \frac{Q_{rév}}{T} = \frac{P_{ext} (V_2 - V_1)}{T} \text{ avec:}$$

$$\Delta S_i = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{P_{ext} (V_2 - V_1)}{T} > > 0$$

IV.5.3. Transformation isochore

Selon le premier principe, la variation primaire dU est écrite comme suit:

$$dU = \delta Q_V + \delta W.$$

$$\delta W = -P_{ext} dV = 0 \text{ (vue que } dV = 0)$$

Ainsi, la variation de l'énergie interne se trouve réduite à la quantité de chaleur échangée:

$$dU = \delta Q_V = nC_{Vm} dT$$

Dans le cas d'une évolution réversible du système entre deux états 1 et 2, le changement d'entropie du système est par conséquent exprimé par:

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{Vm} dT}{T} = nC_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$dS_{sys} = nC_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV.5.4. Transformation isobare

Conformément au premier principe, une variation primaire dH de H est représentée par :

$$dH = \delta Q_p = nC_{pm} dT$$

Pour une évolution réversible entre deux états 1 et 2, la variation d'entropie du système s'écrit donc :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{pm} dT}{T} = nC_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$dS_{sys} = nC_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV.5.5. Transformation adiabatique irréversible

Pendant une transformation adiabatique irréversible, il est impossible qu'un système puisse échanger de la chaleur avec un milieu extérieur ($\delta Q^{éch} = 0$) :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_e + \Delta S_i \geq 0 \Rightarrow$$

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

$$S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} = 0$$

$\Delta S_i > 0$ (on a une transformation irréversible)

Par conséquent, on désapprouve le principe de l'état initial et final, puisque le principe est que ΔS (réversible) = ΔS (irréversible). De là vient le fait que dans le cas de la transformation adiabatique irréversible, on effectue le calcul de ΔS par les chemins intermédiaires et non pas par le chemin direct :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{iso} + \Delta S_{isob}$$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV.5.6. Transformation adiabatique réversible

Lors d'une transformation adiabatique réversible, il n'y a pas d'échange de chaleur possible entre un système et l'environnement extérieur ($\delta Q^{éch} = 0$) :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0 \text{ vue que } \Delta S_i = 0.$$

$$S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} = 0$$

IV.5.7. Transformation cyclique

Dans le cas d'une transformation cyclique, on dispose de $\Delta S_{sys} = 0$ (S est une fonction d'état) il en résulte que :

$$\Delta S_{sys} = 0 \geq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_e}{T} \leq 0 \text{ Relation de Clausius}$$

IV.6. Variation d'entropie d'un corps pur

IV.6.1. La variation de l'entropie en fonction de la température

On envisage de faire passer la température d'un corps pur de ($T_1 \Rightarrow T_2$) sans aucun changement d'état. Lorsque cette transformation se déroule à pression constante, la quantité de chaleur primaire δQ_p transmise au système pour une variation de dT correspond à :

$$dH = \delta Q_p = nC_{pm} dT$$

Afin de pouvoir déterminer la variation d'entropie, il faut considérer un chemin d'évolution réversible, Lorsque C_{pm} reste constant sur l'intervalle ($T_1 \Rightarrow T_2$), il provient de la formule suivante:

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

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = nC_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rév}}{T} = 0$$

Lorsque cette transformation se déroule sous pression constante, la chaleur élémentaire δQ_v apportée au système pour une évolution de dT correspond à:

$$\delta Q_v = nC_{vm} dT$$

Afin de pouvoir établir la variation d'entropie, nous allons envisager une évolution réversible, Si la valeur de C_{vm} reste inchangée dans l'intervalle ($T_1 \Rightarrow T_2$), alors :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_v}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{vm} dT}{T} = nC_{vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$dS_{sys} = nC_{vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV.6.2. Changement d'entropie lors du transfert d'état

Tout changement d'état physique (d'une phase) concernant un corps pur correspond à une transformation réversible ayant lieu à température ainsi qu'à pression constantes. Lors du déroulement de cette transformation, la quantité de chaleur échangée à la température T_{ch} par mole de corps pur avec le milieu extérieur est nommée chaleur latente de changement d'état que l'on note L ou enthalpie de changement d'état, ΔH_{ce} . Par conséquent, la variation d'entropie accompagnant un changement d'état est écrit :

$$\Rightarrow \Delta S_{ch} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{ch}}{T} = \frac{1}{T} \int_{T_1}^{T_2} \delta Q_{ch} = \frac{\delta Q_{ch}}{T} = \frac{\Delta H_{ch}}{T} = \frac{nL_{ch}}{T}$$

Le changement d'entropie peut être positif comme négatif en fonction du changement intervenu:

$$\Delta S_{ch} = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{nL_f}{T_f} > 0 \Rightarrow$$

$$\Delta S_{ch} = \frac{nL_f}{T_f}$$

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} = \frac{nL_v}{T_v} > 0 \Rightarrow$$

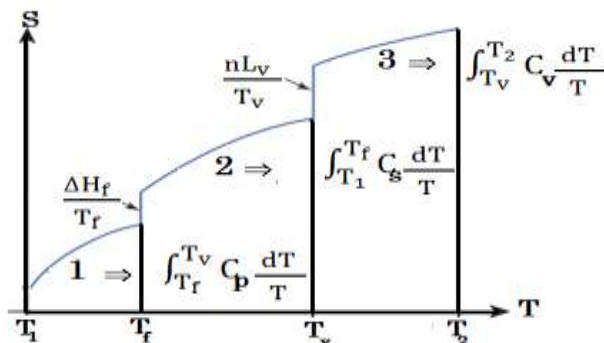
$$\Delta S_v = \frac{nL_v}{T_v}$$

$$\Delta S_{su} = \frac{\Delta H_{su}}{T_{su}} = \frac{nL_{su}}{T_{su}} > 0 \Rightarrow \Delta S_{su} = \frac{nL_{su}}{T_{su}}$$

Pour ces trois situations, le changement d'état entraîne une augmentation de désordre. Par ailleurs, une condensation de gaz ou la solidification d'un liquide fait évoluer le système vers un stade plus ordonné et la modification de l'entropie devient alors négative.

IV.6.3. L'étude de la variation de l'entropie durant le chauffage d'un corps pur

Considérons n moles d'un corps pur se trouvant à l'état solide et à la température T_1 . De ce corps provient une quantité de chaleur Q qui le conduit à l'état gazeux dont la température est T_2 comme indiqué sur la figure ci-dessous :



Variation de l'entropie durant le chauffage d'un corps pur

La variation d'entropie du système s'écrit donc :

$$\Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{nC_{pms} dT}{T} + \frac{nL_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{nC_{pml} dT}{T} + \frac{nL_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T_2} \frac{nC_{pmg} dT}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{nC_{pms} dT}{T} + \frac{nL_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{nC_{pml} dT}{T} + \frac{nL_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T_2} \frac{nC_{pmg} dT}{T}$$

IV.7. Cycle de Carnot

IV.7.1. Théorème de Carnot

La mise sur pied du second principe d'une machine thermique réversible parfaite permet de constater que le rendement d'un moteur (transformation de la chaleur en travail mécanique) est systématiquement en dessous de 100%. Or, dans les moteurs thermiques réels, tels que les moteurs de voiture, les frottements ainsi que les turbulences ne peuvent jamais être totalement exclus. Cela explique le caractère irréversible des phénomènes qui se manifestent au sein de ces moteurs et la baisse de rendement qui

s'ensuit. Cette caractéristique des moteurs thermiques a été constatée par Sadi Carnot en 1824 et constitue le théorème de Carnot.

IV.7.2. Concept de Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot se concrétise par l'action conjointe d'un fluide moteur et deux sources de chaleur : la source chaude et la source froide. Il se décompose en deux transformations isothermes réversibles (AB et CD) à partir de deux transformations adiabatiques réversibles (BC et DA) Ce processus revêt une importance particulière en ce qui concerne la thermodynamique. Il constitue un procédé cyclique réversible. Ce processus revêt une importance particulière en ce qui concerne la thermodynamique. Il constitue un procédé cyclique réversible. Nous considérons un gaz parfait contenu dans un cylindre fermé et muni d'un piston. Les parois du cylindre sont isolées. Le fond du cylindre est parfaitement conducteur et est initialement placé au contact d'une source de chaleur dont la température est égale à T_A . les conditions de départ (initiales) sont les suivantes sont : Point A (P_A, V_A, T_A) :

Le piston est actionné, le gaz subit une détente isotherme de V_A à V_B (point B).

Le transfert de chaleur $Q_{AB} = Q_1$ correspond au travail accompli, en passant de la source chaude au gaz.

La pression P_B peut être déduite de la relation suivante:

$$P_B V_B = P_A V_A = PV = nRT_A$$

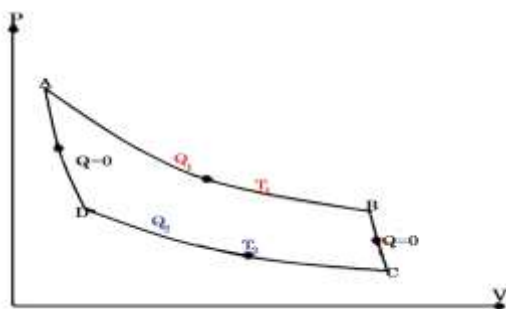
L'expression utilisée dans le travail consiste à :

$$W_{AB} = Q_1 \quad (\text{IV.4})$$

$$W_{AB} = Q_1$$

$$W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = -\int_{V_A}^{V_B} PV \frac{dV}{V} = -nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (\text{IV.5})$$

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



Cycle de Carnot

Dans le point B, on isole le cylindre et on poursuit la dilatation. Son volume augmente de V_B à V_C de façon adiabatique. La pression P_C et le volume V_C se déduisent respectivement de la relation de Laplace par :

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

La variation en énergie interne représente :

$$\Delta U_{BC} = n C_v (T_C - T_B) \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{Son travail consiste à : } \Delta U_{BC} = W_{BC} \quad (\text{IV.7})$$

Dans le point C, le cylindre est positionné en contact avec une source froide dont la température est égale à T_C . Le piston se déplace vers l'arrière, et le gaz se comprime par voie isotherme, le volume se réduit V_C à V_D . On transfère donc une quantité de chaleur $Q_{CD} = Q_2$ à la source froide. On exprime ce travail de la manière suivante: $W_{CD} = Q_2$ (IV.8)

$$W_{CD} = -\int_{V_C}^{V_D} P dV = -\int_{V_C}^{V_D} P V \frac{dV}{V} = -nRT_A \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (\text{IV.9})$$

Dans le point D, La compression est maintenue par une isolation thermique du cylindre. Grâce à cette compression adiabatique, on ramène le système dans son état initial. La variation d'énergie interne est alors de :

$$\Delta U_{DA} = nC_v (T_D - T_A) \quad (\text{IV.10})$$

$$\Delta U_{DA} = nC_v (T_D - T_A)$$

$$\text{Son travail consiste à : } \Delta U_{DA} = W_{DA} \quad (\text{IV.11})$$

Ainsi, le bilan énergétique de ce cycle se présente comme suit

$$\Delta U = \Delta U_{BC} + \Delta U_{DA} = 0 \quad (\text{IV.12})$$

$$W_{\text{Cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \quad (\text{IV.12})$$

En utilisant les équations (IV.5) (IV. 7) (IV. 9) et (IV. 11), l'expression du travail effectué par le cycle est le suivant :

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + \Delta U_{BC} - nRT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) + \Delta U_{DA} \quad (\text{IV. 13})$$

D'après (IV.12)

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - nRT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

La relation de Laplace établie à partir des évolutions adiabatiques.

BC et DA, connaissant que AB et CD sont isothermes ($T_A = T_B$; $T_C = T_D$)

On obtient :

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_D}{V_C} \quad (\text{IV. 14})$$

L'expression du travail consiste à :

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) - nRT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

$$W_{\text{Cycle}} = -nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + nRT_C \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right)$$

$$W_{\text{Cycle}} = T_A (T_C - T_A) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (\text{IV. 15})$$

Le rendement du cycle de Carnot s'élève à :

$$\eta = \frac{-W_{\text{Cycle}}}{Q_1} = \frac{nRT_A (T_C - T_A) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}{nRT_A T_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)} = \frac{(T_A - T_C)}{T_A}$$

$$\eta = \frac{(T_A - T_C)}{T_A} \quad (\text{IV. 16})$$

$$\eta = \frac{(T_A - T_C)}{T_A}$$

IV.7.3. Théorème de Carnot

Indépendamment de la nature de la machine thermique et du fluide de travail qui y est employé, le rendement d'une machine thermique effectuant le cycle de Carnot dépend uniquement des températures des sources de chaleur chaude et froide.

IV.7.4. Réversibilité du cycle de Carnot

Il résulte à partir de la définition du rendement suivant l'équation qui suit :

Pour tout système de Carnot réversible :

$$\eta = \frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

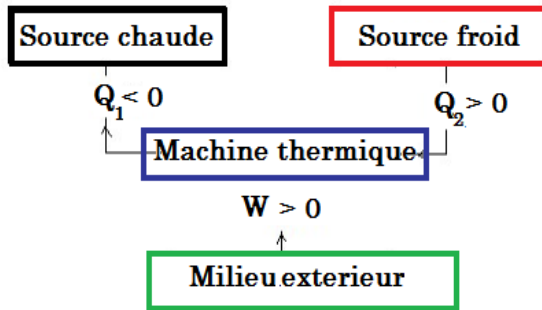
Dont : $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$

$$\text{Et } \eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

IV.8. Machine frigorifique Principe

On extrait la quantité de chaleur de la source froide $Q_2 > 0$ et on la transfère ensuite après compression adiabatique vers la source chaude $Q_1 < 0$ (Figure ci-dessous)



Le principe du fonctionnement de la machine frigorifique

La caractéristique d'une machine frigorifique réside en son efficacité ou en son coefficient de performance frigorifique qui est défini par :

$$\varepsilon_F = \frac{Q_2}{W_{\text{Cycle}}} \quad / \quad Q_2 > 0 ; W < 0$$

$$\varepsilon_F = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

Selon la machine utilisée, celui-ci est réversible :

$$\varepsilon_F = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Le facteur d'efficacité frigorifique ne comprend que la température, et ne dépend donc pas de la nature du fluide. Il ne dépend pas de la nature du fluide. Sa valeur peut être inférieure ou supérieure à 1.

IV.9. Interprétation statistique de l'entropie

Conformément aux principes de la thermodynamique statistique, un système de particules dont l'entropie représente l'état de désordre est représenté par la réaction de Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega$$

Ω : représente ainsi le nombre d'états microscopiques qui sont compatibles avec l'état d'équilibre macroscopique des systèmes.

k désigne la constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

S L'entropie est la mesure du désordre dans le système, de sa désorganisation.

On conçoit que celle-ci soit une fonction grandissante de la température.

IV.9.1. Dans le cas d'un système isolé

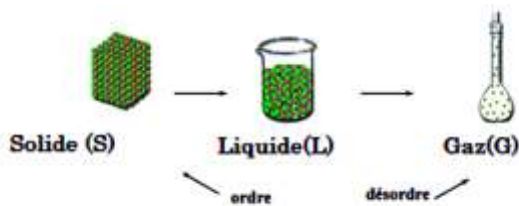
Considérons Ω_1 comme étant le nombre d'états microscopiques répondant à un état macroscopique 1 ainsi que Ω_2 qui correspond au nombre d'états microscopiques qui correspondent à un état macroscopique 2.

Lorsque $\Omega_2 > \Omega_1$, le second état présente plus de désordre que la première (son entropie est plus importante).

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} > 0 \text{ (Une évolution instantanée (spontanée))}.$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

Dans le cas d'une substance déterminée, les particules de constitution sont mieux ordonnées à l'état solide que dans l'état liquide, tandis que le désordre est maximal à l'état gazeux :



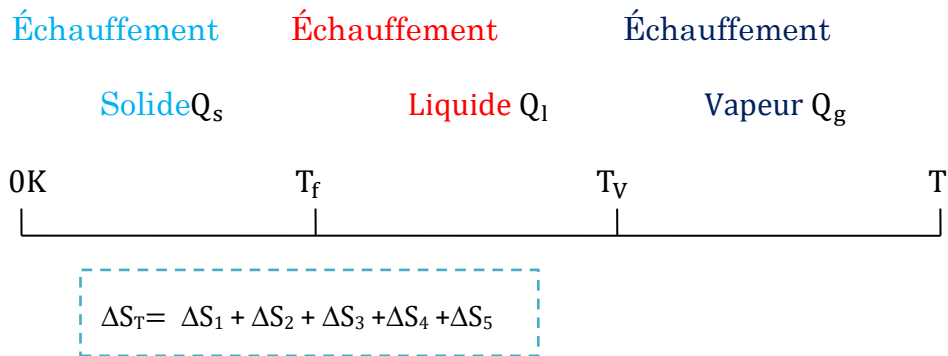
Durant des transformations qui sont accompagnées d'un mélange de particules et d'une dispersion de plus en plus importante de particules, le désordre dans le système augmente et donc l'entropie et la vaporisation d'un liquide et la détente d'un gaz, les sublimations d'un solide, les réactions chimiques qui s'accompagnent également d'une augmentation du nombre total de moles.

IV.10. Troisième principe de la thermodynamique 1

IV.10.1. Énoncé du 3ème principe

À la différence de l'énergie interne U et de l'enthalpie H , on peut attribuer à l'entropie S une valeur absolue. En effet, au zéro absolu ($T = 0\text{K}$), la valeur de l'entropie des corps purs est égale à zéro. On peut justifier ce principe grâce à l'interprétation statistique du concept d'entropie. Lorsque le zéro absolu survient, chaque substance pure se présente à l'état solide sous forme de cristal totalement ordonné et dénué de défauts, les atomes ou les molécules constituant le réseau cristallin selon une position et des orientations régulières et bien définies.

Détermination de la valeur absolue de l'entropie du corps pur à l'état gazeux :



$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

Vu que ΔS_1 : variation de l'entropie durant le réchauffement du solide.

ΔS_3 : variation de l'entropie durant le réchauffement du liquide.

ΔS_5 : variation de l'entropie durant le réchauffement du gaz.

$$\Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{nC_{ps} dT}{T} + \frac{nL_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{nC_{pl} dT}{T} + \frac{nL_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T_2} \frac{nC_{pg} dT}{T}$$

IV.11. Exercice d'application

Exercice 01

10 g d'oxygène sont chauffés à une température de 20 à 100 °C sous une pression constante. Déterminez la variation d'entropie qui lui correspond.

Nous donnons : $cp[O_2(g)] = 29,26 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On considère alors qu'il s'agit d'un système isolé :

Solution

$$\sum_i^{\infty} Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2$$

$$= m_1 C_{\text{petrole}} (T_{\text{eq}} - T_1) + m_2 C_{\text{petrole}} (T_{\text{eq}} - T_2) = 0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = 306K$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_2 + \Delta S_1$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = m_1 C_{\text{petrole}} \int_{T_1}^{T_{\text{eq}}} dT + m_2 C_{\text{petrole}} \int_{T_2}^{T_{\text{eq}}} dT$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = m_1 C_{\text{petrole}} \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_2} + m_2 C_{\text{petrole}} \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 600.2,1 \ln \frac{306}{349,2} + 1260.2,1 \ln \frac{306}{286,3} = 17,26 \text{ J/K}$$

Exercice 02

✦ Le volume d'un m^3 d'air (considéré en tant que gaz parfait) à une pression de $P_1 = 10$ bar est soumis à une détente sous une température constante ; la valeur finale de la pression est alors de $P_2 = 1$ bar.

★ Décrire le travail fourni et le transfert de chaleur échangé entre le gaz et le milieu extérieur durant cette dilatation.

✦ Un réservoir fermé avec un piston mobile contenant 2 g d'hélium (un gaz parfait monoatomique) soumis aux conditions (P_1, V_1) .

On réalise une compression adiabatique de type réversible, conduisant le gaz dans les conditions (P_2, V_2) . On sait que $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 10 \text{ L}$; $P_2 = 3 \text{ bar}$.

Calculer :

- Le volume définitif (final) V_2
- Le travail que le gaz a effectué en échangeant avec le milieu extérieur.
- La variation de son énergie interne.
- Déduire la variation de la température du gaz sans pour autant calculer sa température initiale. Voici les données suivantes:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} ; R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

★ Déterminez la variation que subit l'énergie interne pour chacun des systèmes ci-dessous :

- Un système absorbant $Q = 2 \text{ kJ}$ fournit un travail $W = 500 \text{ J}$ vers l'extérieur.
- Un gaz conservé à un volume constant perd $Q = 5 \text{ kJ}$.
- La compression adiabatique d'un gaz nécessite un travail $W = 80 \text{ J}$.

Solution

Une transformation isotherme : à valeur constante n et T .

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

$$\Rightarrow P_2 = 10 \text{ m}^3.$$

Le travail élémentaire relatif aux forces de pression

$$\Rightarrow -PdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$nRT = P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ avec } P_1 = 10^6 \text{ Pa} ; V_1 = 1 \text{ m}^3 ; \frac{V_2}{V_1} = 10$$

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

L'énergie interne d'un gaz parfait est fonction uniquement de la température.

$$\Delta U = 0 \text{ (T = cte) or } \Delta U = W + Q$$

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

$$\text{Système adiabatique : } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\Rightarrow \frac{V_2^\gamma}{V_1^\gamma} = \frac{P_1}{P_2} = 0,3333$$

$$\gamma = \frac{5}{3} ; \frac{V_2}{V_1} = 0,3333 \left(\frac{5}{3}\right) = 0,517$$

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

Le travail élémentaire relatif aux forces de pression - PdV

$$P = \frac{\text{Cste}^\gamma}{V}$$

$$W = -\text{Cte} \int_{V_1}^{V_2} P \frac{dV}{V_1^\gamma} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} =$$

pression en pascal, volume en m³ .

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

Système adiabatique

$$(Q = 0) \Delta U = W + Q$$

$$\Rightarrow \Delta U = W$$

$$\Delta U = nR\Delta T \text{ et } n = 2$$

$$\text{Masse molaire hélium} = \frac{2}{4} = 0,5$$

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

Variation interne d'énergie : $\Delta U = W + Q$ absorbe 2000 J

$$\Rightarrow Q = + 2000\text{J}$$

Système fournit un travail $\Rightarrow W = - 500\text{J}$; $\Delta U = +1500 \text{ J.}$

Le volume est constant, les forces de pression ne jouent aucun rôle.

$$W = 0 ; \text{cède}$$

$$\Rightarrow Q = -5000 \text{ J} ; \Delta U = -5000 \text{ J.}$$

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

Exercice 03

★Un gaz diatomique parfait est placé dans un réservoir thermiquement isolé dont le volume V_0 est soumis à la pression p_0 à la température T_0 . P_0 représente la pression à l'extérieur du réservoir. La vanne est alors ouverte et le gaz se détend irréversiblement

dans l'atmosphère. $\gamma = 1,4 = \frac{7}{5}$

Donner l'expression de la température T_1 du gaz résiduel par rapport à T_0 .

★Expliquez la variation de l'énergie interne en tant que fonction de P_0, V_0, T_0

★Même question concernant l'enthalpie et l'entropie.

Solution

★ Travail reçu par le gaz : travail élémentaire que reçoit le gaz durant une transformation élémentaire quelle qu'elle soit.

$$\delta W = -P_0 dV \text{ par conséquent, } W = -P_0 (V_1 - V_0)$$

V_1 représentant le volume de gaz détendu à la pression P_0 dans une atmosphère.

Équation de l'état des gaz parfaits :

$$\text{État initial} \Rightarrow 3 P_0 V_0 = n R T_0 \quad (1)$$

$$\text{État final} \Rightarrow p_0 V_1 = n R T_1 \quad (2)$$

$$(2) \text{ divisé par } (1) \Rightarrow V_1 = \frac{3 V_0 T_1}{T_0}$$

l'expression du travail : $W = -P_0 V_0 \left(\frac{3 T_1}{T_0} - 1 \right)$ S'exprimer sous deux formes différentes.

L'énergie interne : $\Delta U = Q + W$ avec $Q = 0$, système calorifugé.

$$\Delta U = -P_0 V_0 \left(\frac{3 T_1}{T_0} - 1 \right) \quad (3)$$

$$\Delta U = n C_{vm} (T_1 - T_0)$$

$$\Rightarrow n = \frac{3 P_0 V_0}{R T_0} \text{ et } C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} = 2,5 R$$

$$\Delta U = \frac{3 P_0 V_0}{(T_1 - T_0) R T_0 (\gamma - 1)} = \frac{3 P_0 V_0}{\frac{T_1}{T_1 - 1} (\gamma - 1)} \quad (4)$$

On écrit donc (3) = (4):

$$-\frac{3 T_1}{(1 + T_0)} = \frac{\frac{3}{\gamma - 1}}{\frac{T_1}{T_0 - 1} T_1} = \frac{T_0}{3 \gamma} (\gamma + 2) = \frac{17}{21 T_0} ; \text{ de sorte que la température finale du gaz}$$

diminue.

$$\star \text{Énergie interne, enthalpie: } \frac{3 T_1}{T_0} = \frac{17}{7}; \frac{3 T_1}{T_0 - 1} = \frac{10}{7}$$

$$\Delta U = \frac{10 P_0 V_0}{7}; \Delta H = \gamma \Delta U = -2 P_0 V_0.$$

$$\star \text{ Entropie : } dU = T dS - p dV = n C_{vm} dT$$

$$dS = \frac{n C_{vm}}{T dT} + \frac{P}{T dV} = \frac{n C_{vm}}{T dT} + \frac{n R}{V dV}$$

$$\text{en vue d'une transformation globale: } \Delta S = n C_{vm} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + n R \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right),$$

$$n = \frac{3 P_0 V_0}{R T_0}; \frac{V_1}{V_0} = \frac{3 T_1}{T_0} = \frac{17}{7}; C_{vm} = 2,5 R.$$

$$\Delta S = \frac{3 P_0 V_0}{T_0} \left[2,5 \ln\left(\frac{17}{21}\right) + \ln\left(\frac{17}{7}\right) \right]$$

Exercice 04

Une molécule de gaz parfait subit une série de transformations réversibles:

- Passage de l'état (1) vers l'état (2) ; compression adiabatique.

- Passage de l'état (2) à état (3) dilatation à pression constante.
- Passage de l'état (3) à état (4) détente adiabatique.
- Passage de l'état (4) à état (1) refroidissement à volume constant.

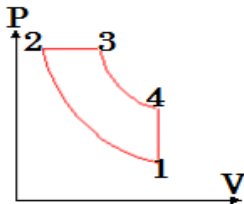
La pression P_i , ainsi que la température T_i et le volume V_i définissent chaque état.

(i allant de 1 à 4). Le rapport entre les chaleurs molaires C_p/C_v est nommé γ .

Il est défini comme suit $a = \frac{V_1}{V_2}$ et $b = \frac{V_4}{V_3}$.

- ✦ Présentez brièvement le cycle sur un diagramme de Clapeyron.
- ✦ Indiquez pour les états (2), (3) et (4) les expressions de la pression, du volume et de la température, en tant que fonction de P_1, V_1, T_1, a et b .
- ✦ Effectuez le calcul numérique de ces différentes valeurs.
- ★ Déterminez le travail et la quantité de chaleur échangés suite à toutes les transformations accomplies.
- ★ Spécifier en particulier le sens des échanges.
- ★ Suggérer une expression permettant de calculer le rendement η d'un moteur fonctionnant selon ce cycle, selon le travail et la quantité de chaleur échangés.
- ✦ Indiquez l'expression correspondant au rendement η en fonction de γ, a et b .
- ✦ Faites le calcul η puis vérifiez la valeur constatée. Les données : $\gamma = 1,4$; $P_1 = 1,0 \cdot 10^5$ Pa ; $a = 9$; $T_1 = 300$ K ; $b = 3$; $C_v = 20,8$ J/K/mol

Solution



- ✦ Compression adiabatique : $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

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

$$\Rightarrow P_2 = P_1 a^\gamma = 10^5 \cdot 9^{1,4} = 2,167 \cdot 10^6 \text{ Pa.}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = a \text{ soit } V_2 = \frac{V_1}{a} \text{ / } P_1 V_1 = RT_1$$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{8,31 \cdot 300}{10^5} = 0,024 \text{ m}^3.$$

$$V_2 = \frac{RT_1}{P_1 a} = \frac{0,024}{9} = 2,76 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$P_2 V_2 = RT_2 \Rightarrow T_2 = P_1 a^\gamma \frac{RT_1}{RP_1 a}$$

$$\Rightarrow T_2 = a^\gamma \frac{1}{T P_1} T_1 = 90,4 \cdot 300 = 722,3 \text{ K.}$$

dilatation à P= Cte ($P_3 = P_2$) $\Rightarrow V_3 = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; calcul indiqué ci-dessous :

$$P_3 V_3 = RT_3 \text{ d'où } T_3 = \frac{P_2 V_3}{R} = P_1 a^\gamma \frac{V_1}{R b}$$

$$\Rightarrow T_3 = \frac{(10^5 \cdot 91,4 \cdot 0,025)}{8,32 \cdot 3} = 2175,3 \text{ K.}$$

Détente adiabatique : $P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma$

$$\Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = P_3 \frac{1}{b} = P_1 \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma$$

$$\Rightarrow P_4 = 10^5 \cdot 31,4 = 4,65 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = b \text{ avec } V_3 = \frac{V_4}{b} = \frac{V_1}{b}$$

$$= \frac{0,025}{3} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ (} P_4 V_4 = RT_4 \text{)}$$

$$\Rightarrow T_4 = \frac{V_1 P_4}{R} = \frac{V_1 \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma P_1}{R}$$

$$\Rightarrow T_4 = \frac{(10^5 \cdot 31,4 \cdot 0,025)}{8,32} = 1401 \text{ K}$$

✦ Le travail et la quantité de chaleur échangés (1) \rightarrow (2)

Un système adiabatique qui n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.

$$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow W_{12} = \frac{(21,67 \cdot 10^5 \cdot 2,77 \cdot 10^5 \cdot 0,025)}{0,4} = 8755 \text{ J.}$$

Le travail reçu et la quantité de chaleur échangés (2) \rightarrow (3)

La pression constante $\Rightarrow W_{23} = -P_2 (V_3 - V_2)$

$$\Rightarrow W_{23} = -\frac{(21,67 \cdot 10^5 \cdot (8,3 - 2,76) \cdot 10^{-3})}{1} = -12048 \text{ J (Le travail cédé au milieu extérieur).}$$

la variation de l'énergie interne du gaz $\Rightarrow C_v (T_3 - T_2)$

$$\Delta U = 20,8 (2176 - 722,5) = 30,235 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Rightarrow Q_{23} = \Delta U - W_{23} = 30,235 \cdot 10^3 - (-12,048 \cdot 10^3) = 42,283 \cdot 10^3 \text{ J (reçu).}$$

Le travail et la quantité de chaleur échangés (3) \rightarrow (4)

Un système adiabatique qui n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.

$$W_{34} = \frac{P_4 V_4 - P_3 V_3}{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow W_{34} = \frac{(4,67 \cdot 10^5 \cdot 25 \cdot 10^{-3} - 21,76 \cdot 10^5 \cdot 8,33 \cdot 10^{-3})}{0,4} = -16,065 \cdot 10^3 \text{ J. (perdu)}$$

Le travail et la quantité de chaleur échangés (4) --> (1)

Le volume étant constant, il faut donc $W_{41} = 0$

La quantité de chaleur échangée correspond à la variation de l'énergie interne du gaz.

$$Q_{41} = C_v(T_1 - T_4)$$

$$\Rightarrow Q_{41} = 20,7 (300 - 1402,1) = -22,922 \cdot 10^3 \text{ J. (cédé à l'extérieur)}$$

✦ Le rendement η représente la proportion de transformation de l'énergie thermique reçue sous forme de travail.

$$\text{Énergie thermique reçue} = 42,283 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\text{Travail fourni} - \text{Travail reçu} \Rightarrow -16065 - 12048 + 8756 = -19,357 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\text{✦ Rendement } \eta = -(-19,357 \cdot 10^3) / 42,283 \cdot 10^3$$

$$\Rightarrow \eta = 0,46.$$

Autre procédé (méthode)

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \text{ en tenant compte que la chaleur } Q_1 \text{ reçue et la chaleur } Q_2 \text{ cédée.}$$

$$1 + \frac{22921}{42283} = 1 - 190,54 = 0,46.$$

Exercice 05

Calorimétrie: Dans une cuve thermiquement isolée se trouve $m_1=200\text{g}$ du liquide de capacité thermique massique $c_1=2850 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dont la température $t_1=20^\circ\text{C}$.

On plonge rapidement dans le bac 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 $t_2 = 80^\circ\text{C}$.

Le volume thermique du récipient est $C_3=150 \text{ J.K}^{-1}$ et est soigneusement fermé.

✦ Déterminer sa température d'équilibre.

✦ Calculez le changement global d'entropie durant ce procédé.

✦ Le couvercle est retiré et on permet à l'ensemble de refroidir lentement jusqu'à atteindre la température ambiante de 20°C .

Quelle est la variation d'entropie du mélange {vase + liquide + cuivre}. Quelle est la variation d'entropie de la combinaison {boue + liquide + cuivre + environnement externe}.

✦ Terminez par une conclusion.

Solution

✦ Le transfert de la chaleur se fait sous pression constante

$$\text{Calculer la variation d'enthalpie } \Delta H \text{ la cuve est isolée } \Delta H = 0$$

Pas de changement d'état physique: $\Delta H = \sum_i^n m_i c_i \Delta T_i = 0$, des écarts de température sont réalisés, il est possible de garder les degrés Celsius.

$$\text{Liquide : } m_1 c_1 (T_e - T_1) = 0,2 \cdot 2850 (T_e - 20) = 570T_e - 11400.$$

$$\text{Cuivre : } m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0,2 \cdot 390 (T_e - 80) = 97,5 T_e - 7800.$$

$$\text{Vase : } C_3 (T_e - T_1) = 150 (T_e - 20) = 150 T_e - 3000.$$

Additionner, et résoudre l'équation ayant une seule inconnue.

$$T_e \cdot 570 T_e - 11400 + 97,5 T_e - 7800 + 150 T_e - 3000$$

$$\Rightarrow 0, 817,5 T_e = 22\,200,$$

$$T_e = 27,15^\circ\text{C}.$$

★ Changement d'entropie au cours du refroidissement du cuivre (les phases condensées étant incompressibles), $\Delta S = \sum_i^n m_i c_i \ln \left[\frac{T_e}{T_i} \right]$ on réalise des proportions de température,

on exprime les températures en kelvins

$$\text{liquide : } m_1 c_1 \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) = 0,2 \cdot 2850 \ln \left(\frac{300,15}{293} \right) = 13,76 \text{ J K}^{-1}.$$

$$\text{cuivre : } m_2 c_2 \ln \left(\frac{T_e}{T_2} \right) = 0,25 \cdot 390 \ln \left(\frac{300,15}{353} \right) = -15,8 \text{ J K}^{-1} ..$$

$$\text{Vase : } C_3 \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) = 150 \ln \left(\frac{300,15}{293} \right) = 3,62 \text{ J K}^{-1} . \text{ total: } 1,58 \text{ J K}^{-1} .$$

La valeur positive représente donc l'entropie créée pendant une transformation irréversible, même procédé du calcul de variation de l'entropie du système { vase + cuivre + liquide }, entropie échangée entre le système et l'extérieur ($m_1 c_1 + m_2 c_2 + C_3$)

$$\ln \left[\frac{T_1}{T_e} \right] = 817,5 \ln \left(\frac{293}{300,15} \right) = -19,73 \text{ J K}^{-1} .$$

Variation d'entropie au cours du transfert de chaleur à partir du système vers l'extérieur.

$$\Delta S = - \frac{\Delta Q_p}{T_1} = \sum_i^n m_i c_i \frac{\Delta T_i}{T_1}$$

$$\Delta S = - \frac{817,5(293-300,15)}{293} = 19,977 \text{ J K}^{-1} .$$

la variation de l'entropie de l'univers: $19,978 - 19,72 = 0,24 \text{ J K}^{-1} .$

Par conséquent, l'entropie créée durant une transformation irréversible représente une valeur positive.

Chapitre V.

Thermochimie

Application du premier et second principe aux réactions chimiques

Chapitre V.

Thermochimie : Application du premier et second principe aux réactions chimiques

V.1.Introduction

La réalisation d'une réaction chimique entraîne dans la plupart des cas des échanges d'énergie qui peuvent prendre différentes formes : énergie thermique (chaleur), mécanique (travail mécanique), énergie électrique, énergie de rayonnement, entre autres. Dans le cadre de la thermodynamique, le terme thermochimie recouvre les différentes chaleurs associées aux transformations chimiques et notamment aux réactions chimiques. Une réaction chimique consiste à faire évoluer un système d'un état initial vers un état final en absorbant et en émettant une quantité de chaleur. Le processus d'évolution se déroule aussi bien à volume constant qu'à pression constante. Dans la plupart des cas, les transformations chimiques sont habituellement envisagées comme des systèmes thermodynamiques dont l'évolution se fait à pression constante.

V.2.La chaleur du processus de réaction

Au moment où la réaction a lieu à pression constante

$$Q_R = Q_p = \Delta H_R$$

Dans le cas où la réaction se déroule à volume constant

$$Q_R = Q_V = \Delta U_R$$

$$Q_R = Q_V = \Delta U_R$$

Dans le cas :

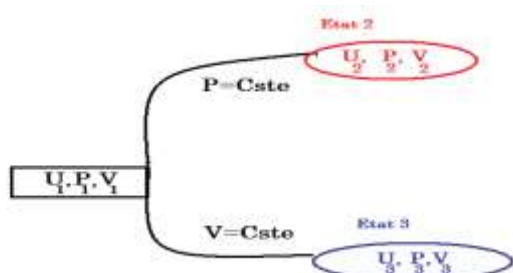
$Q_R < 0$: Une réaction qui dégage de la chaleur, est une réaction exothermique.

$Q_R = 0$: les réactions qui n'échangent pas de chaleur sont athermiques.

$Q_R > 0$: Toutefois, la réaction absorbe de la chaleur et est donc endothermique.

V.3.Rapport de qualité entre la Q_V et Q_P

Nous envisageons deux évolutions d'un système, l'une à pression constante et l'autre à volume constant, en considérant une température donnée.



Faisons un rapprochement des énergies internes des états (2) et (3) :

Les variations de la pression (et du volume) ont une influence négligeable sur le comportement des substances solides et liquides participant à la réaction, et ce dans des intervalles de mesure raisonnables : $U_2 \approx U_3$

Dans le cas de matières à l'état gazeux et en général, on peut appliquer à celles-ci la règle de Joule de manière très approximative : $U_2 \approx U_3$

De ce fait,

$$Q_p = H_1 - H_2 = (U_2 - P_1 V_2) - (U_1 - P_1 V_1) = (U_2 - U_1) - P_1 (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = Q_v + P_1 (V_2 - V_1) = Q_v + P_1 \Delta V$$

$$Q_p = Q_v + P_1 \Delta V$$

En principe, les substances condensées (liquides ou solides) présentent des volumes nettement inférieurs à ceux des substances à l'état gazeux. On délaisse les premiers au profit des seconds.

V.4. Réaction en phase liquide ou solide

$$\Delta V \approx 0 ; Q_p = Q_v$$

IV.5. Réaction en phase gazeuse

Considérons respectivement les nombres initial n_1 et final n_2 de moles de gaz, ainsi que T la température de la réaction. $\Delta V \neq 0$

Si on applique le principe des gaz parfaits aux conditions initiales et finales, on obtient :

$$P_1 V_1 = n_1 RT \qquad P_2 V_2 = n_2 RT$$

$$P_1 (V_2 - V_1) = \Delta n RT_1$$

$$\text{On obtient ainsi : } Q_p = Q_v + \Delta n RT_1$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT_1$$

V.6. L'état standard

Pour étudier le processus d'évolution d'un système naturel, on procède par rapport à un système imaginaire correspondant, désigné par le terme "système standard"

★ En ce qui concerne les gaz, l'état standard est constitué par le cas du gaz parfait "PV=nRT" sous la pression $P=1\text{bar}$ et de température T

★ 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 .

★ L'état standard d'un composant en phase condensée (solide ou liquide) correspond à l'état physique dans lequel se trouve le corps pur sous la température T et la pression $P=1\text{atm}$.

Exp

H₂O à une température de 298 K et à la pression P=1 atm constitue un liquide et le gaz CH₄ à cette même pression représente un gaz,

★ On parle alors de réaction chimique réalisée dans des conditions normales, lorsqu'elle est effectuée selon les mêmes conditions normales des réactifs et des produits (T=298K ; P=1atm).

V.7. Enthalpie standard de formation ΔH°_f

On appelle enthalpie de formation d'un composé celle de sa réaction de synthétisation en partant des éléments constitutifs à l'état de corps simples et à la pression atmosphérique.

Lors de la température de réalisation de l'expérience et sous pression atmosphérique, les composés formés et les corps simples de départ se trouvent dans leur état qualifié de normalisé ou standard.

De façon plus détaillée, nous utilisons l'expression enthalpie standard de formation et nous indiquons la température T en la notant :

ΔH°_T .

L'enthalpie standard de formation à T d'un composé chimique Δ_fH°(T) :



$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{f(\text{CO}_2(\text{g}))} - \Delta H^{\circ}_{f(\text{Graphite})} - \Delta H^{\circ}_{f(\text{O}_2(\text{g}))}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{f(\text{CO}_2(\text{g}))} = -94,1 \text{ kcal}$$

Procédure de formation de l'éthanol :

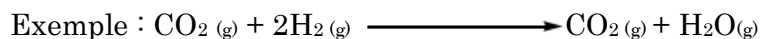


La valeur de l'enthalpie standard de formation à l'état de référence d'un corps simple est égale à zéro.

Exp : ΔH°_{(C(s))} = 0 ; ΔH°_{f(O₂(g))} = 0

Chaque réaction s'écrit selon le schéma suivant :

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum_i \nu_i \Delta H^{\circ}_f \quad \text{Y compris } (\nu_i < 0 \text{ concernant les réactifs}) \text{ et } (\nu_i > 0 \text{ concernant les produits})$$

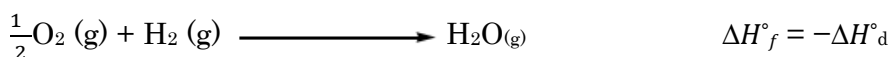


$$\Delta H^{\circ}_R = -\Delta H^{\circ}_{f(\text{CO}_2(\text{g}))} - 2\Delta H^{\circ}_{f(\text{H}_2(\text{g}))} + \Delta H^{\circ}_{f(\text{CO}(\text{g}))} + \Delta H^{\circ}_{f(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}$$

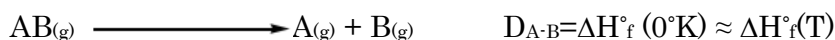
Dans l'état standard, la valeur de l'enthalpie de formation d'un élément (carbone, fer, soufre, entre autres) et d'un corps simple (O₂, H₂, etc.) est égale à zéro. Au cours d'une réaction chimique :

$$\Delta H_{\text{Réaction}} = \sum \Delta H_{f(\text{produits})} - \sum \Delta H_{f(\text{réactifs})}$$

V.8. Enthalpie de dissociation ΔH°_d



✦ Enthalpie de liaison :



Quant à l'enthalpie de liaison qui est invariablement positive étant donné qu'elle représente l'énergie à fournir pour briser la liaison, et qui est mesurée en KJ.mol^{-1} Les énergies permettent de trouver la valeur de l'enthalpie standard de réaction ΔH°_f .



$$\Delta H^{\circ}_f = 4D_{\text{C-H}} + D_{\text{Br-Br}} + D_{\text{C-Br}} - 3D_{\text{C-H}} - D_{\text{H-Br}}$$

($D_{\text{X-Y}}$) est défini comme l'enthalpie molaire de dissociation ou énergie de liaison

V.9. Calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique

Afin qu'on puisse établir les enthalpies de réaction, il convient de suivre les étapes suivantes :

★ En mesurant l'effet thermique pour accompagner la réaction (calorimétrie) et c'est la méthode de détermination directe.

★ Des techniques de calcul, à partir des enthalpies des autres réactions convenablement choisies et c'est la méthode dite de détermination indirecte.

V.10. La loi de Hess

La somme des variations de l'enthalpie des divers constituants d'une réaction chimique représente la variation de l'enthalpie de cette réaction entre les états initial et final.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réa}} = \sum \Delta H^{\circ}(\text{produits}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réa}} = \sum \Delta H^{\circ}(\text{produits}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

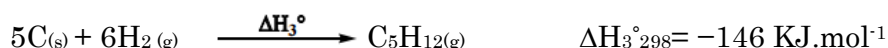


$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réa}} = 2\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H^{\circ}_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) - 3\Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Réa}} = 2(-94,052) + 3(-68,315) - (-66,19) - 3(0) = -188,104 - 204,94 + 66,19 = -326,85 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

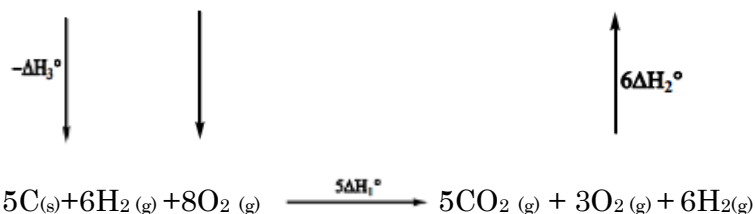


Les enthalpies de formation étant les suivantes:



Alors que:





$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -\Delta H_3^\circ + 5\Delta H_1^\circ - 6\Delta H_2^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -(-146) + 5(-393,1) - 6(-285)$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -102,9 \text{ KJ}$$

En ce qui concerne le cycle: $\sum \Delta H_i = 0$

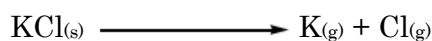
Etat initial $\xrightarrow{\Delta H_1^\circ}$ Etat final



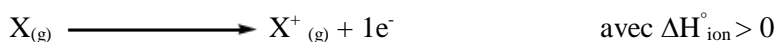
Etat intermédiaire 1 $\xrightarrow{\Delta H_3^\circ}$ Etat intermédiaire 2

V.10.1. Energie réticulaire (cycle de Born-Haber)

Il s'agit tout simplement de l'énergie interne à 0K résultant de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses composants ioniques en phase gazeuse, considérés comme immobiles et distincts.

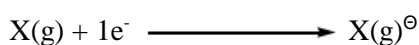


V.10.2. Enthalpie de formation des atomes gazeux



Il convient cependant qu'une énergie soit fournie pour extraire un e^- (E_i (ev)).

✦ Enthalpie standard d'attachement (fixation) électronique (E_{att}) :



Cette valeur est opposée à celle de l'énergie interne à 0°K.

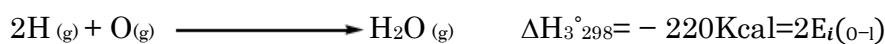
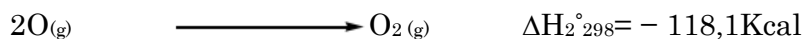
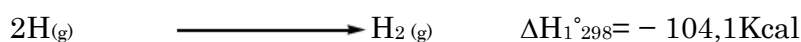
$$E_{att} = E_{X^-} - E_X \text{ lorsque : } E_{att} > 0 \Rightarrow E_{X^-} > E_X$$

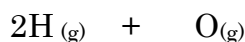
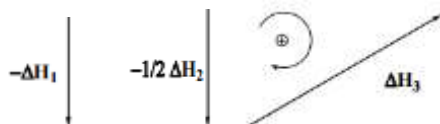
X^- étant moins stable par rapport à X de même que le contraire.

Exp : Déterminez ΔH_R° de cette réaction



En plus :





$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ - \Delta H_3^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = \Delta H_3^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ$$

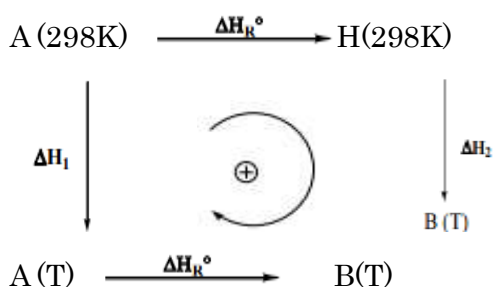
$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -220 + \frac{118}{2} + 104 = -58,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2 E_{(\text{O-H})} - 2 E_{(\text{H-H})} - \frac{1}{2} E_{(\text{O-O})}$$

V.11. La loi de Kirchhoff

La fonction de Kirchhoff nous permet de déterminer ΔH_R ainsi que ΔU_R d'une réaction réalisée à une température T qui diffère de celle de l'état standard. En clair, en connaissant les enthalpies de chacun des constituants à l'état standard (298K).

On peut trouver la variation de l'enthalpie de la réaction réalisée à une température élevée par rapport à l'état standard.



L'enthalpie de réaction est une fonction de l'état :

$$\Delta(298\text{K}) - \Delta H_2 - \Delta H_R(T) - \Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta(298\text{K}) - \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^T n_A C_P(A) dT \text{ et } \Delta H_2 = \int_{298}^T n_B C_P(B) dT = - \int_{298}^T n_B C_P(B) dT$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta(298\text{K}) - \int_{298}^T (n_B C_P(B) - n_A C_P(A)) dT$$

$$\Delta C_p = n_B C_p(B) - n_A C_p(A)$$

Cela conduit au résultat suivant :

$$\Delta H^\circ_{R\acute{e}a} = \sum \nu_P C_P(\text{produits}) - \sum \nu_P C_P(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta(298\text{K}) - \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta(298\text{K}) + \Delta C_p (T - 298)$$

En ce qui concerne une réaction menée à un volume constant, il est possible d'obtenir :

$$\Delta U_R(T) = \Delta U(298\text{K}) - \int_{298}^T \Delta C_v dT$$

$$\Delta U_R(T) = \Delta U(298\text{K}) + \Delta C_v (T - 298)$$

V.12. Température de flamme et pression d'explosion

V.12.1. Température de flamme

Elle correspond à une température optimale qui est atteinte lors d'une transformation adiabatique isobare. Quant à la température de la flamme "Tf", celle-ci est définie par la relation :

$$\Delta_r H^\circ_T + \int_T^{T_{\text{flamme}}} [\sum n_i C_{p,m}(\text{produits})] dT = 0$$

b) Température d'explosion : Elle correspond à la température la plus élevée atteinte durant une transformation adiabatique isochorique.

Cette température d'explosion "T_{exp}" est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta_r U^\circ_T + \int_T^{T_{\text{flamme}}} [\sum n_i C_{v,m}(\text{produits})] dT = 0$$

V.13. Exercices d'applications

Exercice 1

A pression constante, le méthanol (CH₃OH) génère une quantité de chaleur équivalente à 49,5 kJ.mol⁻¹ à une température de 298,15 K.



✦ Établissez le calcul de la chaleur de formation du méthanol.

✦ Cette réaction se déroule à une température de 500°C ; dans ce cas, calculer la variation d'énergie interne ainsi que l'enthalpie de vaporisation de 200 g de méthanol, tout en sachant que la chaleur latente de fusion du méthanol L_f = 99,16 J.g⁻¹.

✦ Déduire la température limite pouvant être atteinte dans une flamme de méthanol brûlant à pression constante.

Le tableau suivant est donné :

Composés	CO _{2(g)}	H _{2(g)}	H _{2O(l)}	CH ₃ OH(l)	H _{2O(g)}	CH ₃ OH(g)
ΔH _{f,298} (Kcal.mol ⁻¹)	-94,052	00	-68,315	-57,23	-57,796	-48,27
C _{p,298K} (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	8,87	6,89	17,997	19,15	8,025	10,49

Solution

✦ L'enthalpie de formation du méthanol:

La Loi de Hess s'applique comme suit:

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f \text{ produits} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ réactifs}$$

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) - 3\Delta H^\circ_f \text{H}_2(\text{g})$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = \Delta H^\circ_R - \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) + 3\Delta H^\circ_f \text{H}_2(\text{g})$$

Compte tenu du fait que: ΔH_f H_{2(g)} = 0

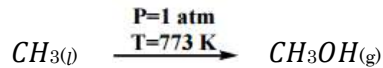
on disposera de: ΔH_f CH_{3(l)} = ΔH_R - ΔH_f H_{2O(l)} + ΔH_f CO_{2(g)}

A.N.

$$\Delta H^{\circ}_f CH_3(l) = (-49,5/4,18) + 68,315 - 94,052$$

$$\Delta H^{\circ}_f CH_3(l) = -232,647 \text{ Kcal}$$

✦ Le processus d'évaporation du méthanol se caractérise par les étapes suivantes:



La formule suivante est mise en œuvre :

$$Q_v = Q_p - \Delta nRT \Rightarrow \Delta n = 1 - 0 = 1$$

on ne prend en compte que les réactifs en phase gazeuse ($CH_3OH(g)$).

$$\Delta U = Q_v = -49,5 - 1,8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 773$$

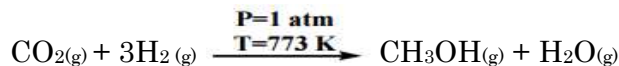
$$Q_v = -55,926 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans le cas de 200 g de méthanol, cette énergie interne sera donc de :

$$\Delta U = \frac{55,925 \cdot 200}{32} =$$

$$\Delta U = -349,54 \text{ kJ/200g}$$

En fonction de la réaction, la température maximale T_{flam} pouvant être atteinte par la combustion d'une flamme de méthanol à pression constante :



On part du principe que la quantité de chaleur libérée est affectée aux gaz formés:

$$-\Delta H^{\circ}_{773K} = \int_{773}^{T_{\text{flamm}}} 1C_p CH_3OH(g) + C_p H_2O(g) dT$$

Nous devons d'abord calculer ΔH°_{773K} en utilisant la loi de Kirchhoff:

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{773}^{T_{\text{flamm}}} \Delta C_p dt$$

$$\Delta C_p = \sum_i^n \vartheta_i C_{p(\text{produits})} - \sum_j^n \vartheta_j C_{p(\text{réactifs})}$$

$$\Rightarrow \Delta C_p = C_p CH_3OH(g) + C_p H_2O(g) - C_p CO_{2(g)} - 3C_p H_{2(g)}$$

$$\Rightarrow \Delta C_p = 19,15 + 8,025 - 8,87 - 3 * 6,89$$

$$\Delta C_p = -2,37 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} = -9,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{773} = -49,5 - 9,88 \cdot 10^{-3} (773 - 298)$$

$$\Delta H^{\circ}_{773} = -54,2 \text{ KJ}$$

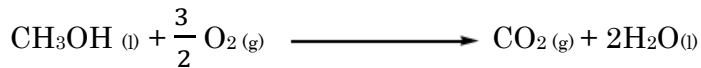
$$\Rightarrow -\Delta H^{\circ}_{773} = \int_{773}^{T_{\text{flamm}}} 1C_p CH_3OH(g) + C_p H_2O(g) dT$$

$$\Rightarrow 54,193 = (10,49 + 8,025) \cdot 4,18 \cdot 10^{-3} (T_{\text{flamm}} - 773)$$

$$\Rightarrow T_{\text{flamm}} = 1473 \text{ K}$$

Exercice 2

Dans des conditions normales de pression et de température, la combustion complète d'une mole de méthanol liquide dégage 725,2 kJ suivant la réaction ci-dessous:



✦ Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

Les enthalpies molaires standard de formation de $\text{H}_2\text{O(l)}$ ainsi que $\text{CO}_2\text{(g)}$ $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

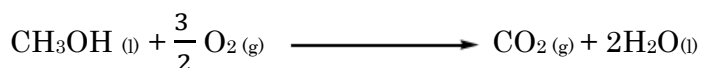
✦ Déterminez l'enthalpie associée à cette réaction à 60°C .

✦ En 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 vaporisation sont les suivantes: $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Les chaleurs molaires à pression constante sont indiquées comme suit: $C_p(\text{H}_2\text{O, l}) = 75,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O, g}) = 38,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{CH}_3\text{OH, l}) = 81,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) = 53,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solution

Détermination de $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$:



Mise en application de la loi de Hess

$$\Rightarrow \Delta H^\circ R_{298} = \sum_i^n \Delta H^\circ_{\text{(produits)}} - \sum_i^n \Delta H^\circ_{\text{(réactifs)}}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ R_{298} = 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{3}{2} \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) ; \text{ avec } \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ R_{298} - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$= 2(-285,2) + (393,5) - (-725,2)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -832, \text{ 8 kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

✦ La loi de Kirchoff est appliquée afin de pouvoir calculer $\Delta H^\circ R_{333}$:

$$\Delta H^\circ R_{333} = \Delta H^\circ R_{298} + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT = C_p \text{ CO}_2 + 2 C_p \text{ H}_2\text{O} - C_p \text{ CH}_3\text{OH} - \frac{3}{2} C_p \text{ O}_2$$

$$= 36,4 + 2 \cdot 75,2 - 53,5 - \frac{3}{2} \cdot 34,7$$

$$\Delta C_p = 81, 25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

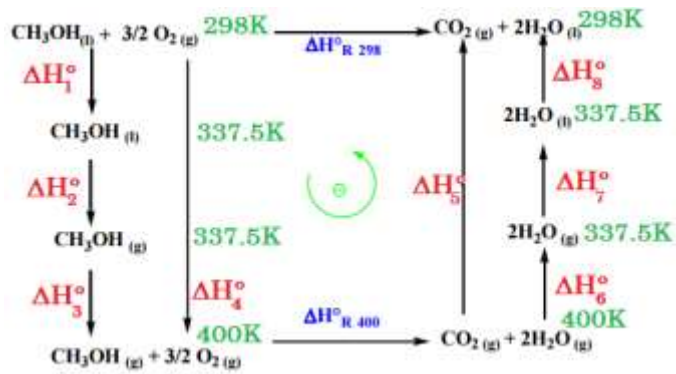
$$\Delta H^\circ R_{333} = -725,2 + 81,25 \cdot 10^{-3} \cdot (333 - 298)$$

$$\Delta H^\circ R_{333} = -722, 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

✦ Enthalpie pour une $T=127^\circ\text{C}$:

$$\Delta H^\circ R_{400} = ?$$

Le cycle est le suivant:



$$\Delta H^{\circ}R_{298} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \Delta H^{\circ}_4 + \Delta H^{\circ}R_{400} + \Delta H^{\circ}_5 + \Delta H^{\circ}_6 + \Delta H^{\circ}_7 + \Delta H^{\circ}_8$$

$$D'o\grave{u} : \Delta H^{\circ}R_{400} = \Delta H^{\circ}R_{298} - \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_5 - \Delta H^{\circ}_4 - \Delta H^{\circ}_6 - \Delta H^{\circ}_7 - \Delta H^{\circ}_8$$

$$\Delta H^{\circ}R_{298} = -725,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ}(CH_3OH) = 35400 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = \int_{298}^{337,5} C(CH_3OH(l))dT = 81,6(337,5 - 298) = 3223, 2 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = \int_{337,5}^{400} C(CH_3OH(g))dT = 53,5(400 - 337,5) = 3343, 75 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = \frac{3}{2} \int_{298}^{400} C(O_2(g))dT = 3 \cdot 2.34,7 (400 - 298) = 5309, 1 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_5 = - \int_{298}^{400} C(CO_2(g))dT = -36,4 (400 - 298) = -3712, 8 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = - \int_{373}^{400} 2C(H_2O(g))dT = -2 \cdot 38,2 (400 - 373) = -2062, 8 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_7 = -2 \Delta H^{\circ}(H_2O) = -2 \cdot 44.103 = -88000 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_8 = - \int_{298}^{373} 2C(H_2O(l))dT = -2 \cdot 75,2 (373 - 298) = -11280 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}R_{400} = -725200 - 57779,55$$

$$\Delta H^{\circ}R_{400} = -667, 42 \text{ kJ}$$

Chapitre VI.

Enthalpie libre-Energie libre

Chapitre VI.

Enthalpie libre-Energie libre

VI.1. Introduction

Le second principe de la thermodynamique établit pour toute transformation une notion fondamentale de spontanéité.

$\Delta S > 0 \Rightarrow$ Transformation spontanée (irréversible)

$\Delta S = 0 \Rightarrow$ Transformation réversible

On considère le terme d'entropie correspondant à celui de l'univers qui devra prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur ΔS_{ext} en parallèle de celle du système.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{univ}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$$

En ce qui concerne les systèmes isolés $\Delta S_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow$ donc $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}}$.

Toutefois, un grand nombre du système qui présente un intérêt aux yeux des spécialistes du domaine est un système non isolé et qui échange de l'énergie avec le monde extérieur. Les calculs d'entropie deviennent alors extrêmement difficiles, notamment lorsque le milieu extérieur comprend plusieurs sous-systèmes. Il faut donc rechercher des paramètres d'évolution qui soient uniquement liés au système, autrement dit indépendants de l'extérieur. On est donc amené à mettre en place deux fonctions thermodynamiques simples, l'énergie libre F et l'enthalpie libre G

VI. 2. Energie libre(F), Fonction d'état

Considérons le cas d'un système qui subit des transformations à volume constant V ainsi qu'à température constante T (on considèrera par ailleurs que les forces de pression constituent le seul travail mis en jeu) :

La quantité de chaleur que le système échange avec le milieu extérieur est égale à ΔU_{sys} .

La quantité de chaleur élémentaire réceptionnée ou fournie par le milieu extérieur va donc être égale à :

$$\delta_{\text{ext}}Q_v = dU_{\text{ext}} = -dU_{\text{sys}}$$

Le préalable de la spontanéité peut être formulé comme suit:

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} = dS_{\text{sys}} + dU_{\text{ext}}/T = dS_{\text{sys}} - dU_{\text{sys}}/T \geq 0$$

$$dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} \leq 0$$

$$F = U - TS$$

Nous arrivons à une nouvelle fonction qui définit un état d'évolution spontanée uniquement lié aux caractéristiques du système concerné :

$$dF_{sys} \leq 0$$

La nouvelle fonction ainsi créée est appelée l'énergie libre ou encore fonction de Helmholtz et porte la désignation F.

Par définition, l'énergie libre F correspond à une fonction d'état.

Nous pouvons ainsi écrire dans le cas d'une transformation finie effectuée à une température constante:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

VI.3. Enthalpie libre g, fonction d'état

Admettons qu'un système évolue à pression constante sans échanger aucune autre forme de travail que celui des forces de pression. La quantité de chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur vaut ΔH .

Ainsi, la chaleur fondamentale reçue ou fournie par le milieu extérieur correspond à:

$\delta_{ext}Q_P = dH_{ext} = -dH_{sys}$ Le préalable de la spontanéité peut être formulé comme suit:

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} = dS_{sys} + dS_{ext}$$

$$= dS_{sys} - TdH_{sys} \geq 0$$

$$dH_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

$$G = H - TS$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \text{ (à } T = \text{Cste)} \Rightarrow dG = dH - TdS$$

$$G = \Delta H - T\Delta S$$

Application

Soit la réaction suivante à 25°C :

(1)



(2)

✦ 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)	-393,591	- 635,091	- 1206,8

Solution

$$\Delta G^\circ_{R298} = \sum G^\circ_{f \text{ produits}} - \sum G^\circ_{f \text{ réactifs}}$$

$$\Delta G^\circ_{R298} = \Delta G^\circ_{fCO_2(g)} + \Delta G^\circ_{fCaO(s)} - \Delta G^\circ_{fCaCO_3(s)} 0$$

$$\Delta G^\circ_{R298} = -395 - 604 + 1129$$

$$\Delta G^\circ_{R298} = 130 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^\circ_{R298} > 0$$

⇒ Une telle réaction ne peut donc pas évoluer selon le sens 1 (formation de dioxyde de carbone). La valeur positive de l'enthalpie libre indique que la transformation du calcaire en pierre à chaux vive ne se fera jamais (dans des conditions normales) en libérant du CO₂, sans quoi la totalité des carrières de calcaire ou de marbre devrait disparaître.

La fonction que nous avons ainsi définie est une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée qui ne dépend que des caractéristiques du système considéré : $dG_{sys} \leq 0$

Ce changement de fonction porte le titre d'enthalpie libre ou fonction de Gibbs et est désigné par G. Par définition, l'enthalpie libre G est une fonction d'état. Nous pouvons par conséquent évaluer pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Les conditions de spontanéité sont résumées ci-après :

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \text{Transformation Irréversible (spontanée)}$$

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \text{Transformation Réversible}$$

$$\Delta G > 0 \Rightarrow \text{Transformation Non spontanée (impossible)}$$

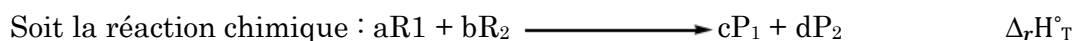
Remarque : A la suite de l'expression $G = H - TS$, la fonction enthalpie peut être substituée par l'expression suivante $H = U + PV$.

$$\text{Il est ensuite arrivé: } G = U + PV - TS$$

$$= (U - TS) + PV = F + PV$$

De là vient l'analogie entre les termes suivants $H = U + PV$ et $G = F + PV$ et la dénomination de l'enthalpie libre retenue pour cette fonction G.

VI.4. Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques



L'enthalpie libre standard de réaction ($\Delta_r G_T^\circ$) associée à une réaction chimique à une température donnée T peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T$$

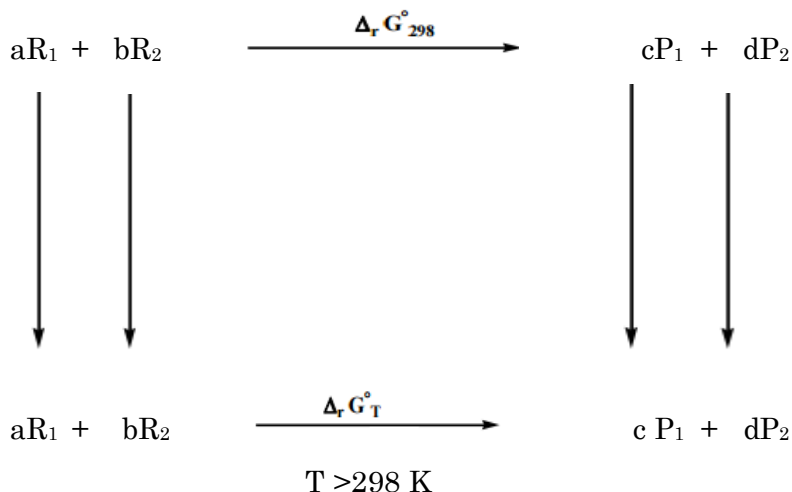
$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_i^n n_i \Delta_r G_{f,T}^\circ (\text{produits}) - \sum_j^n n_j \Delta_r G_{f,T}^\circ (\text{réactifs})$$

VI.5. Variation de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température

On envisage la réaction ci-dessous réalisée dans des conditions normales :



Le but étant de déterminer la variation de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température, on peut trouver sans peine ce lien en utilisant un cycle thermochimique constitué de deux sentiers distincts. Sachant que $\Delta_r G^\circ_{298}$, nous allons déterminer $\Delta_r G^\circ_T$, $T > 298$ K: l'état standard (P°, T)



La libre enthalpie standard de la réaction ($\Delta_r G^\circ_{298}$) considérée comme étant liée à la réaction chimique à 298K est représentée par la formule suivante:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \Delta_r S^\circ_{298}$$

L'enthalpie libre standard de réaction ($\Delta_r G^\circ_T$) associée à une réaction chimique à une température donnée T peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p = [(cC_{pm}(P_1) + dC_{pm}(P_2)) - (aC_{pm}(R_1) + bC_{pm}(R_2))]$$

$$\Delta C_p = [(cC_{pm}(P_1) + dC_{pm}(P_2)) - (aC_{pm}(R_1) + bC_{pm}(R_2))]$$

$$\Delta C_p = \sum_i^n n_i C_{pm}(\text{produits}) - \sum_j^n n_j C_{pm}(\text{réactifs})$$

La présente loi autorise à déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction par rapport à la température, alors qu'aucun des constituants ne varie dans son état physique.

Dans le cas où l'intervalle de température envisagé est peu important, on peut négliger les variations de $\Delta_r H^\circ$; $\Delta_r S^\circ$.

En ce cas, on note que:

$$\Delta_r G^\circ_{T_1} = \Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_1} - \Delta_r S \dots [1]$$

$$\Delta_r G^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_2} - \Delta_r S \dots [2]$$

$$[2] - [1] \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

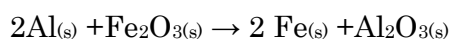
$$\Delta_r G^\circ_{T_1} = \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Une telle relation met en évidence l'enthalpie libre de la réaction lorsque la température T_2 est différente de T_1 .

VI.6. Exercice d'application

Exercice 1

Calculez l'enthalpie standard à 25°C correspondant à la réduction de l'oxyde de fer (III) en présence d'aluminium.

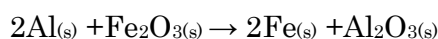


Etant donné que:

$$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_2\text{O}_{3,s}) = -196,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al}_2\text{O}_{3,s}) = -399,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Solution



La réduction molaire standard de l'enthalpie de l'oxyde de fer est la suivante:

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \sum_i^n n_i \Delta H^\circ_{f,298}(\text{produits}) - \sum_j^n n_j \Delta H^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 2\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_{(s)}) + \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al}_2\text{O}_{3,s}) - 2\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al}_{(s)}) - \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_2\text{O}_{3,s})$$

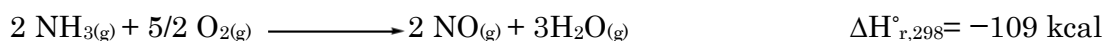
L'enthalpie molaire standard de formation pour un corps simple est équivalente à zéro.

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_{(s)}) = 0; \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al}_{(s)}) = 0; \Delta H^\circ_{f,298} = (\text{Al}_2\text{O}_{3,s}) - \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_2\text{O}_{3,s})$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{f,298} = -202,61 \text{ kcal.}$$

Exercice 2

On considère l'oxydation de l'ammoniac par de l'oxygène suivant le schéma réactionnel ci-dessous.



A partir des enthalpies molaires de formation de $\text{NO}_{(g)}$ et de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, déterminer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3(g)$.

$$\Delta H^\circ_{f,298}(\text{NO},g) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1}; \Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O},g) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Solution



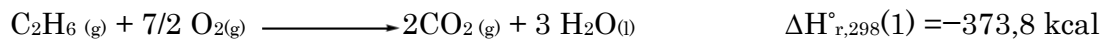
Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{NO}(\text{g})) + 3\Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g}))$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -11 \text{ kcal/mol}$$

Exercice 3

Considérant la combustion de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ à 25°C et sous une atmosphère :

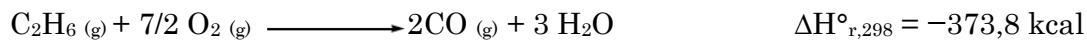


En connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du dioxyde de carbone et de l'eau liquide :



Déduisez la chaleur molaire standard de formation de l'éthane. $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}))$

Solution



Nous allons nous servir de la loi de Hess afin de calculer la chaleur de formation de l'éthane sous pression constante :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum_i^n n_i \Delta H_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum_j^n n_j \Delta H_{f,298}^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 7/2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

La valeur de l'enthalpie molaire standard de la formation d'un corps simple est égale à zéro. $\Rightarrow \Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$; $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2(-94,05) + 3(-68,3) - (-373,8) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice 4

La valeur de l'enthalpie molaire de combustion du méthane à 25°C et dans une atmosphère est équivalente à $-212,8 \text{ kcal}$.

Sachant les enthalpies des réactions ci-dessous:



✦ Trouvez la valeur de l'enthalpie molaire standard de formation du méthane.

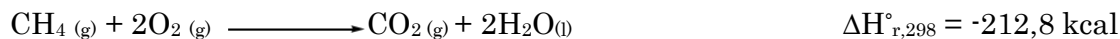
$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}).$$

✦ Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire de combustion du méthane dans une atmosphère et une température de 1273 K , en appliquant la méthode des cycles et la loi

de Kirchhoff. les chaleurs molaires d'un corps présumé être constant et compris entre 298 et 1273K : $C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

La valeur de l'enthalpie de vaporisation de l'eau est égale : $\Delta H_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Solution



✦ Nous allons appliquer la loi de Hess pour déterminer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane

$$\Delta H_{\text{r}, 298}^\circ = \sum_i^n n_i \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ (\text{produits}) - \sum_j^n n_j \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ (\text{réactifs})$$

On remarque que : $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_1^\circ$; $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_2^\circ$

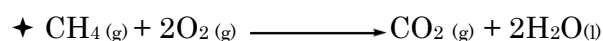
car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{\text{r}, 298}^\circ = \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - 2\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{r}, 298}^\circ$$

$$\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

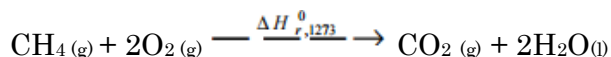
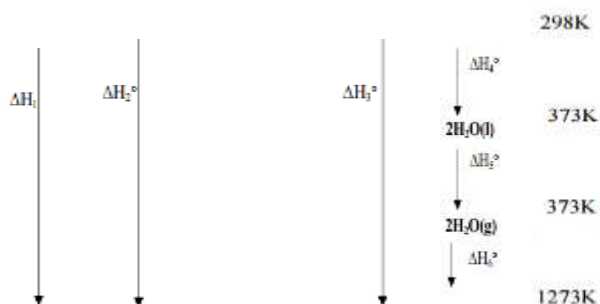
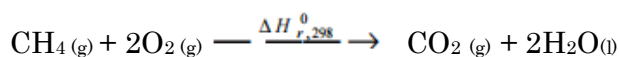
$$\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Sachant l'enthalpie molaire standard de combustion dans une atmosphère et pour une température de 298K, on détermine l'enthalpie molaire de combustion dans une atmosphère et pour une température de 1273K. À une telle température, les produits sont tous à l'état gazeux. Par conséquent, l'eau a changé de phase entre 298 et 1273K.



Procédé du cycle:



$$\sum_i^n H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{\text{r}, 1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_{298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^T [C_p(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 28,4 (1273 - 298) \cdot 10^{-3} = 27,681 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = \int_{298}^{1273} [C_P(\text{CO}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,91 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = \int_{298}^{1273} [C_P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 2,18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,71 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^{\circ}_5 = \Delta H^{\circ}_v(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2,9,7 = 19,41 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = \int_{298}^{1273} [2C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] dT$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = 2,9,2 (1273-373) \cdot 10^{-3} = 16,55 \text{ kcal.}$$

On constate ensuite que:

$$\Delta H^{\circ}_{r,1273} = -1901 \text{ kcal.}$$

On obtient également le même résultat en appliquant la méthode de Kirchhoff avec un changement de phase :

$$\Delta H^{\circ}_{r,1273} = \Delta H^{\circ}_{r,298} + \int_{298}^{373} \Delta C_P dT + \int_{373}^{1273} \Delta C_P dT + \Delta H^{\circ}_{v,373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta C_P = \sum_i^n n_i C_p(\text{produits}) - \sum_j^n n_j C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta C_P = C_p(\text{CO}_2, (\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, (\text{l})) - C_p(\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2 (\text{g}))$$

$$\Delta C_P = C_p(\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - C_p(\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2 (\text{g}))$$

On obtient ainsi le même résultat que la méthode du cycle.

$$\Delta H^{\circ}_{r,1273} = -1901 \text{ kcal.}$$

Références bibliographiques

- [1]. Abdelmoumin MEZRAI, Thermodynamique 1 | Tout le cours, ESG2E d'Oran, Algérie, 2014-2015. <https://elearning.esgee-oran.dz/mod/resource/view.php?id=5514>.
- [2]. ZEGHADA Sarah, Polycopie de cours Thermodynamique première année, ESG2E d'Oran, Algérie, 2021-2022.
https://elearning.esgeeoran.dz/pluginfile.php/13544/mod_resource/content/7/Polycopie%20de%20cours%20Thermodynamique%20premi%C3%A8re%20ann%C3%A9e.pdf.
- [3]. AMEUR Nawal, Chimie 2. Thermodynamique chimique Cours et exercices corrigés, ESG2E d'Oran Algérie, 2018-2019.
https://elearning.esgeeoran.dz/pluginfile.php/6217/mod_resource/content/2/Polycopi%C3%A9%20Thermodynamique%20Chimique_Ameur%20Nawal.pdf.
- [4]. S, Stølen, T. Grande, Chemical Thermodynamics of materials: Macroscopic and Microscopic Aspects, John Wiley & Sons Ltd, 2004. (ISBN 0-471-49230-2).
- [5]. P.W. Atkins, Chaleur et désordre : Le deuxième principe de la thermodynamique, Pour la Science, 1987, (ISBN 2-84245-018-2).
- [6]. J.P. PÉREZ, I. PRIGOGINE, Thermodynamique : Fondements et applications, Deuxième édition, Masson, Paris, 1997. (ISBN : 2-225-85572-2).
- [7]. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil, Chimie PCSI, hachette supérieur, Paris, 2010, (I.S.B.N. 978-2-0118-1752-5).