



Polycopie

Résumé de cours et recueil d'exercices corrigés de thermodynamique chimique

Réalisée par :
Dr Chater Esmahène (née Sari^{Med})

Préface

Ce recueil de cours et d'exercices de thermodynamique, est destiné aux étudiants de la 1^{ère} année licence de génie des procédés et science de la matière particulièrement, ainsi qu'aux étudiants des cycles courts et cycles longs du domaine sciences et techniques d'enseignement supérieur. Le manuscrit est constitué de cours avec exercices corrigés, il est conforme aux programmes de thermodynamique agréés par le ministère. Sa présentation didactique est le fruit de plusieurs années d'expérience pédagogique. Son contenu résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques.

La diffusion de cet ouvrage intitulé « Résumé de cours et recueil d'exercices et problèmes corrigés de thermodynamique chimique » vise à mettre à la disposition des étudiants de première année des facultés des sciences, un outil qui leur permettra d'acquérir une méthodologie rigoureuse de traitement des problèmes relatifs à une discipline importante à savoir, la thermochimie.

Table de matières

Préface.....	1
Chapitre I : Généralités	6
I.1 Définition	6
I.2 Description des systèmes thermodynamiques.....	6
I.2.1 Etat de la matière	6
I.2.2 Système	7
I.2.2.1 Système ouvert	7
I.2.2.2 Système fermé	7
I.2.2.3 Système isolé	8
I.3 Variables d'état et fonction d'état.....	9
I.3.1 Variable d'état	9
I.3.1.1 Variable extensif.....	9
I.3.1.2 Variable intensif	9
I.3.2 Fonction d'état.....	9
I.4 Equation d'état d'un système thermodynamique	10
I.4.1 Coefficient de compressibilité d'un gaz.....	11
I.5 Etat d'équilibre d'un système	11
I.6 Gaz parfait	11
I.7 Transformation chimique	11
I.7.1 Transformation réversible.....	11
I.7.2 Diverses transformations réversibles	12
I.7.3 Transformation irréversible	13
I.8 Composition chimique d'un gaz	13
I.8.1 Fraction molaire.....	13
I.8.2 Pression partielle	14
I.8.3 Unités	14
I.9 Exercices d'applications	14
Chapitre II : Notion de la quantité de chaleur et du travail des systèmes physico-chimiques	
22	
II.1 Définition	22
II.2 Quantité de chaleur.....	22
II.2.1 Chaleurs spécifiques des corps	22
II.2.2 Valeur en eau du calorimètre	23

II.2.3	Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état	24
II.2.4	Capacité calorifique molaire d'un gaz mono ou diatomique	25
II.2.5	Différence entre la température et la chaleur :	25
II.2.6	Exercices d'applications	26
II.3	Travail	28
II.3.1	Travail des forces de pression.....	29
II.3.1.1	Travail d'un gaz sous une pression constante	29
II.3.2	Expression du travail dans les transformations réversibles et irréversibles dans le cas des gaz parfaits	31
II.3.2.1	Transformation réversible isotherme ($T = \text{cte}$).....	31
II.3.2.2	Transformation réversible isochore ($v = \text{cte}$)	32
II.3.2.3	Transformation réversible isobare ($P = \text{cte}$).....	32
II.3.2.4	Transformation irréversible	32
II.3.3	Transformation adiabatique	33
II.3.4	Diagramme de Clapeyron (P, V).....	33
II.3.5	Diagramme d'Amagat (PV, V).....	34
II.3.6	Exercices d'applications	34
Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique : l'énergie Interne et l'enthalpie..		39
III.1	Energie interne	39
III.1.1	Quantité de chaleur	39
III.1.2	Travail	39
III.2	Premier principe	39
III.3	Enthalpie « H ».....	40
III.3.1	Expression différentielle de H	40
III.4	Loi de Joule	41
III.5	Transformations particulières	41
III.5.1	Transformation isotherme ($dT = 0$).....	41
III.5.2	Transformation isochore ($dV = 0$)	42
III.5.3	Transformation isobare ($dP = 0$).....	42
III.5.4	Tableaux récapitulatifs des équations de transformations	42
III.6	Exercices d'applications	43
IV.1	Définition	Erreur ! Signet non défini.
IV.1	Définition	47
IV.1.1	Réaction chimique	47
IV.1.1.1	Application aux chaleurs de réaction	47
IV.2	Expression de l'enthalpie	47

IV.2.1	Enthalpie standard	47
IV.2.2	Enthalpie de formation d'un corps composé.....	47
IV.2.3	Enthalpie standard de réaction.....	47
IV.2.3.1	Réaction directe (Loi de Hess).....	48
IV.2.3.2	Réaction par étape	49
IV.3	Influence de la température sur l'enthalpie standard de la réaction	51
IV.4	Energie de liaison	54
	Introduction.....	57
V.1	Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels	57
V.1.2	Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique.....	57
V.2	Notion d'entropie.....	58
V.2.1	Introduction de la fonction entropie S d'un système	58
V.2.2	Expression générale du second principe de la thermodynamique	58
V.2.3	La fonction entropie S dépend de p et T	58
V.2.3.1	Entropie des liquides et solides	59
V.2.3.2	Entropie d'un gaz parfait	59
V.2.3.3	Transformation réversible	59
V.2.3.4	Transformation irréversible.....	60
V.3	Entropie d'un mélange de gaz parfait	60
V.4	Entropie de changement d'état	61
V.5	Entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles	63
V.5.1	Détente réversible	63
V.5.2	Détente irréversible.....	65
V.6	Critères d'évolution d'un système isolé.....	67
V.7	Machines thermiques	67
V.7.1	Les machines dithermes motrices (thermo-dynamique).....	67
V.7.1.1	Principe de fonctionnement	68
V.7.1.2	Le cycle de Carnot	69
V.7.2	Exercice : Application du cycle de Carnot.....	69
V.7.3	Conséquence du théorème de Carnot.....	74
V.7.4	Cycle Diesel.....	74
1-0	: Echappement isobare des gaz brûlés et retour au point de départ 0 ((Fig III.4).	74
V.7.5	Exercice : Application au cycle de Diesel.....	75
V.7.6	Cycle de Beau de Rochas (ou Otto, moteur à essence)	78
V.7.7	3 ^{ème} principe et entropie absolue	79
V.7.7.1	Enoncé du troisième principe.....	79

V.7.7.2 Entropie absolue molaire standard	79
V.7.7.3 Calcul d'entropie	79
V.7.7.4 Variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T	80
V.8 Enthalpie libre : G et énergie libre : F.....	80

Chapitre I : Généralités

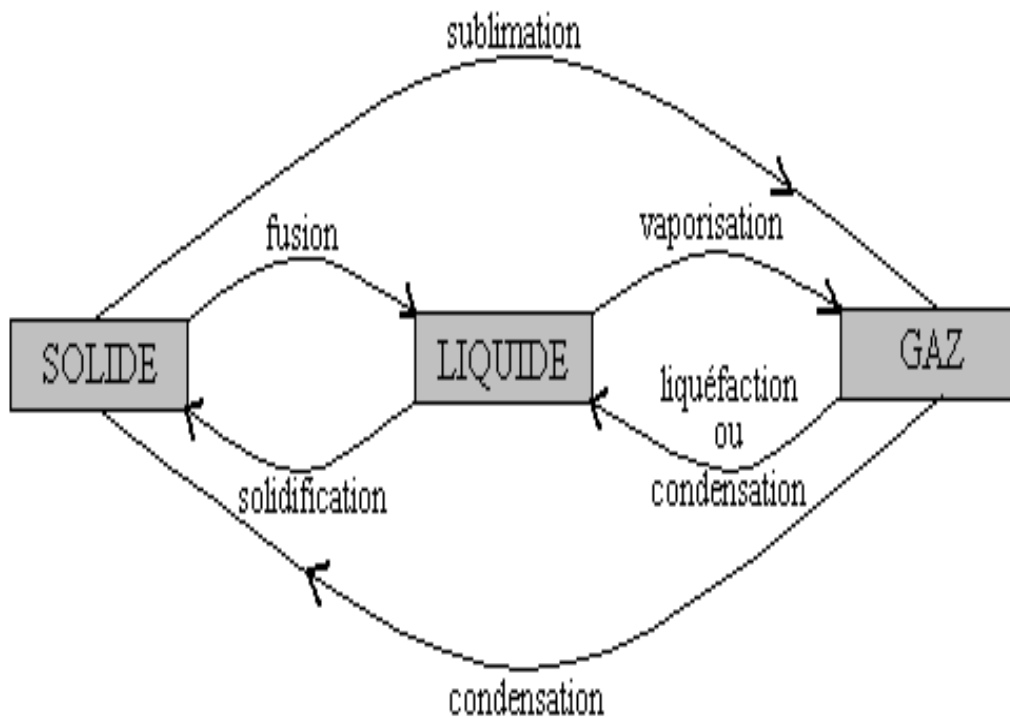
I.1 Définition

La thermodynamique vient du grec **thermos** et **namis** qui signifie **chaleur** et **énergie**. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du XVIII siècle avec la découverte de la machine à vapeur. Elle fournit les méthodes générales et efficaces qui permettent d'étudier et de comprendre les phénomènes physiques et chimiques complexes. La thermodynamique s'intéresse uniquement aux propriétés macroscopiques de la matière telles que la pression, la température, le volume et la composition.

I.2 Description des systèmes thermodynamiques

I.2.1 Etat de la matière

Il existe trois états de la matière : le solide, le liquide et le gaz et nous pouvons passer d'un état à un autre.



I.2.2 Système

L'évolution de l'état d'un système au cours du temps est déterminée par la connaissance de la nature des échanges effectués avec l'extérieur.

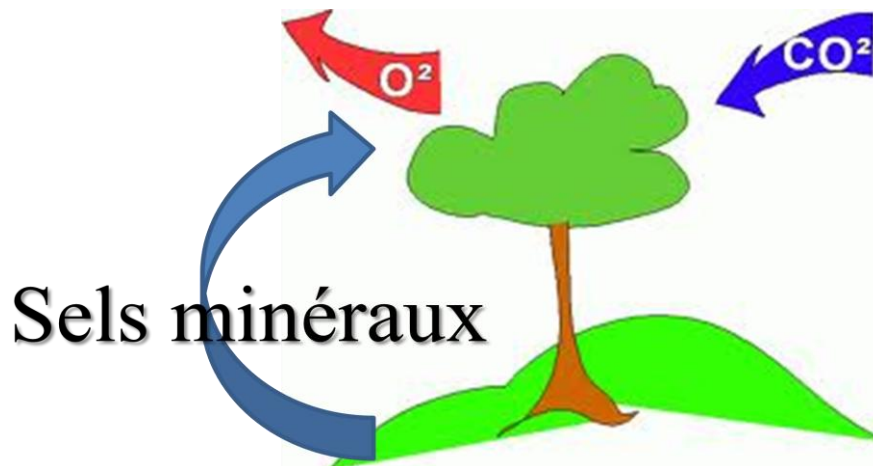
Ces échanges sont de natures énergétiques comme le travail ou la chaleur. Nous distinguons trois types de système thermodynamique :

I.2.2.1 Système ouvert

Le système ouvert échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Exemple :

Arbre : échange des sels minéraux, de CO_2 et d' O_2 .



Chauffage.



I.2.2.2 Système fermé

Le système fermé conserve sa quantité de matière mais il échange de l'énergie avec le milieu extérieur tel que ; Un système autoclave « cocotte minute ».



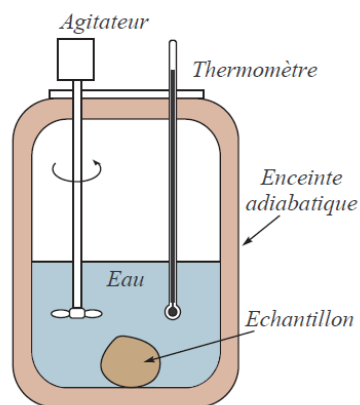
Chauffage à bain d'huile.



I.2.2.3 Système isolé

Le système isolé ne peut pas échanger ni de matière ni de chaleur avec le milieu extérieur.

Exemple : Un calorimètre.



Un thermo à café.



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

I.3.1 Variable d'état

Il existe deux types de variables d'état :

I.3.1.1 Variable extensif

Les variables extensives sont des grandeurs d'état proportionnelles à la quantité de matière.

Tel que ; Le nombre de mole, le volume, la masse ...

I.3.1.2 Variable intensif

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

Exemple

La température, la pression..

I.3.2 Fonction d'état

Une fonction d'état est une grandeur qui est reliée aux variables d'état tels que l'énergie interne (U), l'enthalpie (H), l'entropie (S) ... Elle dépend de deux ou plusieurs variables, sa différentielle doit être totale exacte et son intégrale ne dépend pas du chemin suivi.

Tel que :

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

On démontre en mathématique que la dérivée seconde mixte ne dépend pas de l'ordre de dérivation. Tel que :

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

Exemple

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

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

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

F (x,y) est une fonction d'état

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

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

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

F (x,y) est une fonction d'état

I.4 Equation d'état d'un système thermodynamique

Dans un état défini d'un système, les différentes variables d'état ne sont pas indépendantes par contre elles peuvent être reliées entre elles par une relation mathématique appelée équation d'état d'un système.

$$\boxed{P V = n R T}$$

P : pression exercée par le gaz (atmosphère (atm), Pascal (Pa), bar (bar) ...).

V : volume occupé (L, m³, ...).

n : nombre de mole (mol).

R : constante universelle (R = 0,082 Latm/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 existe d'autre équation d'état, par exemple on peut citer celle des gaz réels obéissant à la relation empirique de Vander Waals (1873) :

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

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

$n b$: covolume, il tient compte de l'espace propre pour chaque molécule.

I.4.1 Coefficient de compressibilité d'un gaz

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Coefficient de dilatation à pression constante

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Coefficient d'augmentation de pression à volume constant

$$x_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_t$$

Coefficient de compressibilité isotherme

I.5 Etat d'équilibre d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les valeurs des variables d'état sont les mêmes en tout point du système et restent fixes en fonction du temps. Trois critères doivent être satisfaits simultanément :

- Equilibre thermique où la température doit être uniforme en tout point du système et égale à celle du milieu extérieur au cours du temps.
- Equilibre dynamique où la pression est uniforme en tout point du système et elle est égale à celle du milieu extérieur au cours du temps.
- Equilibre chimique où la composition est uniforme en tout point du système (il ne doit pas se produire un transfert de matière entre les différentes phases ou réaction chimique) au cours du temps.

I.6 Gaz parfait

C'est un modèle théorique des gaz dans lequel on ne tient pas compte, en dehors des collisions, des interactions entre molécules.

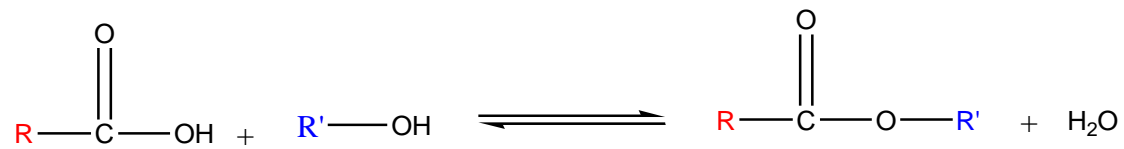
I.7 Transformation chimique

I.7.1 Transformation réversible

Ce sont des réactions infiniment lentes formés d'une succession d'état d'équilibre (quasi statique).

Exemple

Réaction d'estérification.



I.7.2 Diverses transformations réversibles

Il existe plusieurs manières pour transformer un système :

- Un système peut subir une transformation à température fixe ($T = \text{cte}$). La transformation est appelée **isotherme**.

D'après la loi des gaz parfait :

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

$$(1) \xrightarrow{T = \text{cte}} (2)$$

$$P_1 P_2$$

- On désigne (1) état 1 ; qui est caractérisé par T_1, V_1, P_1

et état 2 caractérisé par T_2, V_2, P_2 et puisque la transformation

est isotherme :

$$v_1 v_2$$

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \Rightarrow \boxed{\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1}}$$

- Un système peut subir une transformation à pression fixe ($P = \text{cte}$). La transformation est appelée **isobare**.

D'après la loi des gaz parfait :

$$P v = nRT \Rightarrow \frac{v}{T} = \frac{n R}{\underbrace{P}_{\text{cte}}} \Rightarrow \frac{v}{T} = \text{cte}$$

$$(1) \xrightarrow{P = \text{cte}} (2)$$

$$v_1 v_2$$

$$T_1 T_2$$

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \Rightarrow \boxed{\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}}$$

- Un système peut subir une transformation à volume fixe ($V = \text{cte}$). La transformation est appelée **isochore**.

D'après la loi des gaz parfait :

$$P v = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{n R}{\underbrace{v}_{cte}} \Rightarrow \frac{P}{T} = cte$$

$$(1) \xrightarrow{v = cte} (2)$$

$$P_1 P_2$$

$$T_1 T_2$$

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

- Un système peut subir une transformation où la quantité de chaleur est conservée mais la température peut évoluer au cours du temps. La transformation est appelée **adiabatique**.

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

Les relations entre P, V et T au cours d'une transformation adiabatique ; sont données par les relations suivantes :

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

$$T \cdot V^{\gamma-1} = cte$$

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

I.7.3 Transformation irréversible

La transformation irréversible est une transformation qui se produit spontanément (sans catalyseur) ou provoquée brusquement. Les états intermédiaires de ces réactions ne sont pas bien définis, le chemin inverse est impossible.

Exemple



I.8 Composition chimique d'un gaz

La composition chimique d'une phase ou d'un système homogène est définie si l'on connaît les proportions relatives de tous les constituants qui s'y trouvent. Ces différentes proportions relatives peuvent s'exprimer de diverses manières.

I.8.1 Fraction molaire

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

X_i : fraction molaire d'un gaz

Chapitre I : Généralités

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

I.8.2 Pression partielle

$$P_i = X_i P_T$$

P_i : pression partielle

P_T : pression totale

I.8.3 Unités

La majorité des unités en système international [S. I] utilisées sont les suivantes :

Temps : en secondes [s]

Température : en degré Kelvin [K],

Pression : en Pascal [Pa] ou [N/m²] 1 Pa = 1 N/m² ; 1atm = 1,013bar = 1,013105 Pa = 760

Torr = 76 cmHg, 1 bar = 105 Pa = 750 Torr

Energie: en Joule [J] et 1 calorie = 4,184 Joules

Puissance : en Watt [W] et 1W = 1 J/s

I.9 Exercices d'applications

Exercice 1 :

Si la composition de l'air est donnée en pourcentage : N₂ = 79,04 %, O₂ = 20,93 % et CO₂ = 0,03 %. Déterminer les pressions partielles de ces constituants dans les conditions normales.

Solution

Conditions normales ($P_T = 1 \text{ atm}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $V = 22,4 \text{ l}$)

La pression partielle : $P_i = X_i P_T$

P_i : pression partielle

X_i : fraction molaire = $\frac{n_i}{\sum n_i}$ / $n_i = \frac{\text{masse donnée}}{\text{masse molaire}}$

P_T : pression totale : 1 mol \leftarrow 100

$n \leftarrow X \%$

N₂ = 79,04 % $\Rightarrow n_{N_2} = 0,7904 \text{ mol}$

O₂ = 20,93 % $\Rightarrow n_{O_2} = 0,2093 \text{ mol}$

CO₂ = 0,03 % $\Rightarrow n_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Chapitre I : Généralités

$$n_T = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{CO_2} \Rightarrow \boxed{n_T = 1 \text{ mol}}$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} \Rightarrow \boxed{X_{N_2} = 0,7904}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} \Rightarrow \boxed{X_{O_2} = 0,2093}$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_T} \Rightarrow \boxed{X_{CO_2} = 3.10^{-4}}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T \Rightarrow \boxed{P_{N_2} = 0,7904 \text{ atm}}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T \Rightarrow \boxed{P_{O_2} = 0,2093 \text{ atm}}$$

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} P_T \Rightarrow \boxed{P_{CO_2} = 3.10^{-4} \text{ atm}}$$

Exercice 2 :

Une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litre sous une pression de 1 atmosphère et une température de 0°C (conditions normales). Calculez la constante des gaz parfaits en :

- L.atm/mol.K
- J/mol.K
- cal/mol.K

B/ Calculer le volume molaire d'une mole de gaz parfait dans les conditions standards (CSTP). Comparer le volume obtenu avec celui déterminé dans les conditions normales (CNTP).

Solution

1 mole de gaz parfait,

Conditions normales de température et pression,

(V=22.4 L) : volume molaire occupé par une mole de gaz parfait.

CNPT : P= 1 atm, T=0°C

$$PV=nRT \Rightarrow R=PV/nT$$

$$\mathbf{a/} R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L}}{1 \text{ mole} \times 273 \text{ °K}} = 0.082 \text{ (L.atm/mole.°K)}$$

$$1 \text{ mole} \times 273 \text{ °K}$$

$$\mathbf{b/} R = \frac{1.01325 \text{ Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mole} \times 273 \text{ °K}} = 8.31 \text{ J/mole.°K}$$

$$1 \text{ mole} \times 273 \text{ °K}$$

$$\text{Où } 1 \text{ Joule} = \text{Pa.m}^3 \quad \text{et } 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$$

Chapitre I : Généralités

$$c/ R = 8.31 \text{ J/mole.K} = \frac{8.31 \times 1}{4.18 \text{ cal}} = 1.99 \text{ cal/mol.K} \approx 2 \text{ cal/mol.K}$$

où 1 cal = 4.18 Joule

d/ Aux conditions standards (CSTP)

($T = 25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$, $p = 1 \text{ atm}$, $n = 1 \text{ mole}$)

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mole} \times 0.082 \text{ L.atm/mol.K} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 24.436 \text{ L/mol (vol molaire)}$$

Aux conditions standards (CNTP)

$T = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $n = 1 \text{ mole}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mole} \times 0.082 \text{ L.atm/mol.}^\circ\text{K} \times 273^\circ\text{K}}{1 \text{ atm}} = 22.386 \approx 22.4 \text{ L/mol}$$

Exercice 3 :

Trois récipients contiennent respectivement H_2 , O_2 et N_2 dans les conditions suivantes :

H_2 ($V_1 = 2,25 \text{ l}$ $P_1 = 0,33 \text{ bar}$ $T_1 = 293^\circ \text{ K}$)

O_2 ($V_2 = 5,5 \text{ l}$ $P_2 = 250 \text{ mmHg}$ $T_2 = 293^\circ \text{ K}$)

N_2 ($V_3 = 1,4 \text{ l}$ $P_3 = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ $T_3 = 273^\circ \text{ K}$)

1/ Calculer les masses de chaque gaz (gaz supposés parfaits)

2/ On mélange les gaz dans un même récipient de volume $V = 18,5 \text{ L}$ à la température $T = 273^\circ \text{ K}$.

K. On suppose que le mélange formé soit parfait, calculez :

- La pression totale
- La fraction molaire de chaque gaz
- La pression partielle de chaque gaz

Solution :

Gaz parfait $PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{M} R T \Rightarrow m = \frac{P \cdot V \cdot M}{RT}$

$$m(\text{H}_2) = \frac{0.33 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2.25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 2 \text{ g/mol}}{8.31 \text{ J/mol.}^\circ\text{K} \times 293^\circ \text{ K}} = 0.06 \text{ g}$$

$$8.31 \text{ J/mol.}^\circ\text{K} \times 293^\circ \text{ K}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ J} = \text{Pa.m}^3, \quad 1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{250 \times 133.322 \text{ Pa} \times 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 32 \text{ g/mol}}{8.31 \text{ J/mol.}^\circ\text{K} \times 293^\circ \text{ K}} = 2.41 \text{ g}$$

$$8.31 \text{ J/mol.}^\circ\text{K} \times 293^\circ \text{ K}$$

Chapitre I : Généralités

$$1 \text{ mmHg} = 132.322 \text{ Pa}$$

Milimètre mercure

$$m(\text{N}_2) = = \underline{1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \times 28 \text{ g/mol}} = 1.75 \text{ g}$$

$$8.31 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 273 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\text{Pa} = \text{N/m}^2, \quad \text{J} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N/m}^2 \times \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m}$$

2/ a- $P_T = ?$

$$PV = nRT \rightarrow P_T = \underline{n_T \cdot R \cdot T}$$

V

$$P_T = \underline{0.168 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 273 ^\circ\text{K}} = 0.2 \text{ atm}$$

$$18.5 \text{ L}$$

$$\text{Sachant que } n_T = \sum n_i = n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = 2.41/32 + 0.06/2 + 1.75/28 = 0.168 \text{ mol}$$

$X_i = ?$

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

$$X(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n_T} = \frac{0.06/2}{0.168} = 0.18$$

$$n_T \quad 0.168$$

$$X(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n_T} = \frac{2.41/32}{0.168} = 0.45$$

$$n_T \quad 0.168$$

$$X(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n_T} = \frac{1.75/28}{0.168} = 0.37$$

$$n_T \quad 0.168$$

$$\sum_i X_i = X(\text{O}_2) + X(\text{H}_2) + X(\text{N}_2) = 0.18 + 0.45 + 0.37 = 1$$

$$P_i = ?, \quad P_T = \sum_i P_i ; \quad P_i = X_i \cdot P_T$$

$$P(\text{H}_2) = X(\text{H}_2) \cdot P_T = 0.18 \times 0.2 \text{ atm} = 0.036 \text{ atm}$$

$$P(\text{O}_2) = X(\text{O}_2) \cdot P_T = 0.45 \times 0.2 \text{ atm} = 0.074 \text{ atm}$$

Chapitre I : Généralités

$$P(\text{N}_2) = X(\text{N}_2) \cdot P_T = 0.37 \times 0.2 \text{ atm} = 0.09 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow P_T = \sum_i P_i = P(\text{H}_2) + P(\text{O}_2) + P(\text{N}_2) = 0.2 \text{ atm}$$

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

II.1 Définition

La calorimétrie est une science qui s'occupe des mesures des quantités de chaleur. Elle repose sur le principe de l'égalité des échanges de chaleur, lorsque deux corps n'échangent que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à celle perdue par l'autre (en valeur absolue).

La calorimétrie est la mesure des transferts thermiques. Elle s'effectue dans des enceintes appelées calorimètres.

Un calorimètre, est un système isolé, c'est une enceinte calorifugée (une bouteille thermos) isolée thermiquement du milieu extérieur (qui empêche les échanges de chaleur), soigneusement fermée par un bouchon (qui empêche les échanges de matière). Le calorimètre sert à mesurer les propriétés thermiques d'un corps en particulier leurs capacités calorifique ou l'énergie de réaction en mesurant les changements de température qui s'y produisent.

Les transferts thermiques s'effectuant à l'intérieur du récipient calorimétrique sous la pression atmosphérique.

II.2 Quantité de chaleur

II.2.1 Chaleurs spécifiques des corps

En vertu du principe d'équilibre thermique, deux corps A (eau chaude) et B (eau froide), pris à des différentes températures ($T_A > T_B$) sont mis en contact dans une enceinte isolée de l'extérieure. Ils atteignent après un équilibre thermique. Comme le montre l'expérience l'eau chaude mélangée à l'eau froide donne de l'eau tiède : « il s'effectue un transfert de chaleur du corps le plus chaud vers le corps le plus froid ». Ce changement est exprimé par les relations suivantes :

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

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

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

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

m_A : masse du corps A

m_B : masse du corps B

C_A : chaleur spécifique du corps A

C_B : chaleur spécifique du corps B

T_A : température du corps A

T_B : température du corps B

T_e : température d'équilibre

En générale :

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

La relation empirique qui détermine la température d'équilibre montre que la chaleur du corps est caractérisée par une propriété thermique, qui est appelée **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 ($C_i = C_v$) :

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

Remarque

Pour un système isolé \Rightarrow transformation adiabatique : $\sum_i Q_i = 0$

II.2.2 Valeur en eau du calorimètre

L'équivalent en eau (masse d'eau fictive μ_e) qui absorbe une partie de la chaleur due au réchauffement des corps à l'intérieur du calorimètre et qui induit à un réchauffement des parois internes du calorimètre et de ces instruments (thermomètre, agitateur). Cette valeur en eau a la même capacité calorifique que les corps introduits dans le calorimètre.

Exemple

On place 50 g d'eau dans un calorimètre à une température de 20°C. On y ajoute 50 g d'eau à 30°C. La température finale est de 24 °C. Quelle est la valeur en eau μ_e de ce calorimètre ?

$$\text{Donnée : } C_{p(\text{H}_2\text{O})_1} = 1 \text{ cal}(\text{g deg})^{-1}$$

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 $\Rightarrow Q_1 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T$

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

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

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

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

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

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

II.2.3 Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état

Nous appelons la chaleur qui accompagne un changement d'état d'un corps s'effectuant à température constante ; **la chaleur latente**. Nous distinguons trois types de chaleur latente:

a/ solide $\xrightarrow{L_f}$ liquide : $Q = m_s L_f$ ou $Q = n L_f$

m_s : masse du corps solide

n : nombre de mole du solide

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

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

m_l : masse du corps liquide

n : nombre de mole du liquide

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

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

m_s : masse du corps solide

n : nombre de mole du solide

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

II.2.4 Capacité calorifique molaire d'un gaz mono ou diatomique

Mayer a établi que : $c_p - c_v = R$ et d'autre part, 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

En sachant que ; pour un gaz monoatomique : $C_v = 3/2R$ et $C_p = 5/2 R$

Et pour un gaz diatomique : $C_v = 5/2 R$ et $C_p = 7/2 R$

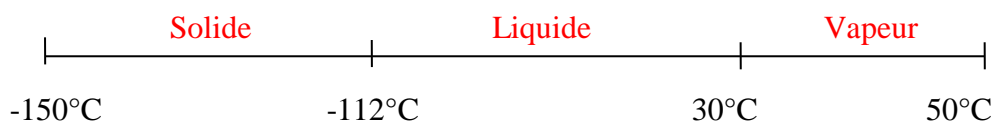
II.2.5 Différence entre la température et la chaleur :

La température « T » est une variable d'état intensive, une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre. $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$. La chaleur « Q » est la quantité d'énergie thermique contenue dans un corps. Elle est donnée en calories ou en joules (1 cal = 4,18 J). La chaleur échangée (absorbée ou cédée) est due soit à une variation de température du corps (on parle ici de la chaleur "sensible") soit, à un changement d'état physique du corps (on parle alors de la chaleur "latente"). Un équilibre thermique d'un ensemble de deux systèmes se produit lorsque ces deux systèmes sont à la même température. C'est-à-dire n'échangent plus de chaleur.

Exemple

On élève la température de 10 g de méthanol de $-150^{\circ}C$ à $50^{\circ}C$ sous une pression de 1 atmosphère. Donner l'expression de la quantité de chaleur

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



Solide

Liquide

Liquide

Vapeur

$$Q_1 = m c_{p(CH_3OH)_s} \Delta T$$

$$\Rightarrow Q_1 = m c_{p(CH_3OH)_s} ((-112 + 273) - (-150 + 273))$$

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

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

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

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

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

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

II.2.6 Exercices d'applications

Exercice 1

Un calorimètre contient 1000 g d'eau à 15 °C. On y verse 1000 g d'eau à 65,5 °C. La température du mélange étant à l'équilibre de 40 °C, calculer la capacité thermique ainsi que la valeur en eau du calorimètre.

Solution

L'eau ajoutée passe de $t_i = 65,5$ °C à $t_f = 40$ °C

$$Q_1 = m'c(t_f - t_i)$$

Le calorimètre, les 1000 g d'eau passent de t_i à t_f :

$$Q_2 = (\mu + m)c(t_f - t_i)$$

$$\text{Comme } Q_1 + Q_2 = 0 :$$

$$m'c(t_f - t_i) + (\mu + m)c(t_f - t_i) = 0$$

$$- m'c(t_f - t_i) = (m + \mu)c(t_f - t_i)$$

$$25,5 = (1 + \mu)25$$

$$\mu = 25,5/25 - 1 = 1,02 - 1$$

$$\mu = 20 \text{ g}$$

$$C = \mu c = 0,02 \times 4186$$

$$C = 83,7 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 2

Un calorimètre en laiton pesant 100 g contient 200 g d'eau et un bloc d'aluminium pesant 140 g. La température initiale étant 15 °C, on ajoute 300 g d'eau à 60 °C; la température finale est de 40 °C. Calculer la chaleur massique de l'aluminium, celle du laiton étant de 418 J.kg⁻¹.K⁻¹.

Solution

L'eau ajoutée passe de $t_i = 60$ °C à $t_f = 40$ °C

$$Q_1 = m'c(t_f - t_i)$$

Le calorimètre, les 200 g d'eau et le bloc d'alu passent de t_i à t_f :

$$Q_2 = (m_l c_l + m c + m_{Al} c_{Al}) c (t_f - t_i)$$

Comme $Q_1 + Q_2 = 0$:

$$m'c(t_f - t_i) + (m_l c_l + m c + m_{Al} c_{Al}) c (t_f - t_i) = 0$$

$$- m'c(t_f - t_i) = (m_l c_l + m c + m_{Al} c_{Al}) c (t_f - t_i)$$

$$4180 \times 0,3 \times 20 = (0,2 \times 4180 + 0,1 \times 418 + 0,14 \times c_{Al}) \times 25$$

$$25080 = (836 + 41,8 + 0,14 c_{Al}) \times 25$$

$$0,14 \times c_{Al} = 1003,2 - 877,8 = 125,4$$

$$c_{Al} = 896 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

avec 4190, on trouve 899 J.kg⁻¹.K⁻¹

Exercice 3

Un calorimètre contient une masse $m_1 = 250$ g d'eau. La température initiale de l'ensemble est $T_1 = 18$ °C. On ajoute une masse $m_2 = 300$ g d'eau à la température $T_2 = 80$ °C.

a. Quelle serait la température d'équilibre thermique T_e de l'ensemble si la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires était négligeable?

b. On mesure en fait une température d'équilibre thermique $T_e = 50$ °C. Déterminer la capacité thermique C du calorimètre et de ses accessoires.

Solution

1. température d'équilibre thermique(T_e)

Quantité de chaleur captée par l'eau froide : $Q_1 = m_1 c_e (T_e - T_1)$.

Quantité de chaleur cédée par l'eau chaude : $Q_2 = m_2 c_e (T_e - T_2)$

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

$$m_1 c_e (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2) = 0 \quad \text{d'où} \quad T_e = (m_1 T_1 + m_2 T_2) / (m_1 + m_2)$$

A.N : $T_e = \text{Erreur !}$

$$T_e = 51,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

2. capacité thermique C du calorimètre et de ses accessoires

Quantité de chaleur captée par l'eau froide et le calorimètre :

$$Q_1 = (m_1 c_e + C) (T_e - T_1)$$

Quantité de chaleur cédée par l'eau chaude : $Q_2 = m_2 c_e (T_e - T_2)$

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

$$\text{Soit} \quad (m_1 c_e + C) (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2) = 0$$

$$C (T_e - T_1) = - m_1 c_e (T_e - T_1) - m_2 c_e (T_e - T_2)$$

$$C = - m_1 c_e (T_e - T_1) - m_2 c_e (T_e - T_2) / (T_e - T_1)$$

$$C = m_1 c_e (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2) / (T_1 - T_e)$$

A.N : $C = \text{Erreur !}$

$$C = 130,8 \text{ J.K}^{-1} \quad (\text{La capacité thermique du calorimètre est } 130,8 \text{ J.K}^{-1}).$$

II.3 Travail

- La loi fondamentale de la dynamique appliquée à un point matériel de masse m en mouvement stipule que ce point subit une force « F » telle que :

$$F = m \times \gamma \quad (1)$$

γ l'accélération, est exprimée par le rapport de la variation de la vitesse à la variation du temps. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{dv}{dt} \quad (1')$$

En mécanique classique, on définit le travail W comme l'énergie communiquée à une force F appliquée à un point ponctuel pour le déplacer d'une distance l . En mathématique, le travail est défini par le produit scalaire de la force par la distance de laquelle elle s'exerce selon la relation 2, donc :

$$W = \vec{F} \times \vec{l} \quad (2)$$

Ou bien, au cours d'un déplacement infinitésimal dl , dû à la force F_{ext} , la quantité de travail infinitésimal dW est toujours donné par la relation suivante :

$$dW = \vec{F}_{\text{ex}} \times d\vec{l} = |\vec{F}| \times |d\vec{l}| \times \cos\alpha \quad (3)$$

Où α est l'angle que fait la force exercée avec la direction du déplacement.

- Pour simplifier l'expression du travail, on considèrera dans la suite de notre cours, le cas d'une force « F » appliquée mais qui soit parallèle au déplacement dl , par conséquent $\alpha=0$ et $\cos\alpha=1$; l'expression du travail sera exprimée par la relation suivante :

$$W = \vec{F} \times \vec{dl} \quad (4)$$

Pour un déplacement défini de **zéro** à **un**, le travail effectué est :

$$W = \int_0^1 F \times dl \quad (5)$$

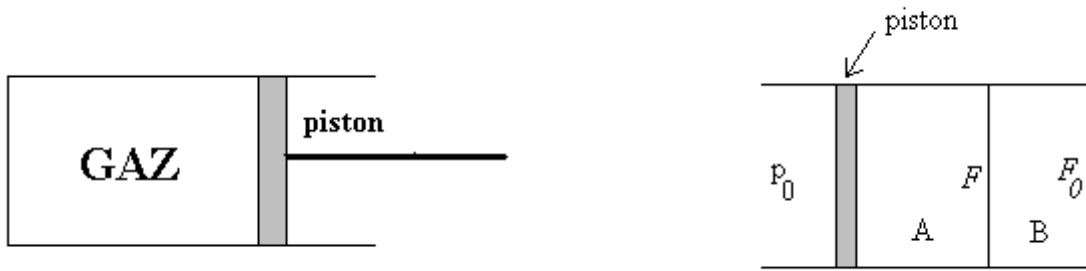
Par exemple, considérons le travail accompli par la chute libre d'un objet de masse « m » situé au départ à une hauteur « z », dans un champ de pesanteur « g ». Le travail est :

$$W = F \times dl \Rightarrow W = \int_0^z m \times g \times dz \Rightarrow W = m \times g \times z \quad (6)$$

II.3.1 Travail des forces de pression

II.3.1.1 Travail d'un gaz sous une pression constante

Les systèmes physico-chimiques sont susceptibles d'accomplir un travail mécanique. Cette forme particulière importante du travail est celle qui accompagne une variation de pression-volume (P-V). Ce travail se manifeste d'une manière importante lors des transformations des systèmes comportant une phase gazeuse. En revanche, pour les systèmes en phases condensées (solide et liquide), les variations de pression-volume sont pratiquement négligeables, par conséquent le travail mécanique est supposé nul et ne peut être pris en compte.



Piston mobile

Considérons une petite quantité de gaz composée de deux constituants A et B, (de pression P) enfermée dans un cylindre muni d'un piston mobile sans frottement et l'ensemble étant à la température « T » fixe est sous une pression extérieure « P_{ext} » constante.

Le piston, bloqué au départ, est relâché lentement et maintenue sous une pression extérieure constante. Au cours du processus, le gaz exerce une pression qui est contrée par la pression extérieure à tout moment au cours du déplacement du piston, on a :

$$P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A} \quad (7)$$

F_{ext} désigne la force exercée par l'extérieur et A est l'aire du piston.

Tenons compte de l'expression du travail, le gaz fournit la quantité de travail, W est donné par l'expression ci dessus:

$$W = \int_0^1 F_{\text{ext}} \times dl \Rightarrow W = \int_0^1 P_{\text{ext}} \times A \times dl \Rightarrow W = P_{\text{ext}} \int_0^1 A \times dl, \text{ par ailleurs ;}$$

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

$$dW = P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv \quad (8)$$

Où dv exprime la variation du volume et P_{ext} est maintenue constante. Si le gaz se détend de v_1 à v_2 , on a :

$$W = P_{\text{ext}} \times (v_2 - v_1) \quad (9)$$

Lorsque le travail des forces extérieures comprime le système, on dit que ce dernier à reçu du travail. Par convention, on compte ce travail positivement : $W_{\text{sys}} > 0$ (10).

Dans ce cas, l'énergie du système augmente inversement au cours d'une dilation, le système travaille contre les forces extérieures alors le travail est négatif et le système perd de l'énergie mécanique.

Pour être en accord, quelque soit le cas, avec la convention adoptée, on affecte du signe moins « - », l'expression du travail (8). Désormais l'expression infinitésimale du travail (ou travail élémentaire) est :

$$W = -P_{\text{ext}} \times \int_{v_1}^{v_2} dv \quad (11)$$

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

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

Remarque

En effet la variation W dépend du chemin suivi. Le travail est défini par une transformation et non pas par un simple état du système. Mathématiquement pour intégrer la différentielle W il faut connaître la loi de variation de P_{ext} avec la variable v . La relation P_{ext} et v dépend de la transformation que subit le système gazeux, même si le système subit la même variation du volume à des transformations différentes correspondant à des quantités de travaux différentes.

II.3.2 Expression du travail dans les transformations réversibles et irréversibles dans le cas des gaz parfaits

II.3.2.1 Transformation réversible isotherme ($T = \text{ste}$)

Le travail mis en jeu par le système au cours d'une variation définie entre v_1 à v_2 est : $W_{\text{rev}} =$

$$- P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv \Rightarrow W_{\text{rev}} = \int_{v_1}^{v_2} - P_{\text{ext}} dv \quad (12)$$

Comme la pression exprime la pression du système et comme il s'agit d'un gaz parfait :

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

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

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

$$\boxed{W_{\text{rev}} = n \times R \times T \times \text{Ln} \frac{v_1}{v_2}} \quad (14)$$

A $T = \text{cte}$ $PV = \text{cte} \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 = nRT$

Si le gaz se trouve dans les conditions initiales (P_1, v_1, T_1) et finales (P_2, v_2, T_1) et la transformation est isotherme :

$$\boxed{W_{\text{rev}} = P_1 \times v_1 \times \ln \frac{v_1}{v_2} = P_2 \times v_2 \times \ln \frac{v_1}{v_2}} \quad (15)$$

II.3.2.2 Transformation réversible isochore ($v = \text{cte}$)

Lorsqu'un gaz subit une transformation à volume constant, il ne fournit aucun travail.

$$W = - \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ext}} dv/v = \text{cte} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow \boxed{W_{\text{rev}} = 0} \quad (16)$$

II.3.2.3 Transformation réversible isobare ($P = \text{cte}$)

Le gaz subit une transformation lente mais à chaque instant la pression du gaz est égale à P_{ext} imposée constante, le volume et la température varient mais la pression du gaz demeure constante. Lorsque le gaz, au cours de la transformation, passe de l'état initiale (P_1, v_1, T_1) à l'état final (P_1, v_2, T_2) , le travail effectué est :

$$W_{\text{rev}} = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}} dv \Rightarrow W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} \int_{v_1}^{v_2} dv$$
$$W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}(v_2 - v_1) \Rightarrow \boxed{W_{\text{rev}} = P_{\text{ext}}(v_1 - v_2)} \quad (17)$$

III.2.4 Transformation irréversible

Une transformation irréversible est une transformation qui s'effectue à grande vitesse. Par exemple, dans le cas du gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile, ce dernier étant fixé au départ on le relâche brusquement et donc le gaz atteint rapidement la pression finale. Pour un seul gaz, les états initiaux et finaux (P_1, v_1, T_1) et (P_2, v_2, T_2) sont définis. Au cours d'une transformation irréversible les états intermédiaires ne sont pas bien définis.

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

On admet qu'au cours de la transformation, la pression finale est rapidement atteinte sans produire de variation de volume puis la transformation se poursuit à $P_{\text{ext}} = P_2$ (pression finale).

$$\boxed{w = P_2(v_2 - v_1)} \quad (18)$$

II.3.3 Transformation adiabatique

Le travail mis en jeu par le système au cours d'une variation définie entre T_1 et T_2 est :

$$W = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_2 - T_1) \quad (19)$$

$$W = \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1} \quad (20)$$

II.3.4 Diagramme de Clapeyron (P, V)

C'est un diagramme dans lequel on porte le volume en abscisse et la pression en ordonnée.

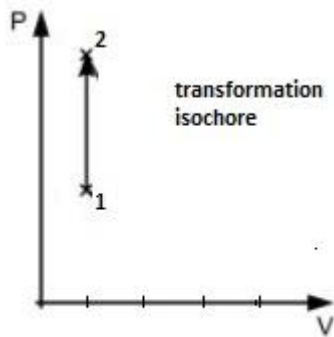


Diagramme de Clapeyron

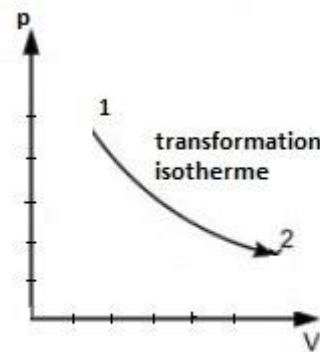


Diagramme de Clapeyron

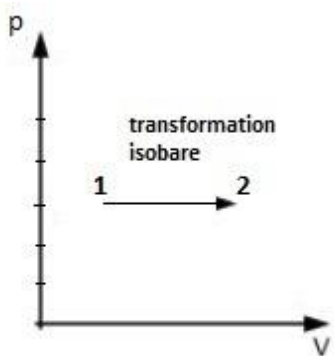
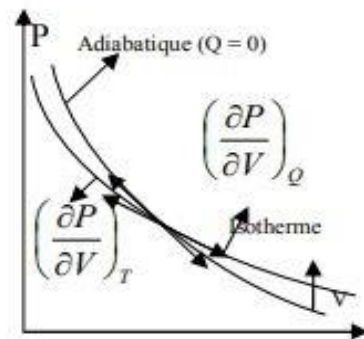


Diagramme de Clapeyron

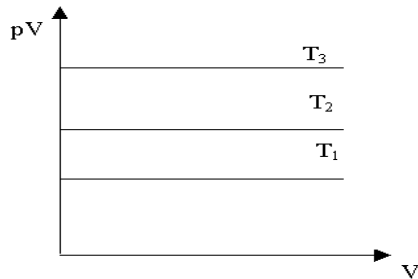


Les isothermes et les adiabatiques

Les isothermes sont représentées par des courbes d'équation $P \cdot V = \text{cte}$ ou $P = \text{cte}/V$.

Ce sont des hyperboles équilatères. Les adiabatiques sont représentées par des courbes d'équation $P.V^\gamma = \text{cte}$.

II.3.5 Diagramme d'Amagat (PV, V)



Il est utile pour représenter graphiquement le degré d'approximation d'un gaz réel par rapport à un gaz parfait.

II.3.6 Exercices d'applications

Exercice 1

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2) : **a)** de façon réversible, **b)** de façon irréversible.

A la même température, le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue, **c)** de façon réversible.

d) de façon irréversible.

Solution :

$$V_1 = 2 \text{ litres} \qquad V_2 = 10 \text{ litres}$$

$$T_1 = 298\text{K} \qquad T_2 = 298\text{K}$$

$$P_1 = 5\text{atm} \qquad P_2 = ? \text{ atm}$$

à $T = \text{constante}$, nous avons : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$

$$\Rightarrow P_2 = P_1 \cdot V_1 / V_2 = 1 \text{ atm.} \Rightarrow P_2 = 1 \text{ atm.}$$

a) Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme :

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

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{\text{ext}} dV = -\int_1^2 P_{\text{gaz}} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = (-5.1, 013 \cdot 10^5) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 10/2 = -1630.4\text{J}$$

P en Pascal et V en $\text{m}^3 \Rightarrow P \cdot V$ en Joules, $W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = -1630.4\text{J}$

b) Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{finale}} = \text{cte}$ (transformation rapide). On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - \int_1^2 P_{\text{gaz}} dV = - \int_1^2 P_{\text{final}} dV = -P_{\text{final}} \int_1^2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

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

$$W_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = -1.1,01310^5 \cdot (10 - 2)10^{-3} = -810,4\text{J}$$

Remarque : On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irréversible.

c) Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme :

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

$$W_{\text{rev}}(2 \rightarrow 1) = - \int_2^1 P_{\text{ext}} dV = - \int_2^1 P_{\text{gaz}} dV = - \int_2^1 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

d) Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme :

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

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = - \int_2^1 P_{\text{ext}} dV = - \int_2^1 P_{\text{gaz}} dV = - \int_2^1 P_{\text{final}} dV = -P_{\text{final}} \int_2^1 dV = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{\text{irrev}}(2 \rightarrow 1) = 4052\text{J}$$

La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Exercice 2

On considère une masse d'azote d'environ 112 g, considéré comme gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température (état A). Le gaz est comprimé jusqu'à la pression $P_2 = 10 P_1$ (état B) de manière :

1. isotherme réversible ;
2. isotherme irréversible.

Calculer en calorie le travail échangé avec le milieu extérieur au cours de la compression et comparer les deux résultats.

Données : $M_N = 14 \text{ g/mol}$.

Solution

Compression isotherme de A à B : $T_1 = T_2 = 0 \text{ °C} = 273 \text{ °K}$

$P_1 = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$ et $P_2 = 10 P_1 = 10 \text{ atm} = 10^6 \text{ Pa}$

1-Isotherme réversible

Le travail par définition : $W = - \int P_{\text{ext}} dV$

$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}} = nRT/V$ à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P_{ext} dV = - \int_1^2 P_{gaz} dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ donc : } V_2 / V_1 = P_1 / P_2$$

$$W_{rev} = - nRT \cdot \ln(V_2 / V_1) = - nRT \cdot \ln(P_1 / P_2) = nRT \cdot \ln(P_2 / P_1)$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol.}$$

$$N = m / M = 112 / 28 = 4 \text{ moles}$$

$$W_{rev} = 4(2)(273) \cdot \ln(10) = 5,03 \text{ kcal}$$

2-Isotherme irréversible : $P_{ext} = P_{gaz} = P_{finale} = P_2 = \text{Cte}$ (transformation rapide)

Le travail par définition : $W = - \int P_{ext} \cdot dV$

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P_{ext} dV = - \int_1^2 P_{gaz} dV = - \int_1^2 P_{finale} dV = -P_{finale}^1 \int_1^2 dV = -P_1(V_2 - V_1)$$

$$P_2 V_2 = nRT \implies P_2 = nRT / V_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \implies V_1 / V_2 = P_2 / P_1$$

$$W_{irrev} = - (nRT / V_2)(V_2 - V_1) = (nRT / V_2)(V_1 - V_2) = nRT \cdot (V_1 / V_2 - V_2 / V_2) = nRT \cdot (P_2 / P_1 - 1)$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol.}$$

$$n = m / M = 112 / 28 = 4 \text{ moles}$$

$$W_{irrev} = 4(2) \cdot (273)(10/1 - 1) = 19,66 \text{ kcal}$$

Conclusion: $W_{irrev} > W_{rev}$

Exercice 03 :

On considère une mole d'air (gaz parfait) subit successivement les 3 transformations suivantes :

- une détente isobare de l'état A (T_1, P_1, V_1) à B ($T_2, P_2, V_2 = 2V_1$)
- une compression isotherme de l'état B à C ($T_3, P_3, V_3 = V_1$)
- un refroidissement isochore de l'état C à A.

1-Remplir le tableau suivant :

Etat	A	B	C
P (atm)	1
V (L)
T (K)	300

2-Représenter ce cycle par un diagramme de Clapeyron (P, V).

3-Calculer en joule pour chaque transformation, le travail et la quantité de chaleur et l'énergie interne. Vérifier que : $\Delta U_{cycle} = 0$.

Données : $C_p = 1 \text{ J/g.K}$; $\gamma = 7/5$; $M_{air} = 29 \text{ g/mol}$.

Solution

1-Remplissage du tableau :

A (T₁,P₁,V₁) -----> B (T₂,P₂,V₂=2V₁) : détente isobare : P₁=P₂= 1 atm

Pour déterminer V₁,T₂ et V₂, on utilise l'équation des gaz parfaits : PV = nRT

$$\implies P_1 V_1 = nRT_1 \text{ et } V_1 = nRT_2 / P_1 \implies V_1 = 1 \cdot (0,082) \cdot (300) / 1 = 24,6 \text{ L}$$

$$\implies P_1 V_1 = nRT_1 \text{ et } P_1 V_2 = nRT_2 \implies V_2 / V_1 = T_2 / T_1 = 2$$

$$\implies T_2 = 2 T_1 = 2 \cdot (300) = 600 \text{ K}$$

$$\implies V_2 = 2 V_1 = 2 \cdot (24,6) = 49,2 \text{ L}$$

B (T₂,P₂,2V₁) -----> C (T₃,P₃,V₃=V₁) : compression isotherme : T₃=T₂= 2T₁

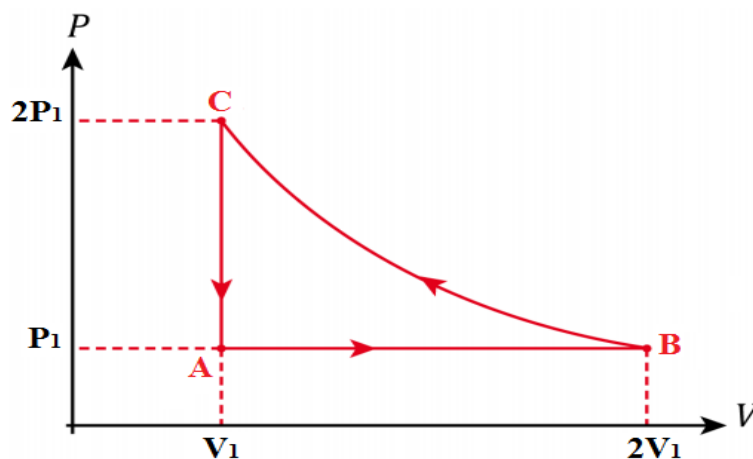
Pour déterminer P₃ on utilise l'équation des gaz parfaits : PV = nRT

$$P_3 V_3 = nRT_2 \text{ et } T_2 = 2 \cdot T_1 \text{ et } V_3 = V_1 = 24,6 \text{ L} \implies P_3 = nRT_2 / V_3 = nR \cdot (2T_1) / V_1$$

$$\implies P_3 = 2 \cdot P_1 \implies P_3 = 2 \cdot (1) = 2 \text{ atm}$$

Etat	A	B	C
P (atm)	1	P ₁ =P ₂ = 1	2
V (L)	24,6	V ₂ = 2V ₁ = 49,2	V ₃ = V ₁ = 24,6
T (K)	300	600	T ₃ =T ₂ = 600

2-Représentation de ce cycle par un diagramme de Clapeyron (P, V).



3-Calculs pour chaque transformation ainsi que pour le cycle, le travail, la quantité de chaleur et l'énergie interne :

-Détente isobare de A à B : $P_1=P_2= 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

$$W_{A-B} = -P_2(V_2-V_1) = -10^5 (49,2 - 24,6) \cdot 10^{-3} = -2,46 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\delta Q = n \cdot C_p \cdot dT \implies Q_{A-B} = n \cdot C_p \cdot \int dT = n \cdot C_p \cdot \Delta T = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_{A-B} = n \cdot C_p \cdot (2T_1 - T_1) = n \cdot C_p \cdot (T_1) = C_p \cdot (n T_1) = C_p \cdot (P_1 V_1 / R)$$

$$Q_{A-B} = C_p / R \cdot (P_1 V_1) = C_p / R \cdot (P_1 V_1) = P_1 V_1 (\gamma / (\gamma - 1))$$

$$Q_{A-B} = 10^5 \cdot 24,6 \cdot 10^{-3} \cdot (1,4/0,4) = +8,61 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Car on a : $\gamma = C_p / C_v$ et $R = C_p - C_v \implies C_p / R = C_p / (C_p - C_v) = \gamma / (\gamma - 1) =$

$$dU = \delta W + \delta Q \implies \Delta U_{A-B} = W_{A-B} + Q_{A-B}$$

$$\text{Donc : } \Delta U_{A-B} = (-2,46 + 8,7) \cdot 10^3 = +6,15 \cdot 10^3 \text{ J}$$

-Compression isotherme de B à C : $T_2=T_3 = 600 \text{ K} \implies \Delta T = 0$

$$\implies \Delta U_{B-C} = W_{B-C} + Q_{B-C} = 0 \implies W_{B-C} = -Q_{B-C}$$

Le travail des forces de pression : $\delta W = -P dV$

$$W_{B-C} = - \int P \cdot dV = - \int (n \cdot R \cdot T / V) dV = -n \cdot R \cdot T_2 \cdot \int dV / V = -n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln(V_3 / V_2)$$

$$\text{On a : } V_2 / V_3 = P_3 / P_2$$

$$\implies W_{B-C} = +n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln(V_2 / V_3) = +n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln(P_3 / P_2) = +P_2 V_2 \cdot \ln(P_3 / P_2)$$

$$W_{B-C} = +P_1 \cdot (2V_1) \cdot \ln(2P_2 / P_2) = +2 P_1 V_1 \cdot \ln(2)$$

$$W_{B-C} = 2(10^5) (24,6 \cdot 10^{-3}) \cdot \ln(2) = +3,39 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\implies Q_{B-C} = -W_{B-C} = -3,39 \cdot 10^3 \text{ J}$$

-Refroidissement isochore de C à A : $V_3=V_1= 24,6 \text{ L} \implies \Delta V = 0 \implies W_{C-A} = 0$

$$dU = \delta W + \delta Q \implies \Delta U_{C-A} = W_{C-A} + Q_{C-A} = 0 + Q_{C-A} = Q_{C-A}$$

$$Q_{C-A} = n \cdot C_v \cdot \int dT = n \cdot C_v \cdot (T_1 - T_3) = n \cdot C_v \cdot (T_1 - 2T_1) = n \cdot C_v \cdot (-T_1) = C_v \cdot (-n \cdot T_1)$$

$$Q_{C-A} = C_v \cdot (-n \cdot T_1) = C_v \cdot (-P_1 V_1 / R) = (-P_1 V_1) \cdot C_v / R = (-P_1 V_1) / (\gamma - 1)$$

De la relation : $\gamma = C_p / C_v$ et $R = C_p - C_v \implies C_p = R + C_v$ et $\gamma \cdot C_v = C_p$

$$\implies R + C_v = \gamma \cdot C_v \implies R = \gamma \cdot C_v - C_v = C_v (\gamma - 1) \implies C_v / R = 1 / (\gamma - 1)$$

$$Q_{C-A} = -10^5 \cdot 24,6 \cdot 10^{-3} \cdot (1,4 - 1) = -6,15 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\text{Donc : } \Delta U_{C-A} = -6,15 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Pour le cycle :

$$W_{\text{Cycle}} = W_{A-B} + W_{B-C} + W_{C-A} = (-2,46 + 3,39 + 0) 10^3 = +0,93 \text{ KJ}$$

$$Q_{\text{Cycle}} = Q_{A-B} + Q_{B-C} + Q_{C-A} = (+8,61 - 3,49 - 6,15) 10^3 = -0,93 \text{ KJ}$$

$$\implies \Delta U_{\text{Cycle}} = W_{\text{Cycle}} + Q_{\text{Cycle}} \implies \Delta U_{\text{Cycle}} = +0,93 - 0,93 = 0$$

$$\text{Ou : } \Delta U_{\text{Cycle}} = \Delta U_{A-B} + \Delta U_{B-C} + \Delta U_{C-A} = +6,15 \cdot 10^3 + 0 - 6,15 \cdot 10^3 = 0$$

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

III.1 Energie interne

L'énergie interne « U » caractérise l'état du système, qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur « Q » et de travail « W ».

$$\Delta U = W + Q$$

III.1.1 Quantité de chaleur

Q est la chaleur correspondante à un échange d'énergie par interaction désordonnée des molécules du milieu extérieur.

Pour une transformation quasi-statique (réversible) passant de l'état (P, V, T) à l'état (P+dP, V+dV, T+dT), on obtient les expressions suivantes de δQ .

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

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

C_v , c_p , ℓ et h sont des coefficients calorifiques des systèmes homogènes.

Cas particulier

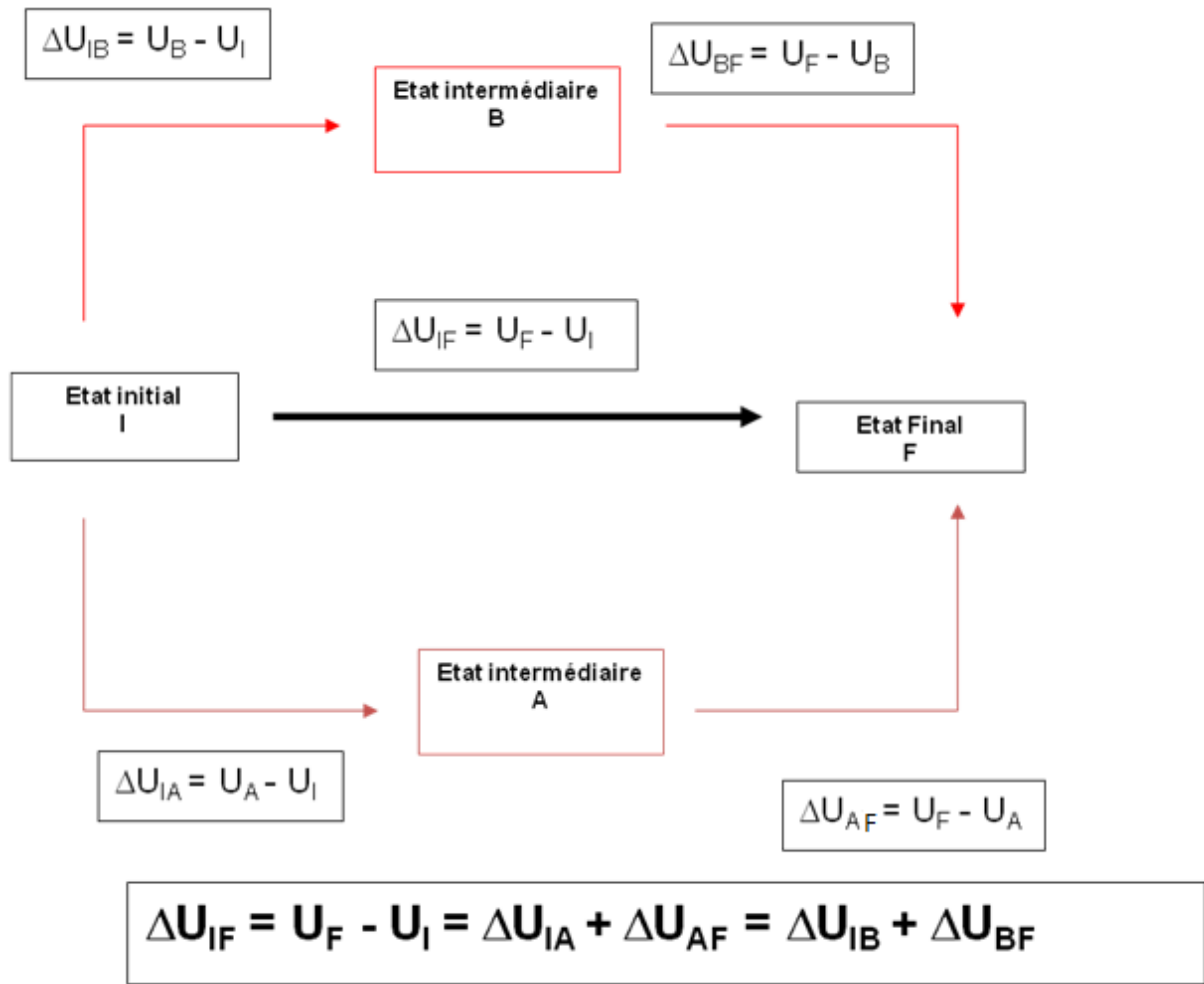
- Transformation isochore $\Rightarrow v = \text{cte} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow \boxed{\delta Q = C_v dT}$
- Transformation isobare $\Rightarrow p = \text{cte} \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow \boxed{\delta Q = C_p dT}$
- Transformation adiabatique $\Rightarrow \boxed{\delta Q = 0}$, pas d'échange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

III.1.2 Travail

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

III.2 Premier principe

Le 1^{er} principe postule que la somme algébrique du travail « W » et de la chaleur « Q » échangées par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ($U_2 - U_1$) de son énergie interne, qui est une fonction d'état (elle ne dépend pas de chemin suivi) par contre W et Q pris séparément ne sont pas en général des fonctions d'état.



Cas particulier

- Dans une transformation cyclique : état initiale \approx état final $\Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W + Q = 0$
- Dans un système isolé : pas d'échange avec le milieu extérieur $W = 0$ et $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ (l'énergie interne est constante).

III.3 Enthalpie « H »

C'est une énergie qui s'échange entre un système et l'environnement; c'est un potentiel thermodynamique qui synthétise en une seule fonction l'énergie interne du système (liée à sa température et à sa quantité de matière) et le travail de frontière (liée à sa pression) requis pour occuper son volume. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive.

III.3.1 Expression différentielle de H

Cette fonction est définie par les relations suivantes :

$$H=U+PV$$

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

$$dH=dU+PdV+VdP \quad (1)$$

Pour une transformation quasi-statique :

$$dU = dQ + dW$$

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

On remplace (2) dans (1) $\Rightarrow dH = dQ - PdV + VdP + PdV$

$$\boxed{dH = dQ + VdP} \quad (3)$$

Soit l'équation d'état d'un système homogène $f(P, V, T) = 0$ liant les trois paramètres (P, T, V) ; deux seulement sont indépendantes ce qui explique les conventions adoptées :

- L'énergie interne « U » est une fonction qui dépend de la température et du volume.

D'après l'équation (2) et l'équation (a) :

$$dU = C_v dT + (1-P)dV \quad (4)$$

- L'enthalpie « H » est une fonction qui dépend de la température et de la pression.

D'après l'équation (2) et l'équation (b) :

$$dH = C_p dT + (h+V)dP \quad (5)$$

NB : dH et dU sont des différentielles totales exactes.

III.4 Loi de Joule

La détente adiabatique d'un gaz dans le vide, dite détente Joule-Gay-Lussac, est une détente à énergie interne constante. $\Delta U = Q + w \Rightarrow \Delta U = 0$

a/ Première loi de Joule

L'énergie interne U est une en fonction qui dépendde la température $U = f(T) \Rightarrow$

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

b/ Deuxième loi de Joule

L'enthalpie est en fonction de la température $H = f(T) \Rightarrow \boxed{dH = C_p dT}$.

III.5 Transformations particulières

III.5.1 Transformation isotherme (dT = 0)

$$\Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow \Delta U = Q + W \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0} \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Joule})$$

$$\Delta U = nC_v dT$$

$$W = -Q$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 \Rightarrow \boxed{\Delta H = 0} \dots \dots \Delta H = nC_p dT$$

III.5.2 Transformation isochore (dV = 0)

$$\Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow \Delta U = Q + W \quad \therefore w = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow \boxed{\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT}$$

III.5.3 Transformation isobare (dP = 0)

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

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

$$\Delta U = Q_p + P_1(V_2 - V_1) \dots \dots \Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 - U_1 = Q_p + P_1V_2 - P_1V_1 \Rightarrow Q_p = (U_2 + P_1V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 \Rightarrow \boxed{Q_p = \Delta H}$$

III.5.4 Tableaux récapitulatifs des équations de transformations

Transformation	Isobare (p=Cte)	Isochore (V=Cte)	Isotherme (T=Cte)	Adiabatique (Q=0)
Equation de transformation	$\frac{T}{V} = Cte$	$\frac{P}{T} = Cte$	$pV = Cte$	$pV^\gamma = Cte$
1 ^{er} principe	$\Delta U = W + Q$	$W=0 ; \Delta U = Q$	$Q = W ; \Delta U = 0$	$Q = 0 ; \Delta U = W$
Travail	$W = -p(V_2 - V_1)$ $W = -mR(T_2 - T_1)$	$W = 0$	$W = p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $W = mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}$ $W = \frac{mR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$
Chaleur	$Q = m.c_p.(T_2 - T_1)$	$Q = m.c_v.(T_2 - T_1)$	$Q = p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $Q = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q = 0$

Transformation	Isobare ($p=C^{te}$)	Isochore ($V=C^{te}$)	Isotherme ($T=C^{te}$)	Adiabatique ($Q=0$)
Energie interne	$\Delta U = m.c_v(T_2 - T_1)$	$\Delta U = m.c_v(T_2 - T_1)$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = m.c_v(T_2 - T_1)$
Enthalpie	$\Delta H = m.c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta H = m.c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta H = 0$	$\Delta H = m.c_p(T_2 - T_1)$
Entropie	$\Delta S = m.c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = m.c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = m.r \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta S = 0$
Gaz parfaits $pV = nrT = Cte$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$	$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma$ $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

III.6 Exercices d'applications

Exercice 01

Une mole de gaz d'azote (N_2), considérée comme un gaz parfait est portée de $20^\circ C$ à $100^\circ C$. Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :

- lorsque la transformation est isochore
- lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p(N_2, g) = 33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution

- 1 La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant. La transformation étant isochore (volume constant), nous avons:

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

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

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante. La transformation étant isobare (pression constante) nous avons:

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$Q_p = 2640J$$

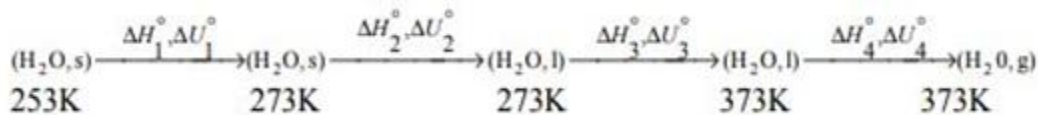
Exercice 02

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de $-20^{\circ}C$ à $100^{\circ}C$ sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs:

$$C_p(H_2O, \text{solide}) = 0.5 \text{ cal.g}^{-1}.\text{k}^{-1} \quad V(H_2O, \text{solide}) = 19.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

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



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est:

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{253}^{273} mC_p(H_2O, s)dT$$

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

$$\Delta H_1^{\circ} = 10.0,5.(273 - 253) = 100\text{cal}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est: $\Delta H_2 = m\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}} \dots \Delta H^{\circ}2 = 10.80 = 800\text{cal}$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est : $\Delta H_3^{\circ} = \int_{273}^{373} mC_p(H_2O, l)dt$

$$\Delta H_3^{\circ} = 10.1.(373 - 273) = 1000\text{cal}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est: $\Delta H_4^{\circ} = m\Delta H^{\circ} \text{ vap}$

$$\Delta H_4^{\circ} = 10.539 = 5390\text{cal}$$

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

$$a) \Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta(PV)$$

$$\Delta(PV) = P\Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(s)_{273} - V(s)_{253} = 0 \Rightarrow \Delta H_1^{\circ} = \Delta U^{\circ}1 = 100\text{cal}$$

$$b) \Delta U_2^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} - P[V(l)_{273} - V(s)_{273}]$$

$$V(l)_{273} \cdot V(s)_{273} = (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_2^{\circ} = 800 - [1,013 \cdot 10^5 (-1,6 \cdot 10^6)] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^3 \approx \Delta H_2^{\circ}$$

$$\Delta U_2^{\circ} \approx 800 \text{ cal.}$$

d) $\Delta U^{\circ}_3 = \Delta H^{\circ}_3 = 1000 \text{ cal.}$

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

Exercice 3

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p(I_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p(I_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

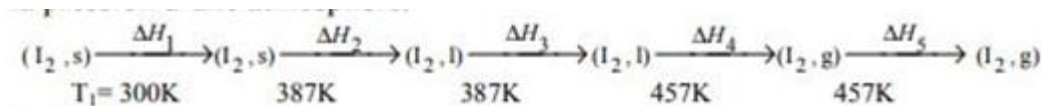
$$C_p(I_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) :

$$\Delta H^{\circ} \text{vaporisation } 475^{\circ} \text{K} = 6.10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H^{\circ} \text{vaporisation } 387^{\circ} \text{K} = 3.74 \text{ kcal/mol}$$

La variation d'enthalpie lorsque une mole d'iode passe de 300°K à 500°K sous la pression d'une atmosphère.



$$T_4 = 500 \text{ K}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode solide est:

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{300}^{387} n C_p(I_2, s) dT$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 5,4(387 - 300) = 469,8 \text{ cal} = 0,4698 \text{ kcal}$$

L'enthalpie de fusion est: $\Delta H_2^{\circ} = n \Delta h^{\circ} \text{ fusion } (I_2, s)$

$$\Delta H_2 = 3,74 \text{ kcal}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode liquide est:

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{T_2}^{T_3} n C_p(I_2, l) dT$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 19,5(457 - 387) = 1,365 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie de vaporisation est: $\Delta H_4^{\circ} = n \cdot \Delta h^{\circ} \text{ vaporisation } (I_2, l)$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 6,10\text{kcal}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est: $\Delta H^{\circ}_5 = \int_{T_3}^{T_4} nC_p(I_2, g)dT$

$$\Delta H^{\circ}_5 = 9(500 - 457) = 0,387\text{kcal.}$$

La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final est:

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ}_i$$

$$\Delta H^{\circ} = 12,062\text{kcal.}$$

IV.1 Définition

La thermochimie est l'étude des effets thermiques accompagnants les réactions chimiques.

IV.1.1 Réaction chimique

Au cours d'une réaction chimique, il y a une évolution de la matière entre l'état initial et final. Cette évolution est caractérisée soit par la température, la pression, le volume ou la quantité de matière.

IV.1.1.1 Application aux chaleurs de réaction

D'après le 1^{er} principe, nous avons :

$$\boxed{dU = dQ + dW} \text{ et } \boxed{dH = dU + d(PV)}$$

- Transformation isochore ($V = \text{cte}$)

$$\boxed{\Delta U = Q} \text{ et } \boxed{\Delta H = Q + \int V dP}$$

- Transformation isobare ($P = \text{cte}$)

$$\boxed{\Delta U = Q_p - P_1(v_2 - v_1)} \text{ et } \boxed{\Delta H = Q_p}$$

IV.2 Expression de l'enthalpie

IV.2.1 Enthalpie standard

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle. L'état standard est l'état le plus stable ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$). Elle est désignée par le symbole $:\Delta H_f^\circ$

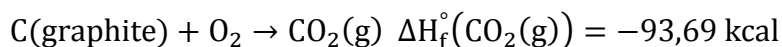
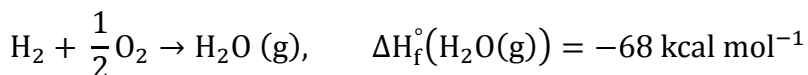
Exemple

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0, \quad \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \quad \text{et} \quad \Delta H_f^\circ(\text{C}(\text{graphite})) = 0$$

IV.2.2 Enthalpie de formation d'un corps composé

L'enthalpie de formation d'un corps composé est identique à sa réaction de synthèse à partir des éléments qui le constituent, pris à l'état standard.

Exemple

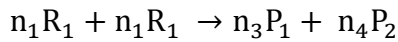


IV.2.3 Enthalpie standard de réaction

Il y a deux méthodes pour calculer l'enthalpie standard de réaction :

IV.2.3.1 Réaction directe (Loi de Hess)

L'enthalpie de réaction est égale à la somme des chaleurs de formation des corps qui apparaissent moins la somme des chaleurs de formation des corps qui disparaissent.



$$\Delta H_R^\circ = (n_3 \Delta H^\circ(P_1) + n_4 \Delta H^\circ(P_2)) - (n_1 \Delta H^\circ(R_1) + n_2 \Delta H^\circ(R_2))$$

n_1, n_2, n_3 et n_4 coefficient stœchiométrique

R_1 et R_2 sont les réactifs

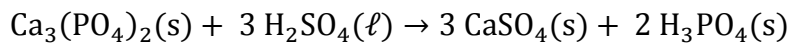
P_1 et P_2 sont les produits

En général

$$\Delta H_R^\circ = \left(\sum n_{i,P} \Delta H_{i,f}^\circ(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta H_{i,f}^\circ(\text{réactifs}) \right)$$

Exemple 1

Calculer la variation d'enthalpie standard correspondante à la réaction suivante



Corps	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$
$\Delta H_f^\circ(\text{kcal mol}^{-1})$	-986,2	-342,42	-193,91	-306,20

Solution

Selon la loi de Hess :

$$\Delta H_R^\circ = \left(\sum n_{i,P} \Delta H_{i,f}^\circ(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta H_{i,f}^\circ(\text{réactifs}) \right)$$

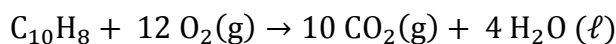
$$\Delta H_R^\circ = 3 \Delta H_f^\circ(\text{CaSO}_4(\text{s})) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s}))$$

$$- \Delta H_f^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})) - 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4(\ell))$$

$$\Delta H_R^\circ = -71,73 \text{ kcal} \quad \Delta H_R^\circ < 0 \quad \text{Réaction exothermique}$$

Exemple 2

Calculer l'enthalpie standard de la combustion du naphthalène par l'oxygène. On donne les enthalpies de formation



Cops	C_{10}H_8	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-5157	-393,5	-285,8

Solution

Selon la loi de Hess :

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \left(\sum n_{i,P} \Delta H_{i,f}^{\circ}(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta H_{i,f}^{\circ}(\text{réactifs}) \right)$$

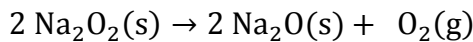
$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \mathbf{10} \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) + \mathbf{4} \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \\ - \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_{10}\text{H}_8) - \mathbf{12} \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) = 0, \text{O}_2 \text{ corps simple}$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = 78,8 \text{ kJ mol}^{-1}} > 0 \text{ Réaction endothermique}$$

Exemple 3

Quelle est la valeur de la variation d'enthalpie standard de la réaction



Corps	Na ₂ O ₂ (s)	Na ₂ O(s)
ΔH _f [°] (kJ mol ⁻¹)	- 513,2	- 418,0

Solution

Selon la loi de Hess :

$$\boxed{\Delta H_R^{\circ} = \left(\sum n_{i,P} \Delta H_{i,f}^{\circ}(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta H_{i,f}^{\circ}(\text{réactifs}) \right)}$$

$$\Delta H_R^{\circ} = \mathbf{2} \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}(\text{s})) + \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) \\ - \mathbf{2} \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}))$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \dots \dots (\text{O}_2 \text{ corps simple})$$

$$\boxed{\Delta H_R^{\circ} = 190,4 \text{ kJ mol}^{-1}} > 0 \text{ Réaction endothermique}$$

IV.2.3.2 Réaction par étape

Lorsqu'on ne connaît pas les chaleurs de formation des corps participant dans une réaction, on peut faire intervenir plusieurs réactions pour les combiner de façon à réaliser la réaction

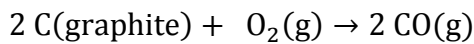
envisagée. Le système d'équation thermodynamique envisagé suit les mêmes règles qu'un système d'équation algébrique.

Remarque

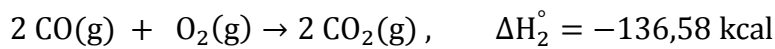
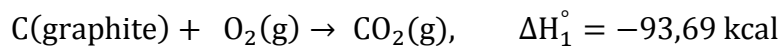
L'effet thermique d'une réaction inversé pour une réaction donnée est égal en valeur absolue à celui de la réaction directe mais de signe opposé.

Exemple 1

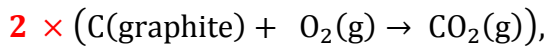
Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction



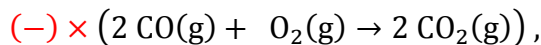
Connaissant les équations thermiques



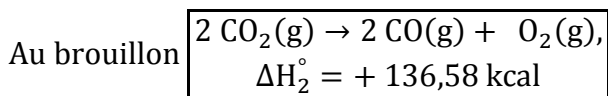
Solution



$$2 \times (\Delta H_1^\circ) = 2 \times (-93,69) \text{ kcal}$$



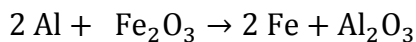
$$(-) \times (\Delta H_2^\circ) = (-) \times (-136,58) \text{ kcal}$$



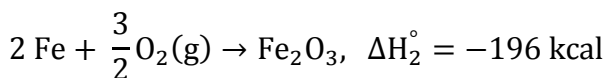
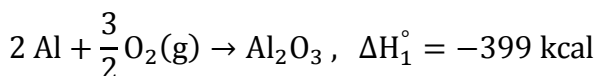
$$\Delta H_R^\circ = 2 \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ \Rightarrow \boxed{\Delta H_R^\circ = -50,8 \text{ kcal}}$$

Exemple 2

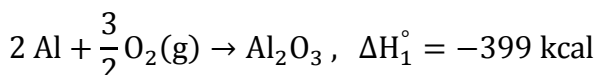
Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction thermique

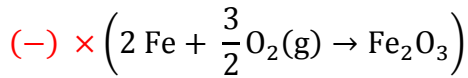


Sachant que :



Solution





$$(-) \times (\Delta H_2^\circ) = (-) \times (-196) \text{ kcal}$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ \Rightarrow \boxed{\Delta H_R^\circ = -203 \text{ kcal}}$$

IV.3 Influence de la température sur l'enthalpie standard de la réaction

Les variations des enthalpies sont généralement données à $T_1 = 298^\circ\text{K}$ et on peut avoir besoin de connaître la valeur d'enthalpie à une température T_2 . La loi de Kirchhoff nous le permet.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p(T) dT$$

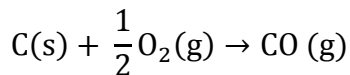
$$\Delta C_p(T) = \left(\sum n_P C_p(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(\text{réactifs}) \right)$$

$$\boxed{\Delta H_{T_2} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{T_2} \left(\left(\sum n_P C_p(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(\text{réactifs}) \right) \right) dT}$$

- Si $\Delta C_p(T) = 0$, l'enthalpie de la réaction est indépendante de la température.
- Si $\Delta C_p(T) \neq 0$, l'enthalpie varie avec la température $\Delta H_{T_2} \neq \Delta H_R^\circ$

Exemple 1

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 1200 K



Corps	C(s)	O ₂ (g)	CO (g)
C _p (cal / K mol)	$1,2 + 5 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2$	$6,5 + 1 \cdot 10^{-3} T$	$6,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} T$

Sachant que $\Delta H_R^\circ = 26420 \text{ cal}$

Solution

Selon la loi de Kirchhoff

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{1200} \Delta C_p(T) dT$$

$$\Delta C_p(T) = \left(\sum n_P C_p(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(\text{réactifs}) \right)$$

$$\Delta C_p(T) = C_p(\text{CO (g)}) - C_p(\text{C(s)}) - \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p(T) = 6,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} T - (1,2 + 5 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2) - \frac{1}{2} (6,5 + 1 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\boxed{\Delta C_p(T) = 2,15 + 4,3 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2}$$

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{1200} (2,15 + 4,3 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

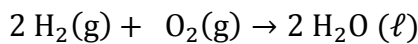
$$\Delta H_{1200} = \Delta H_R^\circ + 2,15 \int_{298}^{1200} dT + 4,3 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{1200} T dT - 1,2 \cdot 10^{-6} \int_{298}^{1200} T^2 dT$$

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_R^\circ + 2,15 [T]_{298}^{1200} + 4,3 \cdot 10^{-3} \left[\frac{T^2}{2} \right]_{298}^{1200} - 1,2 \cdot 10^{-6} \left[\frac{T^3}{3} \right]_{298}^{1200}$$

$$\boxed{\Delta H_{1200} = -26705 \text{ cal}}$$

Exemple 2

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 100 °C



Corps	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(ℓ)
C _p (J/ K mol)	27,3 + 3,3 · 10 ⁻³ T	29,9 + 4,2 · 10 ⁻³ T	75,2

Donnée : Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 298 K :

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -286,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Solution

Selon la loi de Kirchhoff : $\Delta H_{373} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p(T) dT$

Selon la loi de Hess :

$$\boxed{\Delta H_R^\circ = \left(\sum n_{i,P} \Delta H_{i,f}^\circ(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} \Delta H_{i,f}^\circ(\text{réactifs}) \right)}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0, \quad \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0, \quad (\text{O}_2 \text{ et H}_2) \text{ corps simples}$$

$$\Delta H_R^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Rightarrow \boxed{\Delta H_R^\circ = -572 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta C_p(T) = \left(\sum n_P C_p(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(\text{réactifs}) \right)$$

$$\Delta C_p(T) = 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - 2 C_p(\text{H}_2(\text{g})) - C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p(T) = 2 \times 75,2 - 2(27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3} T) - (29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\boxed{\Delta C_p(T) = 65,9 + 10,8 \cdot 10^{-3} T}$$

$$\Delta H_{373} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{373} (65,9 + 10,8 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta H_{373} = \Delta H_R^\circ + 65,9 \int_{298}^{373} dT + 10,8 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{373} T dT$$

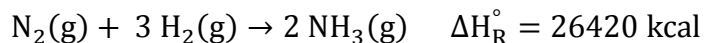
$$\Delta H_{373} = \Delta H_R^\circ + 65,9 [T]_{298}^{373} + 10,8 \cdot 10^{-3} \left[\frac{T^2}{2} \right]_{298}^{373}$$

$$\Delta H_{373} = -286,0 \times \overset{1\text{kJ} \rightarrow 10^3\text{J}}{\widehat{10^3}} + 65,9 (373 - 298) + 10,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{(373)^2 - (298)^2}{2} \right)$$

$$\boxed{\Delta H_{373} = -566785,75 \text{ J}}$$

Exemple 3

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction à 1000°K



Corps	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)
C _p (cal/ K mol)	6,6 + 0,8 · 10 ⁻³ T	6,6 + 0,8 · 10 ⁻³ T	8,1 + 8 · 10 ⁻³ T - 6,3 · 10 ⁻⁶ T ²

Solution

Selon la loi de Kirchhoff

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{1000} \Delta C_p(T) dT$$

$$\Delta C_p(T) = \left(\sum n_P C_p(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_R C_p(\text{réactifs}) \right)$$

$$\Delta C_p(T) = 2 \times C_p(\text{NH}_3(\text{g})) - C_p(\text{N}_2(\text{g})) - 3 \times C_p(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p(T) = 2 \times (8,1 + 8 \cdot 10^{-3} T - 6,3 \cdot 10^{-6} T^2) - (6,6 + 0,8 \cdot 10^{-3} T) - 3 \times (6,6 + 0,8 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta C_p(T) = 8,1 + 0,8 \cdot 10^{-3} T - 6,3 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_R^\circ + \int_{298}^{1000} (8,1 + 0,8 \cdot 10^{-3} T - 6,3 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_R^\circ + 8,1 \int_{298}^{1000} dT + 0,8 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{1000} T dT - 6,3 \cdot 10^{-6} \int_{298}^{1000} T^2 dT$$

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_R^\circ + 8,1 [T]_{298}^{1000} + 0,8 \cdot 10^{-3} \left[\frac{T^2}{2} \right]_{298}^{1000} - 6,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{T^3}{3} \right]_{298}^{1000}$$

$\Delta H_{1000} = -20,3 \cdot 10^5 \text{ cal}$
--

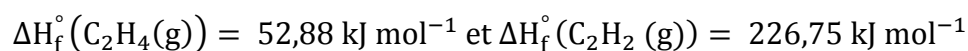
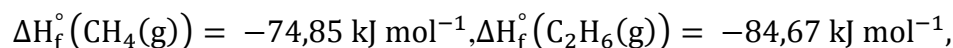
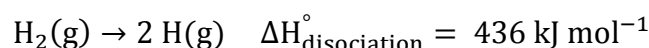
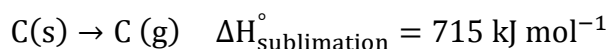
IV.4 Energie de liaison

Au cours d'une réaction chimique, il y a une rupture et une formation de liaison chimique. La variation d'enthalpie est attribuée à l'ensemble des liaisons mises en jeu au cours du processus chimique.

Pour calculer l'enthalpie de formation de liaison :

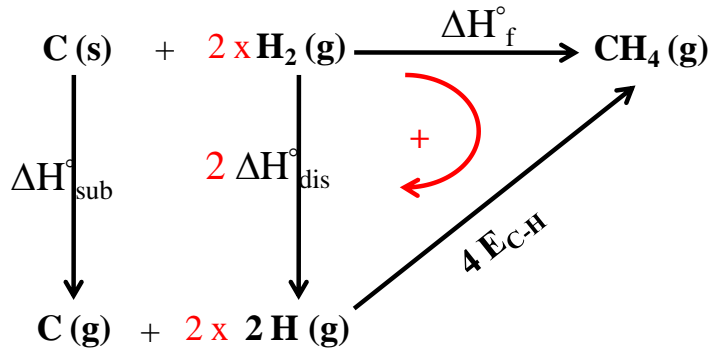
- 1- Ecrire la réaction de formation à partir des corps purs simple.
- 2- Ecrire le cycle où apparaissent les éléments monoatomiques à l'état gazeux.
- 3- Ecrire le bilan des liaisons formées.
- 4- Appliquer la loi de Hess dans le cas du cycle : $\sum_i \Delta H_i = 0$

Exemple : Calculer les énergies de liaison C – H, C – C, C = C et C ≡ C en utilisant les données suivantes :



Solution

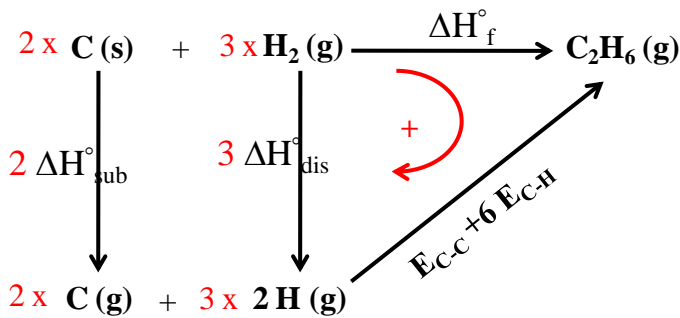
1/ Energie de la liaison C-H



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

$$\begin{aligned}
 \sum_i \Delta H_i &= 0 \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 2 \times \Delta H_{\text{disociation}}^\circ - 4 E_{\text{C-H}} = 0 \\
 \Rightarrow 4 E_{\text{C-H}} &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 2 \times \Delta H_{\text{disociation}}^\circ \\
 \Rightarrow E_{\text{C-H}} &= \frac{\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 2 \times \Delta H_{\text{disociation}}^\circ}{4} \\
 \Rightarrow E_{\text{C-H}} &= \frac{-74,85 - 715 - 2 \times 436}{4} \Rightarrow \boxed{E_{\text{C-H}} = -415,46 \text{ kJ}}
 \end{aligned}$$

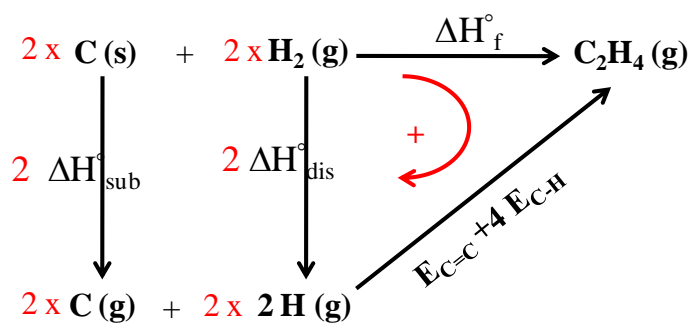
2/ Energie de la liaison C-C



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

$$\begin{aligned}
 \sum_i \Delta H_i &= 0 \Rightarrow \\
 \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - 2 \times \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 3 \times \Delta H_{\text{disociation}}^\circ - 6 \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{C-C}} &= 0 \\
 \Rightarrow E_{\text{C-C}} &= \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) - 2 \times \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 3 \times \Delta H_{\text{disociation}}^\circ - 6 \times E_{\text{C-H}} \\
 \Rightarrow E_{\text{C-C}} &= -84,67 - 2 \times 715 - 3 \times 436 - 6 \times (-415,46) \Rightarrow \boxed{E_{\text{C-C}} = -329,91 \text{ kJ}}
 \end{aligned}$$

3/ Energie de la liaison C=C



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle :

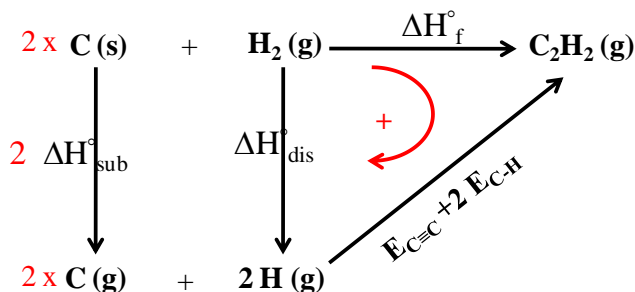
$$\sum_i \Delta H_i = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - 2 \times \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 2 \times \Delta H_{\text{dissociation}}^\circ - 4 \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{C}=\text{C}} = 0$$

$$\Rightarrow E_{\text{C}=\text{C}} = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - 2 \times \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - 2 \times \Delta H_{\text{dissociation}}^\circ - 4 \times E_{\text{C-H}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{C}=\text{C}} = 52,88 - 2 \times 715 - 2 \times 436 - 4 \times (-415,46) \Rightarrow \boxed{E_{\text{C}=\text{C}} = -587,28 \text{ kJ}}$$

4/ Energie de la liaison C≡C



Selon la loi de Hess dans le cas du cycle : $\sum_i \Delta H_i = 0 \Rightarrow$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) - 2 \times \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - \Delta H_{\text{dissociation}}^\circ - 2 \times E_{\text{C-H}} - E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0$$

$$\Rightarrow E_{\text{C}\equiv\text{C}} = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) - 2 \times \Delta H_{\text{sublimation}}^\circ - \Delta H_{\text{dissociation}}^\circ - 2 \times E_{\text{C-H}}$$

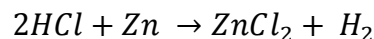
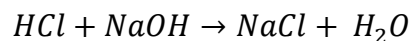
$$\Rightarrow E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 226,75 - 2 \times 715 - 436 - 2 \times (-415,46) \Rightarrow \boxed{E_{\text{C}\equiv\text{C}} = -808,33 \text{ kJ}}$$

Introduction

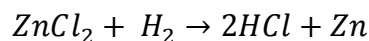
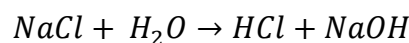
La fonction enthalpie libre G a été introduite par Willard Gibbs. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

V.1 Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels

L'observation des phénomènes naturels montre l'existence d'un grand nombre de transformations spontanées qui se produisent toujours dans un sens déterminé. Ces transformations sont irréversibles, par exemple :



Mais on a jamais remarqué les réactions inverses se réaliser. C'est-à-dire que :



Le premier principe est incapable de prévoir si une réaction chimique peut s'effectuer ou non, et lorsqu'elle aura lieu dans quelles conditions thermodynamiques. C'est pourquoi, et afin de répondre à ces questions nous introduisons une nouvelle fonction thermodynamique appelée **L'ENTROPIE** notée S .

V.1.2 Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique

Considérons un système fermé qui évolue de l'état A à l'état B ; supposons que sa température est uniforme en tout point de celui-ci, mais éventuellement variable au cours du temps. Si le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur Q que l'on peut décomposer en élément δQ , échangés pendant le temps dt durant lequel la température est T :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

a/ Enoncé de Clausius

La chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

b/ Enoncé de Kelvin

Il est impossible d'extraire de la chaleur d'une substance et de la convertir intégralement en travail.

V.2 Notion d'entropie

V.2.1 Introduction de la fonction entropie S d'un système

1) L'entropie est une fonction d'état : sa variation lors du passage d'un état d'équilibre à un autre ne dépend que des valeurs des paramètres d'états dans les deux états d'équilibre.

2) Pour tout système fermé, en contact avec un thermostat de température, et subissant une transformation élémentaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \delta S_e + \delta S_p \\ \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \\ \delta S_c \geq 0 \end{array} \right.$$

δQ est le transfert thermique reçu par le système depuis le thermostat

- ΔS_e représente la variation d'entropie par **échange** avec le milieu extérieur, **le signe de ΔS_e est quelconque (algébrique)**.
- ΔS_p représente la variation d'entropie par **production (créé)** au sein du système, et $\Delta S_p \geq 0$ en vertu du principe d'extremum qui caractérise l'entropie. En effet, si :
 - ✓ $S_p = 0$ si la transformation est réversible,
 - ✓ $S_p > 0$ si la transformation est irréversible,
 - ✓ $S_p < 0$ si la transformation est impossible.

V.2.2 Expression générale du second principe de la thermodynamique

Elle permet de calculer l'entropie (standard) de réaction pour n'importe quelle température si on la connaît pour une température donnée, en général 298 K, température utilisée (2^{ème} loi de Kirchhoff) :

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^\circ(T)}{T} dT$$

V.2.3 La fonction entropie S dépend de p et T

Partons cette fois-ci de la seconde identité thermodynamique: $dH = TdS + VdP$, soit:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}, \text{ un gaz parfait : } PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$\text{Et } dH = \int nC_p dT$$

$$C_p - C_v = R \text{ et } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = \gamma C_v \Rightarrow \gamma C_v - C_v = R \Rightarrow C_v(\gamma - 1) = R$$

$$\Rightarrow \boxed{C_v = \frac{R}{\gamma - 1}} \Rightarrow \boxed{C_p = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1}}$$

$$dH = \int \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} dT \text{ d'où}$$

$$dS = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \int \frac{dT}{T} - n \times R \int \frac{dP}{P} \Rightarrow dS = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - n \times R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} [\text{Ln}(T)]_{T_1}^{T_2} - n \times R [\text{Ln}(P)]_{P_1}^{P_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} [\text{Ln}(T_2) - \text{Ln}(T_1)] - n \times R [\text{Ln}(P_2) - \text{Ln}(P_1)]$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \text{Ln} \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - n \times R \text{Ln} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}$$

V.2.3.1 Entropie des liquides et solides

Les solides et les liquides sont incompressibles: ils évoluent de façon isobare ($dP = 0$). Pour étudier leurs propriétés thermodynamiques, on utilise de ce fait leur chaleur massique à pression constante et non à volume constant (quand on chauffe un liquide par exemple, il se dilate...). Ainsi $dH = TdS \Rightarrow dH = \int m C_p dT \Rightarrow$

$$\boxed{dS_{liq,solide} = m C_p \int \frac{dT}{T}}$$

V.2.3.2 Entropie d'un gaz parfait

On considère n moles de gaz qui passent de l'état A à l'état B. De manière générale on peut écrire :

$$\Delta S_{AB} = \Delta S_{e,AB} + \Delta S_{p,AB}$$

V.2.3.3 Transformation réversible

$$\Delta S_p = 0 \Rightarrow dS = dS_e \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

$$dU = n C_v dT \Rightarrow dU = \delta Q_{rév} - PdV \Rightarrow \delta Q_{rév} = n C_v dT + PdV$$

$$dH = n C_p dT \Rightarrow dH = \delta Q_{rév} + VdP \Rightarrow \delta Q_{rév} = n C_p dT - VdP$$

La transformation est réversible, donc à chaque instant, on a $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

et $v = \frac{nRT}{P}$ et on peut écrire :

$$\delta Q_{rév} = n C_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{et } \delta Q_{rév} = n C_P dT - nRT \frac{dP}{P}$$

On aura donc pour dS :

$$dS = n C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\text{et } dS = n C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Si par ailleurs C_V et C_P sont constants sur l'intervalle $[T_A, T_B]$ on aura après intégration :

$$\Delta S = n C_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S = n C_P \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - nR \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right)$$

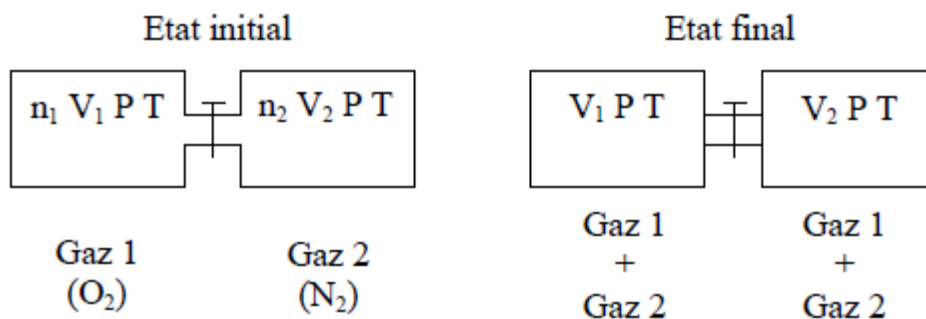
V.2.3.4 Transformation irréversible

$\Delta S_{ABirrév} = \Delta S_{ABrév}$ puisque S est une fonction d'état.

On peut donc calculer $\Delta S_{e,ABirrév} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_e}$ et en déduire $\Delta S_{p,ABirrév}$ par :

$$\Delta S_{p, ABirrév} = \Delta S_{AB,rév} - \Delta S_{e,ABirrév}$$

V.3 Entropie d'un mélange de gaz parfait



On prendra comme système d'étude, l'ensemble des deux compartiments, c'est à dire les n_1 moles du gaz 1 et les n_2 moles du gaz 2.

On va montrer que la transformation est irréversible.

Pour cela, calculons ΔS pour notre système en imaginant un chemin réversible puisque ΔS ne dépend pas du chemin suivi :

$$dS = dS_{gaz\ 1} + dS_{gaz\ 2} \text{ or } dS_{gaz\ 1} = \frac{\delta Q_{rév,1}}{T} \text{ et } dS_{gaz\ 2} = \frac{\delta Q_{rév,2}}{T}$$

$$\delta Q_{rév,1} = n_1 C_V dT + PdV \text{ or } dT = 0 \text{ et } P = \frac{n_1 RT}{V} \text{ donc } \delta Q_{rév,1} = n_1 RT \frac{dV}{V}$$

De même $\delta Q_{rév,2} = n_2 RT \frac{dV}{V}$

On a donc : $dS = n_1 R \frac{dV}{V} + n_2 R \frac{dV}{V}$

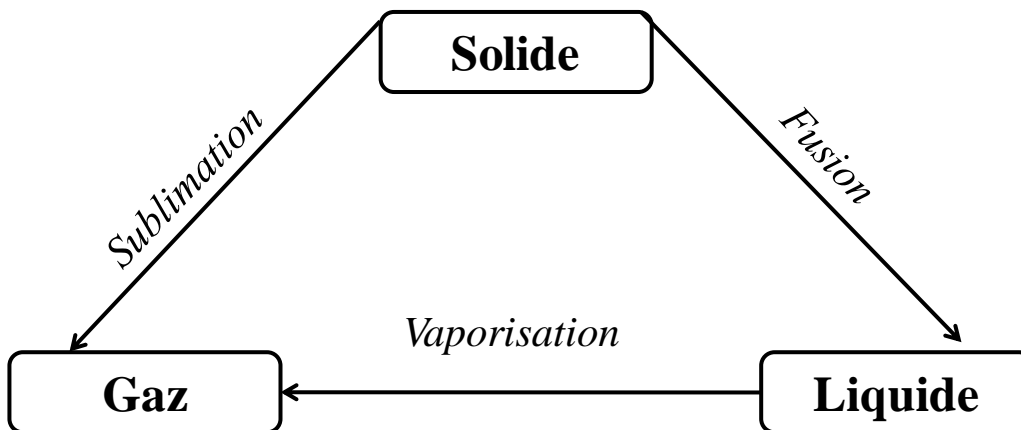
Le volume V du gaz 1 varie de V_1 à $(V_1 + V_2)$ et le volume V' du gaz 2 varie de V_2 à $(V_1 + V_2)$.

$$dS = n_1 R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} + n_2 R \int_{V_2}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = n_1 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right)$$

Or $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_p$ et $\Delta S_e = 0$ si les deux compartiments sont isolés du milieu extérieur, donc $\Delta S = \Delta S_p > 0 \Rightarrow$ Transformation irréversible

V.4 Entropie de changement d'état

Il existe trois états de la matière : le solide, le liquide et le gaz et nous pouvons passer d'un état à un autre.



$$\Delta S_{fus}^\circ = \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_{fus}}, \Delta S_{vap}^\circ = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{T_{vap}} \text{ et } \Delta S_{sub}^\circ = \frac{\Delta H_{sub}^\circ}{T_{sub}}$$

Exemple

Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide à 25°C se vaporise à 184 °C, la pression étant 1 atmosphère. On donne :

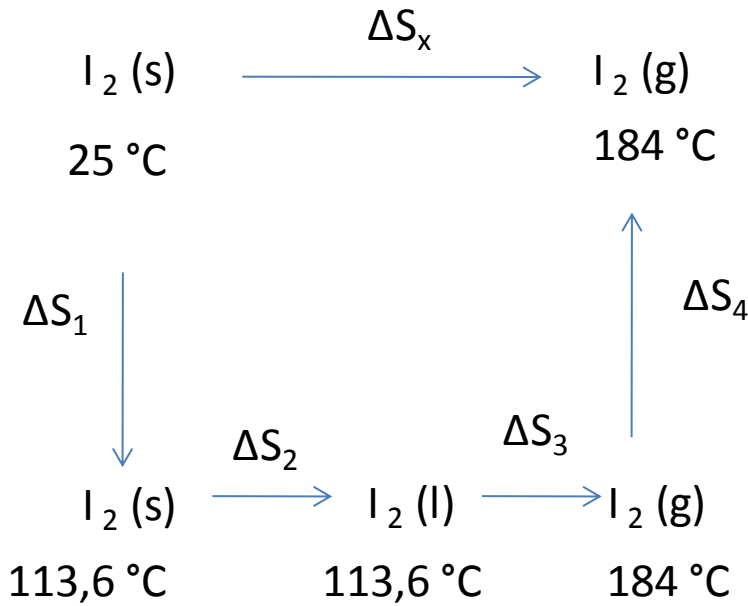
$C_p(I_2 \text{ solide}) = 54,6 \text{ J/ mol K}$

$C_p(I_2 \text{ liquide}) = 81,5 \text{ J/ mol K}$

Chapitre V : Deuxième principe, l'énergie libre et l'enthalpie libre

$\Delta H_{fus} = 15,633 \text{ kJ/molK}$, température de fusion $113,6 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Delta H_{vap} = 25,498 \text{ kJ/molK}$, température de vaporisation $184 \text{ }^\circ\text{C}$



$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_P(I_2)_s dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = n C_P(I_2)_s \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = n C_P(I_2)_s \ln(T)_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = n C_P(I_2)_s (\ln T_2 - \ln T_1) \Rightarrow \boxed{\Delta S_1 = n C_P(I_2)_s \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 154,6 \ln \frac{(113,6 + 273)}{(25 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_1 = 14,21 \text{ J/mol}}$$

$$\boxed{\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_{fus}}} \Rightarrow \Delta S_2 = \frac{15633}{(113,6 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_2 = 40,44 \text{ J/mol}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_3}^{T_4} \frac{n C_P(I_2)_l dT}{T} \Rightarrow \Delta S_3 = n C_P(I_2)_l \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_3 = n C_P(I_2)_l \ln(T)_{T_3}^{T_4}$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = n C_P(I_2)_l (\ln T_4 - \ln T_3) \Rightarrow \boxed{\Delta S_3 = n C_P(I_2)_l \ln \frac{T_4}{T_3}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = 181,5 \ln \frac{(184 + 273)}{(113,6 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_3 = 13,63 \text{ J/mol}}$$

$$\boxed{\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{T_{vap}}} \Rightarrow \Delta S_4 = \frac{25498}{(184 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_4 = 55,79 \text{ J/mol}}$$

$$\Delta S_x = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \Rightarrow \boxed{\Delta S_x = 124,07 \text{ J/mol}}$$

V.5 Entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles

Exemple

On considère une détente adiabatique de 1 mole de gaz parfait diatomique de la pression 10 atm jusqu'à la pression de 2 atm. Le volume initial du gaz vaut $2,57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Pour amener cette mole de l'état 1 à l'état 2, on effectue deux transformations successives :

Une transformation isobare de l'état 1 (P_1, V_1, T_1) à l'état 3 (P_3, V_3, T_3)

Une compression isotherme de l'état 3 à l'état 2 (P_2, V_2, T_2).

Calculer la variation d'entropie

1 Cas d'une détente réversible

2 Cas d'une détente irréversible ($P_{\text{ext}} = 2 \text{ atm}$)

V.5.1 Détente réversible

$$dS = dS_e + dS_p \Rightarrow \text{Trans réversible } dS_p = 0 \Rightarrow dS = dS_e \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Transformation adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow dS = dS_e = 0$

ΔS étant une fonction d'état, on décompose la transformation en 2 transformations successives (1 – 3) et (3 – 2):

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32}$$

1 \rightarrow 3: *Transf isobare + réversible* : $\Delta S_{13} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{p13} \Rightarrow \Delta S_{p13} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \Delta S_{e13} \Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} / \delta Q_{\text{rév}} = n C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{n C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \ln(T) \Big|_{T_1}^{T_3}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p (\ln T_3 - \ln T_1) \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$C_p - C_v = R \text{ et } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{C_p}{\gamma} \Rightarrow C_p - \frac{C_p}{\gamma} = R \Rightarrow C_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{13} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_3}{T_1}} / T_3 = T_2 : 3 \rightarrow 2 : T = \text{cte}$$

$$\text{Gaz parfait} \Rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \Rightarrow T_1 = \frac{10 \times \frac{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1,013 \cdot 10^5} \times 2,57 \times 10^{-3}}{1 \times 8,32}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_1 = 334,83 \text{ K}}$$

$$1 \rightarrow 2 : \text{Trans adiabatique} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \Rightarrow$$

$$\boxed{T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \Rightarrow T_2 = 334,83 \left(\frac{10}{2} \right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} \Rightarrow \boxed{T_2 = 211,42 \text{ K}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \frac{1 \times 1,4 \times 8,32}{1,4 - 1} \text{Ln} \frac{211,41}{334,83} \Rightarrow \Delta S_{13} = -13,39 \text{ J}$$

$$3 \rightarrow 2 : \text{Transf isotherme réversible} : \Delta S_{32} = \Delta S_{e32} + \Delta S_{p32} \Rightarrow \Delta S_{p32} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = \Delta S_{e32} \Rightarrow \Delta S_{32} = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\left. \begin{aligned} U = f(T) \Rightarrow \boxed{dU = n C_v dT} \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule)} \\ \Rightarrow \Delta U = Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \boxed{Q_{\text{rév}} = -W_{\text{rév}}}$$

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

Comme la pression exprime la pression du système et comme il s'agit d'un gaz parfait $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}} = P$

$$P \times v = n \times R \times T \Rightarrow P = \frac{n \times R \times T}{v}$$

$$W_{\text{rev}} = - \int \frac{n \times R \times T}{v} dv \Rightarrow Q_{\text{rev}} = \int \frac{n \times R \times T}{v} dv$$

$$\Delta S_{32} = \int \frac{n \times R \times T}{T} \frac{dv}{v} \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \int_{v_3}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times [\text{Ln}(v)]_{v_3}^{v_2} \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times (\text{Ln}V_2 - \text{Ln}v_3)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_3} \right)$$

$$\text{A } T = \text{cte } PV = \text{ste} \Rightarrow P_3 V_3 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{P_3}{P_2} / P_3 = P_1 : 1 \rightarrow 3 : P = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{32} = n \times R \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)} \Rightarrow \Delta S_{32} = 1 \times 8,32 \times \ln\left(\frac{10}{2}\right) \Rightarrow \boxed{\Delta S_{32} = 13,39 J}$$

$$\boxed{\Delta S_{12} = 0 J}$$

V.5.2 Détente irréversible

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{e12} + \Delta S_{p12}$$

Nous sommes dans le cas d'une transformation irréversible $\Rightarrow \Delta S_p > 0$

Transformation adiabatique irréversible $\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_e = 0$ (pas d'échange avec le milieu extérieure)

Appliquons le 1^{er} principe $dU = \delta Q + \delta W$

Transformation adiabatique $\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow nC_V dT = -P_{\text{ext}} dV$

Avec Transformation irréversible $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = P_2 = 2 \text{ atm}$

$$nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow nC_V(T)_{T_1}^{T_2} = -P_2(V)_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow nC_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$\Rightarrow nC_V(T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

$$T_2 = \frac{\left(\frac{R}{\gamma-1} + R \frac{P_2}{P_1} \right)}{\left(\frac{R}{\gamma-1} + R \right)} T_1 \Rightarrow \boxed{T_2 = 258,30 K}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \Delta S_{e12} + \Delta S_{e12}$$

$$\Delta S_{13} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{p13}$$

$$\Delta S_{32} = \Delta S_{e32} + \Delta S_{p32}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{p12}$$

1 \rightarrow 3: *Transf isobare + réversible*: $\Delta S_{13} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{p13} \Rightarrow \Delta S_{p13} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \Delta S_{e13} \Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\delta Q_{rév}}{T} / \delta Q_{rév} = n C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{n C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \ln(T) \Big|_{T_1}^{T_3}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p (\ln T_3 - \ln T_1) \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_3}{T_1} / T_3 = T_2 : 3 \rightarrow 2 : T = ste$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \frac{1 \times 1,4 \times 8,32}{1,4 - 1} \ln \frac{258,30}{334,83} \Rightarrow \Delta S_{13} = -7,56 J$$

3 → 2 : Transf isotherme + réversible : $\Delta S_{32} = \Delta S_{e32} + \Delta S_{p32} \Rightarrow \Delta S_{p32} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = \Delta S_{e32} \Rightarrow \Delta S_{32} = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \boxed{dU = n C_v dT} \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule)} \left. \vphantom{U = f(T)} \right\} \Rightarrow T = ste \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \boxed{Q_{rév} = -W_{rév}}$$

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

Comme la pression exprime la pression du système et comme il s'agit d'un gaz parfait $\Rightarrow P_{ext} \equiv P_{int}$

$$P \times v = n \times R \times T \Rightarrow P = \frac{n \times R \times T}{v}$$

$$W_{rev} = - \int \frac{n \times R \times T}{v} dv \Rightarrow Q_{rev} = \int \frac{n \times R \times T}{v} dv$$

$$\Delta S_{32} = \int \frac{n \times R \times T}{T} \frac{dv}{v} \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \int_{v_3}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times [\ln(v)]_{v_3}^{v_2} \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times (\ln v_2 - \ln v_3)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right)$$

$$A \quad T = \text{ste} : PV = \text{ste} \Rightarrow P_3 V_3 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{P_3}{P_2} / P_3 = P_1 : 1 \rightarrow 3 : P = \text{ste}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{32} = n \times R \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)} \Rightarrow \Delta S_{32} = 1 \times 8,32 \times \ln\left(\frac{10}{2}\right) \Rightarrow \boxed{\Delta S_{32} = 13,39 J}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{e32} = \Delta S_{p12}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{p12} \Rightarrow \Delta S_{p12} = -7,56 + 13,39 \Rightarrow \boxed{\Delta S_{p12} = 5,83 J}$$

V.6 Critères d'évolution d'un système isolé

Dans ce cas $S_{\text{échange}} = 0$ donc $\Delta S_{\text{produite}} = S \text{ créée} \geq 0$. L'entropie du système ne peut que croître. Ainsi, un système isolé abandonné à lui-même va spontanément évoluer de manière à augmenter son entropie. Lorsqu'il atteint l'équilibre thermodynamique, son entropie n'augmente plus et a donc atteint sa valeur maximale.

Dans ce cas, l'augmentation de l'entropie est une indication de la flèche du temps. L'entropie d'un système isolé croît lorsque le temps s'écoule.

V.7 Machines thermiques

On désigne par les machines thermiques des appareils ayant pour objectif de faire en sorte qu'un fluide (système thermodynamique) échange de chaleur et du travail avec son milieu extérieur. Les machines thermiques font subir à des fluides des transformations qui constituent des cycles fermés ou ouverts. Lorsque la machine échange de la matière avec son environnement, elle est dite à cycle ouvert (cas du moteur à combustion interne). Dans le cas contraire, elle est dite à cycle fermé, on cite à titre d'exemples les machines à vapeur, les machines frigorifiques et les pompes à chaleur.

V.7.1 Les machines dithermes motrices (thermo-dynamique)

Les machines thermo-dynamiques (motrices) à cycle fermé (figures III.1 et III.2 ci-dessous), utilisent en général un fluide diphasique, où l'échange d'énergie entre les deux sources est basé sur la chaleur latente de changement de phase, ce qui permet à un débit de fluide égal un échange d'énergie plus important que celui qui serait basé sur la chaleur sensible d'un fluide monophasique.

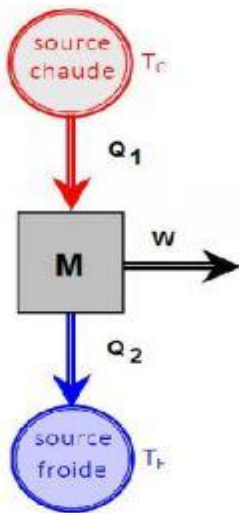


Fig III.1 Schéma de principe d'une machine dithermes motrice

V.7.1.1 Principe de fonctionnement

La source chaude est constituée des gaz brûlés issus de la combustion de charbon, de fuel, etc... La chaleur Q_1 est transférée de la source chaude au fluide caloporteur via la chaudière. L'acquisition de Q_1 par le fluide va faire accroître sa température et sa pression, il est ensuite détendu à travers une turbine simple qui récupère le travail issu de la détente de la vapeur d'eau dans les aubages. Le fluide est ensuite mis en contact avec la source froide via le condenseur, où on lui retire la chaleur Q_2 . Enfin, le fluide cède un travail W_t à la turbine. Une partie de ce travail est prélevée pour faire tourner la pompe, qui entraîne le fluide dans le long du cycle. La pompe cède un travail W_p au fluide l'installation délivre le travail net W_{net} défini par : $W_{net} = W_t - W_p$

Le rendement R de la machine thermique motrice est le rapport du travail net fourni par l'installation sur la chaleur reçue de la source chaude :

$$R = W_{net} / Q_1 = W_t - W_p / Q_1$$

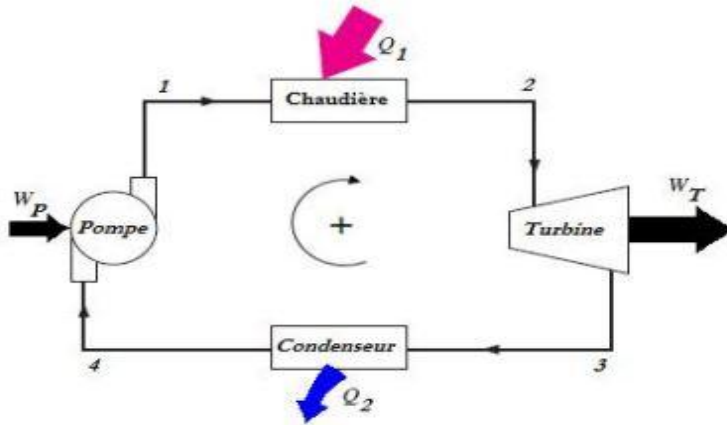


Fig III.2 Schéma de principe d'une machine thermique motrice à cycle fermé (Moteur à vapeur)

V.7.1.2 Le cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est le cycle de référence pour ce type de machines. Applicable à tout type de machines (moteur, réfrigérateur, pompe à chaleur...), si ce n'est qu'il n'existe pas de machine usuelle fonctionnant selon ce cycle. Il est caractérisé par :

1. une détente adiabatique dans la turbine et une compression adiabatique dans la pompe, elles sont supposées réversibles ;
2. un apport de chaleur dans la chaudière et une perte de chaleur dans le condenseur s'effectuant à température constante et d'une manière réversible. Par conséquent, le cycle de Carnot est par définition un cycle réversible, formé de deux transformations adiabatiques (2-3 et 4-1) et de deux transformations isothermes (1-2 et 3-4). Fig III.3.

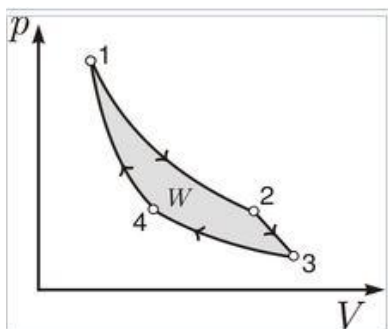


Fig III.3 Cycle de Carnot

V.7.2 Exercice : Application du cycle de Carnot

Une mole de gaz parfait décrit le cycle suivant :

- Détente isotherme de (P_1, V_1) à (P_2, V_2) à la température T_1 .
- Détente adiabatique de (P_2, V_2, T_2) à (P_3, V_3, T_3) .

-Compression isotherme de (P_3, V_3) à (P_4, V_4) à la température T_3 .

-Compression adiabatique de (P_4, V_4, T_4) à (P_1, V_1, T_1) .

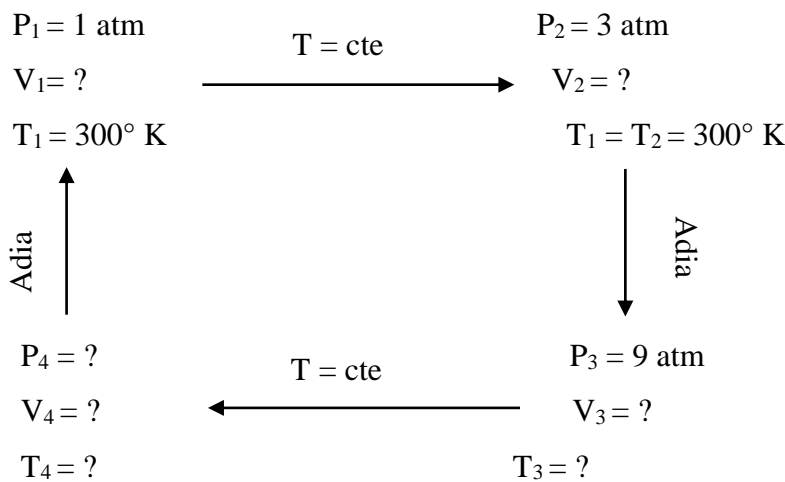
1- Représentez les 4 phases du cycle dans un diagramme $P = f(V)$

2- Calculez les paramètres thermodynamiques

3- Calculez le rendement du cycle.

Données : $T_1 = 300\text{K}$, $P_1 = 1\text{ atm}$, $P_2 = 3\text{ atm}$, $P_3 = 9\text{ atm}$ et $C_p = 29\text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Remarque : Toutes les transformations sont réversibles



1 Diagramme $P = f(V)$

Gaz parfait $\Rightarrow P_1 \times V_1 = n \times R \times T_1 \Rightarrow \boxed{V_1 = \frac{n \times R \times T_1}{P_1}} \Rightarrow V_1 = \frac{1 \times 8,32 \times (300)}{1 \times \frac{1,013 \times 10^5}{1\text{ atm} \rightarrow 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}}$

$\Rightarrow \boxed{V_1 = 2,46 \times 10^{-2} \text{ m}^3}$

1 → 2 : $T = \text{cte} : PV = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \boxed{V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}} \Rightarrow V_2 = \frac{1 \times 2,46 \times 10^{-2}}{3}$

$\Rightarrow \boxed{V_2 = 8,20 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$

2 → 3 : Trans adiabatique $\Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_3^{1-\gamma} T_3^\gamma$

$\Rightarrow \boxed{T_3 = T_2 \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \Rightarrow T_3 = 300 \left(\frac{3}{9}\right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} \Rightarrow \boxed{T_3 = 410,62^\circ\text{K}}$

2 → 3 : Trans adiabatique $\Rightarrow PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \Rightarrow \boxed{V_3 = V_2 \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1}{\gamma}}}$

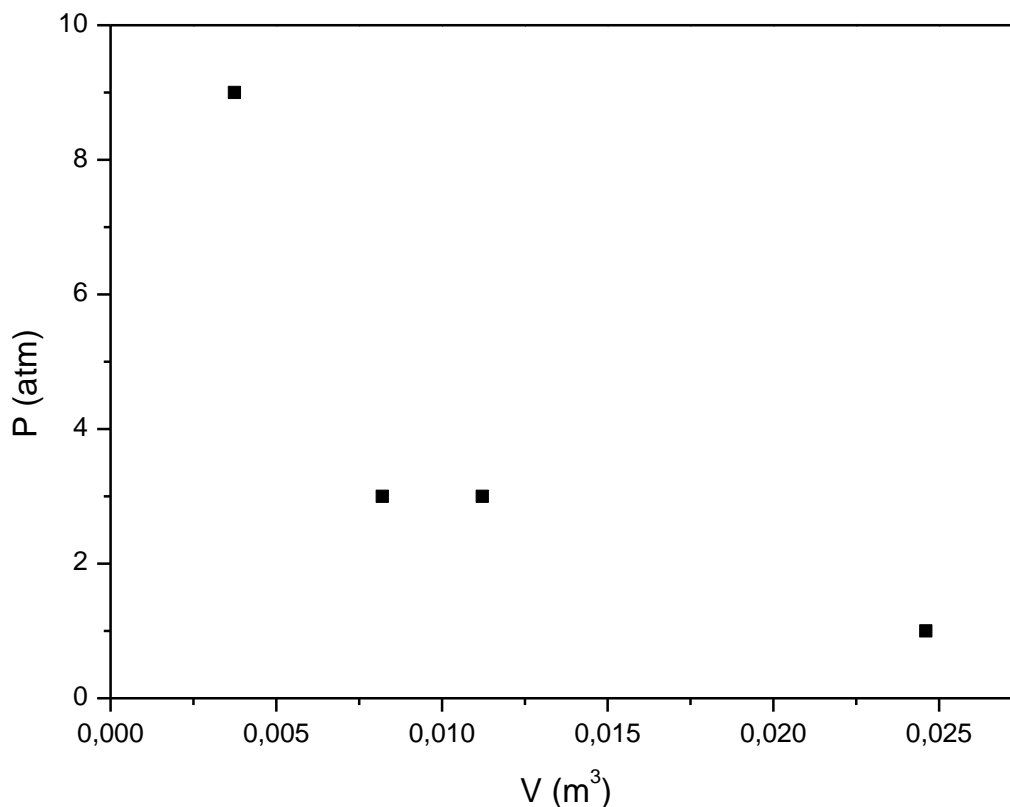
$$\Rightarrow V_3 = 8,2 \cdot 10^{-3} \left(\frac{3}{9}\right)^{\frac{1}{1,4}} \Rightarrow \boxed{V_3 = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$4 \rightarrow 1 : \text{Trans adiabatique} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_4^{1-\gamma} T_4^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$$

$$\Rightarrow \boxed{P_4 = P_1 \left(\frac{T_1}{T_4}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}} \Rightarrow P_4 = 1 \left(\frac{300}{410,62}\right)^{\frac{1,4}{1-1,4}} \Rightarrow \boxed{P_4 = 3 \text{ atm}}$$

$$3 \rightarrow 4 : T = \text{cte} : PV = \text{cte} \Rightarrow P_3 V_3 = P_4 V_4 \Rightarrow \boxed{V_4 = \frac{P_3 V_3}{P_4}} \Rightarrow V_4 = \frac{9 \times 3,74 \cdot 10^{-3}}{3}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_4 = 11,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$



Paramètres thermodynamiques

$$1 \rightarrow 2 : T = \text{cte}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{12} = 0 \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule)} \Rightarrow \Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} \Rightarrow \boxed{Q_{12} = -W_{12}}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times v = n \times R \times T_1 \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_1}{v}$$

$$W_{12} = - \int \frac{n \times R \times T_1}{v} dv \Rightarrow W_{12} = -n \times R \times T_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow W_{12} = -n \times R \times T_1 \times [\ln(v)]_{v_1}^{v_2} \Rightarrow W_{12} = -n \times R \times T_1 \times (\ln V_2 - \ln v_1)$$

$$\Rightarrow W_{12} = n \times R \times T_1 \times (\ln V_1 - \ln V_2) \Rightarrow W_{12} = n \times R \times T_1 \times \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$1 \rightarrow 2 : T = \text{ste} : PV = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{12} = n \times R \times T_1 \times \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}$$

$$1 \rightarrow 2 : T = \text{ste} : PV = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow W_{12} = 1 \times 8,32 \times (300) \times \ln \left(\frac{3}{1} \right) \Rightarrow \boxed{W_{12} = 2742,14 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow Q_{12} = -W_{12} \Rightarrow \boxed{Q_{12} = -2742,14 \text{ J}}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{12} = 0 \text{ (2}^{\text{ème}} \text{ loi de Joule)}$$

$$W_{12} = - \int \frac{n \times R \times T}{v} dv \Rightarrow Q_{12} = \int \frac{n \times R \times T}{v} dv$$

$$\Delta S_{12} = \int \frac{n \times R \times T}{T} \frac{dv}{v} \Rightarrow \Delta S_{12} = n \times R \times \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{12} = n \times R \times [\ln(v)]_{v_1}^{v_2} \Rightarrow \Delta S_{12} = n \times R \times (\ln V_2 - \ln v_1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{12} = n \times R \times \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \Rightarrow \Delta S_{12} = 1 \times 8,32 \times \ln \left(\frac{8,2 \cdot 10^{-3}}{2,46 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{12} = -9,14 \text{ J}}$$

$$2 \rightarrow 3 : \text{Tran adiabatique} \Rightarrow \boxed{Q_{23} = 0} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{23} = W_{23}}$$

$$\boxed{W_{23} = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_3 - T_2)} \Rightarrow W_{23} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \times (410,62 - 300)$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{23} = 2300,90 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{23} = 2300,90 \text{ J}}$$

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{e23} + \Delta S_{p23} \Rightarrow \text{Trans réversible} \Rightarrow \Delta S_{p23} = 0 \Rightarrow \Delta S_{23} = \Delta S_{e23} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Trans adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{23} = \Delta S_{e23} = 0$$

$$3 \rightarrow 4 : T = \text{ste}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{34} = 0 \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Joule)} \Rightarrow \Delta U_{34} = Q_{34} + W_{34} \Rightarrow \boxed{Q_{34} = -W_{34}}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times v = n \times R \times T_3 \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_3}{v}$$

$$W_{34} = - \int \frac{n \times R \times T_3}{v} dv \Rightarrow W_{34} = -n \times R \times T_1 \int_{v_3}^{v_4} \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow W_{34} = -n \times R \times T_3 \times [\text{Ln}(v)]_{v_3}^{v_4} \Rightarrow W_{12} = -n \times R \times T_3 \times (\text{Ln}V_4 - \text{Ln}V_3)$$

$$\Rightarrow W_{34} = n \times R \times T_3 \times (\text{Ln}V_3 - \text{Ln}V_4) \Rightarrow W_{34} = -n \times R \times T_3 \times \text{Ln}\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$3 \rightarrow 4 : T = \text{ste} : PV = \text{ste} \Rightarrow P_3V_3 = P_4V_4 \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{P_4}{P_3}$$

$$\Rightarrow W_{34} = n \times R \times T_3 \times \text{Ln}\left(\frac{P_4}{P_3}\right)$$

$$\Rightarrow W_{34} = 1 \times 8,32 \times 410,62 \times \text{Ln}\left(\frac{3}{9}\right) \Rightarrow W_{34} = -3753,25 \text{ J}$$

$$\Rightarrow Q_{34} = -W_{34} \Rightarrow Q_{34} = 3753,25 \text{ J}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{34} = 0 \text{ (2}^{\text{ème}} \text{ loi de Joule)}$$

$$W_{34} = - \int \frac{n \times R \times T}{v} dv \Rightarrow Q_{34} = \int \frac{n \times R \times T}{v} dv$$

$$\Delta S_{34} = \int \frac{n \times R \times T}{T} \frac{dv}{v} \Rightarrow \Delta S_{34} = n \times R \times \int_{v_3}^{v_4} \frac{dv}{v}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{34} = n \times R \times [\text{Ln}(v)]_{v_3}^{v_4} \Rightarrow \Delta S_{34} = n \times R \times (\text{Ln}V_4 - \text{Ln}v_3)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{34} = n \times R \times \text{Ln}\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \Rightarrow \Delta S_{34} = 1 \times 8,32 \times \text{Ln}\left(\frac{11,22 \times 10^{-3}}{3,74 \times 10^{-3}}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{34} = 9,14 \text{ J}$$

$$4 \rightarrow 1 : \text{Tran adiabatique} \Rightarrow Q_{41} = 0 \Rightarrow \Delta U_{41} = W_{41}$$

$$W_{41} = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_1 - T_4) \Rightarrow W_{41} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \times (300 - 410,62)$$

$$\Rightarrow W_{41} = -2300,90 \text{ J} \Rightarrow \Delta U_{41} = -2300,90 \text{ J}$$

$$\Delta S_{41} = \Delta S_{e41} + \Delta S_{p41} \Rightarrow \text{Trans réversible} \Rightarrow \Delta S_{p41} = 0 \Rightarrow \Delta S_{41} = \Delta S_{e41} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Transformation adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{41} = \Delta S_{e41} = 0$$

Rendement

$$\Delta U_T = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} + \Delta U_{41} \Rightarrow \Delta U_T = 0$$

$$W_T = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \Rightarrow W_T = W_{12} + W_{34}$$

$$Q_T = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} \Rightarrow Q_T = Q_{12} + Q_{34}$$

$$\Rightarrow Q_T = W_T \Rightarrow W_T = -Q_{12} + Q_{34}$$

Q_{12} : chaleur fournie à la source froide $T_1 = 300^\circ \text{ K}$

Q_{34} : chaleur reçue par la source chaude de $T_3 = 410,62^\circ \text{K}$

$$\Delta S_T = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} \Rightarrow \Delta S_T = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} \Rightarrow \Delta S_T = -\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3}$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = 0 \Rightarrow -\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_1} = \frac{Q_{34}}{T_3} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{Q_{34}} = \frac{T_1}{T_3}$$

$$\eta = \frac{\text{travail produit (cédé)}}{\text{chaleur reçue par la source chaude}} \Rightarrow \eta = \frac{W_T}{Q_{34}} \Rightarrow \eta = \frac{-Q_{12} + Q_{34}}{Q_{34}}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_{12}}{Q_{34}} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_3}} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{300}{410,62} \Rightarrow \eta = 0,27$$

Seulement 27 % de la chaleur est convertie en travail. Le reste est rejeté vers le réservoir froid.

V.7.3 Conséquence du théorème de Carnot

Le rendement du cycle de Carnot est indépendant de la substance constituant le système.

Le calcul est basé uniquement sur le fait que le cycle est constitué de 2 isothermes et 2 adiabatiques.

$\Rightarrow \eta$ ne peut être augmenté en changeant la substance de travail.

Carnot a montré également qu'aucune machine thermique, opérant de façon cyclique entre deux réservoirs de température, n'a un rendement supérieur à celui du cycle de Carnot.

Les moteurs réels ont des rendements inférieurs à ceux des cycles de Carnot à cause des frottements et des turbulences.

Pour augmenter le rendement des machines thermiques il faut rendre le rapport $\frac{T_3}{T_1}$ aussi grand que possible.

V.7.4 Cycle Diesel

a/ admission du mélange

1-2 : Compression adiabatique du mélange

2-3 : Combustion isobare,

3-4 : Détente adiabatique

4-1 : Détente isochore des gaz brûlés dans le cylindre, ou la pression chute instantanément à la pression atmosphérique, la température chute aussi.

1-0 : Echappement isobare des gaz brûlés et retour au point de départ 0 ((Fig III.4).

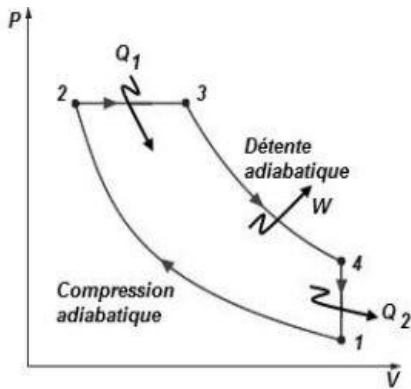


Fig III.4 Cycle de Diesel

V.7.5 Exercice : Application au cycle de Diesel

On considère un gaz monoatomique, supposé parfait, subissant une série de transformations le faisant passer par les états 1, 2, 3, 4 et 1. On suppose toutes les transformations réversibles. Chaque état est décrit par les valeurs P_i , V_i et T_i de sa pression, son volume et sa température. Ce cycle est donc décrit en 4 temps :

- transformation 1-2 : compression adiabatique de la pression P_1 à la pression P_2 ;
- transformation 2-3 : échauffement isobare amenant le gaz du volume V_2 au volume V_3 ;
- transformation 3-4 : détente adiabatique du volume V_3 au volume V_4 ;
- transformation 4-1 : refroidissement isochore de la pression P_4 à la pression P_1 .

1. Tracez le cycle effectué par ce moteur sur un diagramme de Clapeyron.
2. Calculez les variations des travaux, des quantités de chaleur, des énergies internes ainsi que l'entropie du système au cours de chacune de ces transformations du cycle moteur.
3. Calculer le rendement de ce cycle.

On donne : $P_1 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 570 \text{ K}$, $T_3 = 1140 \text{ K}$ et $T_4 = 950 \text{ K}$.

1 Diagramme $P = f(V)$

$$\text{Gaz parfait} \Rightarrow P_1 \times V_1 = n \times R \times T_1 \Rightarrow V_1 = \frac{n \times R \times T_1}{P_1} \Rightarrow V_1 = \frac{1 \times 8,32 \times (300)}{1 \times 1,013 \times 10^5} = \frac{2496}{1,013 \times 10^5} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow V_1 = 2,46 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

1 → 2 : Trans adiabatique

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{ste} \Rightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

$$\Rightarrow P_2 = 1 \left(\frac{300}{570} \right)^{\frac{1,66}{1-1,66}} \Rightarrow P_2 = 5,03 \text{ atm}$$

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow V_2 = 2,46 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{5,03} \right)^{\frac{1}{1,66}}$$

$$\Rightarrow V_2 = 9,30 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

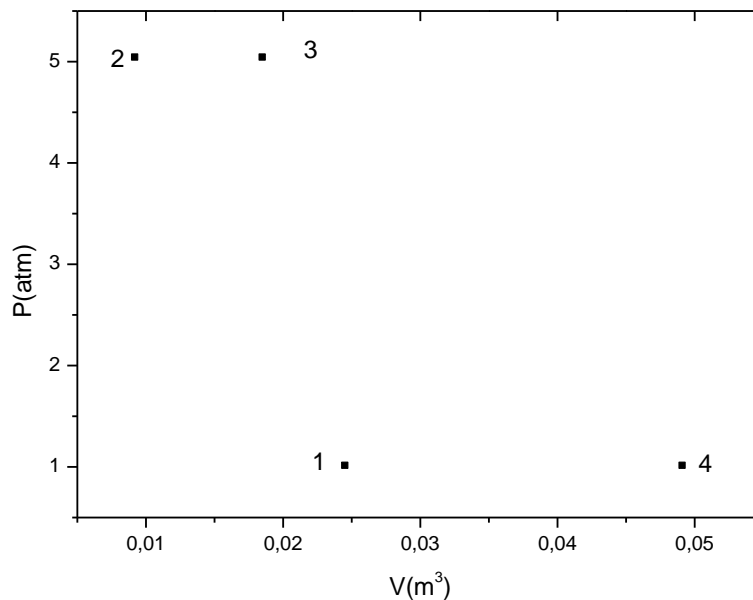
$$2 \rightarrow 3 : P = \text{cte} \Rightarrow \frac{T}{V} = \text{cte} \Rightarrow \frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3} \Rightarrow V_3 = V_2 \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow V_3 = 9,30 \cdot 10^{-3} \frac{1140}{570}$$

$$\Rightarrow V_3 = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

3 → 4 : Trans adiabatique

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \Rightarrow V_4 = V_3 \left(\frac{P_3}{P_4} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow V_4 = 1,86 \cdot 10^{-2} \left(\frac{5,03}{1} \right)^{\frac{1}{1,66}}$$

$$\Rightarrow V_4 = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$



2-Variation des paramètres thermodynamiques

$$1 \rightarrow 2 : \text{Trans adiabatique} \Rightarrow Q_{12} = 0 \Rightarrow \Delta U_{12} = W_{12}$$

$$W_{12} = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_2 - T_1) \Rightarrow W_{12} = \frac{1 \times 8,32}{1,66 - 1} \times (570 - 300)$$

$$\Rightarrow W_{12} = 3403,64 \text{ J} \Rightarrow \Delta U_{12} = 3403,64 \text{ J}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{e12} + \Delta S_{p12} \Rightarrow \text{Trans réversible} \Rightarrow \Delta S_{p12} = 0 \Rightarrow \Delta S_{12} = \Delta S_{e12} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Trans adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{12} = \Delta S_{e12} = 0$$

$$2 \rightarrow 3 : \text{Tran isobare: } W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} = P_2 \Rightarrow W_{23} = -P_2 \int_{V_2}^{V_3} dV$$

$$\Rightarrow W_{23} = -P_2 [V]_{V_2}^{V_3} \Rightarrow W_{23} = -P_2 (V_3 - V_2) \Rightarrow \boxed{W_{23} = P_2 (V_2 - V_3)}$$

$$\Rightarrow W_{23} = 5,03 \quad \underline{1,013 \cdot 10^5} \quad (9,30 \cdot 10^{-3} - 1,86 \cdot 10^{-2})$$

1 atm → 1,013 10⁵ Pa

$$\Rightarrow \boxed{W_{23} = -489,16 \text{ J}}$$

$$Q_{23} = \int n C_p dT \Rightarrow Q_{23} = n C_p \int_{T_2}^{T_3} dT \Rightarrow Q_{23} = n C_p [T]_{T_2}^{T_3} \Rightarrow Q_{23} = n C_p (T_3 - T_2)$$

$$C_p - C_v = R \text{ et } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{C_p}{\gamma} \Rightarrow C_p - \frac{C_p}{\gamma} = R \Rightarrow C_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R \Rightarrow \boxed{C_p = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1}}$$

$$\boxed{Q_{23} = n \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)} \Rightarrow Q_{23} = 1 \frac{1,66 \times 8,32}{1,66 - 1} (1140 - 570)$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{23} = 18072,51 \text{ J}}$$

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{e23} + \Delta S_{p23} \Rightarrow \text{Trans réversible} \Rightarrow \Delta S_{p23} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{23} = \Delta S_{e23} \Rightarrow \Delta S_{23} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q_{23}}{T} \Rightarrow \Delta S_{23} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{n C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{23} = n C_p \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{23} = n C_p \ln(T)_{T_2}^{T_3} \Rightarrow \Delta S_{23} = n C_p (\ln T_3 - \ln T_2) \Rightarrow \Delta S_{23} = n C_p \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{23} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_3}{T_2}} \Rightarrow \Delta S_{23} = \frac{1 \times 1,66 \times 8,32}{1,66 - 1} \ln \frac{1140}{570}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{23} = 14,51 \text{ J}}$$

$$3 \rightarrow 4 : \text{Tran adiabatique} \Rightarrow \boxed{Q_{34} = 0} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{34} = W_{34}}$$

$$\boxed{W_{34} = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_4 - T_3)} \Rightarrow W_{34} = \frac{1 \times 8,32}{1,66 - 1} \times (950 - 1140)$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{34} = -2395,15 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{34} = -2395,15 \text{ J}}$$

$$\Delta S_{34} = \Delta S_{e34} + \Delta S_{p34} \Rightarrow \text{Trans réversible} \Rightarrow \Delta S_{p34} = 0 \Rightarrow \Delta S_{34} = \Delta S_{e34} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Trans adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{34} = \Delta S_{e34} = 0$$

$$4 \rightarrow 1 : \text{Tran isochore: } V = \text{ste} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{41} = 0$$

$$Q_{41} = \int n C_v dT \Rightarrow Q_{41} = n C_v \int_{T_4}^{T_1} dT \Rightarrow Q_{41} = n C_v [T]_{T_4}^{T_1} \Rightarrow Q_{41} = n C_v (T_1 - T_4)$$

$$Q_{41} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_4) \Rightarrow Q_{41} = 1 \frac{8,32}{1,66 - 1} (300 - 950)$$

$$\Rightarrow Q_{41} = -8193,94 \text{ J}$$

$$\Delta S_{41} = \Delta S_{e41} + \Delta S_{p41} \Rightarrow \text{Trans réversible} \Rightarrow \Delta S_{p41} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{41} = \Delta S_{e41} \Rightarrow \Delta S_{41} = \int_{T_4}^{T_1} \frac{\delta Q_{41}}{T} \Rightarrow \Delta S_{41} = \int_{T_4}^{T_1} \frac{n C_V dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{41} = n C_V \int_{T_4}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{41} = n C_V \ln(T) \Big|_{T_4}^{T_1} \Rightarrow \Delta S_{41} = n C_V (\ln T_1 - \ln T_4) \Rightarrow \Delta S_{41} = n C_V \ln \frac{T_1}{T_4}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{41} = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_4} \Rightarrow \Delta S_{41} = \frac{1 \times 8,32}{1,66 - 1} \ln \frac{300}{950}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{41} = -14,53 \text{ J}$$

$$\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} \Rightarrow \Delta U_{cycle} = 0 \Rightarrow W_{cycle} = - Q_{cycle}$$

$$\Rightarrow Q_{cycle} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41}$$

$$\text{rendement} = \frac{|W_{cycle}|}{Q_c}$$

$$W_{cycle} : \text{travail échangé au cycle} \Rightarrow Q_{cycle} = Q_{12} + 18072,51 + Q_{34} + (-8193,94)$$

$$\Rightarrow Q_{cycle} = 9878,57 \text{ J}$$

$$Q_c : \text{chaleur échangée avec les sources chaudes} \Rightarrow Q_{cycle} = 18072,51 \text{ J}$$

$$r = \frac{9878,57}{18072,51} \Rightarrow r = 0,556 \Rightarrow r = 55,6 \%$$

V.7.6 Cycle de Beau de Rochas (ou Otto, moteur à essence)

Le **cycle de Beau de Rochas** ou **cycle à quatre temps** est un cycle thermodynamique théorique. Son principal intérêt pratique réside dans le fait que les moteurs à explosion à allumage commandé, généralement des moteurs à essence tel ceux utilisés dans les automobiles, ont un cycle thermodynamique pratique qui peut être représenté de manière approchée par le **cycle de Beau de Rochas**. Son principe a été défini par Beau de Rochas en 1862 puis mis en œuvre avec succès par Étienne Lenoir (1883).

Ce cycle est caractérisé par quatre temps ou mouvements linéaires du piston :

1. Admission (1-2) : compression adiabatique du mélange air-carburant. Le rapport V_1/V_2 est entre 4 et 10.
2. Compression (2-3) : combustion isochore
3. Détente (3-4) : adiabatique
4. Échappement (4-1) : refroidissement isochore

V.7.7 3^{ème} principe et entropie absolue

V.7.7.1 Enoncé du troisième principe

A la température du zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle.

Toutes les transformations au cours desquelles des particules se dispersent d'avantage, font augmenter le désordre et donc l'entropie. Cette notion de désordre correspond à l'idée d'une perte d'information sur l'état microscopique (position et énergie des particules).

V.7.7.2 Entropie absolue molaire standard

Le 3^{ème} principe permet de calculer l'entropie absolue de tout corps pur.



$$\Delta S = S_T - S_0 \Rightarrow \Delta S = \int_0^{T_f} \frac{C_{P_s} dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_{P_l} dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{P_g} dT}{T}$$

S_0 : entropie absolue à 0K ($S_0 = 0$, 3^{ème} principe)

S_T : entropie absolue à T.

D'où :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_{P_s} dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_{P_l} dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{P_g} dT}{T}$$

S_T peut être facilement calculé si on connaît les C_P et les enthalpies de changement d'état. Les entropies absolues standards S° (à $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$) sont données dans des tables.

Exemple

Pour l'eau $S^\circ_{\text{liquide}} = 16,73 \text{ cal/mol K}$ et $S^\circ_{\text{solide}} = 45,1 \text{ cal/mol K}$

V.7.7.3 Calcul d'entropie

a-Entropie absolue sans réaction chimique

Exemple

Pour $\text{CO}_2(\text{g})$, calculer S°_{900} . On donne $C_p = 8,8 \text{ cal/mol K}$ et $S^\circ_{298} = 51,1 \text{ cal/K}$

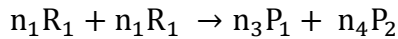
$$dS = n \frac{C_p dT}{T} \text{ à } P = \text{ste} \Rightarrow \boxed{\Delta S = n c_p \text{Ln} \frac{T_2}{T_1}} \Rightarrow \Delta S = 1 \times 8,8 \times \text{Ln} \frac{900}{298}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = 9,7 \text{ cal /K}}$$

$$\Delta S = S^\circ_{900} - S^\circ_{298} \Rightarrow S^\circ_{900} = \Delta S + S^\circ_{298} \Rightarrow S^\circ_{900} = 9,7 + 51,1 \Rightarrow \boxed{S^\circ_{900} = 60,8 \text{ cal/K}}$$

b-Entropie absolue avec réaction chimique

Soit la réaction suivante :



$$\Delta S_T^\circ = (n_3 S_T^\circ(P_1) + n_4 S_T^\circ(P_2)) - (n_1 S_T^\circ(R_1) + n_2 S_T^\circ(R_2))$$

n_1, n_2, n_3 et n_4 coefficient stœchiométrique

R_1 et R_2 sont les réactifs

P_1 et P_2 sont les produits

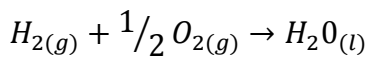
En général

$$\Delta S_T^\circ = \left(\sum n_{i,P} S_T^\circ(\text{produits}) \right) - \left(\sum n_{i,R} S_T^\circ(\text{réactifs}) \right)$$

La loi de Hess peut être appliquée.

Exemple

Calculer l'entropie standard de la réaction suivante (formation de l'eau) à 298°K



On donne :

$$S_{298}^\circ(H_2O) = 45,1 \text{ cal / } ^\circ K$$

$$S_{298}^\circ(H_2) = 31,2 \text{ cal / K}$$

$$S_{298}^\circ(O_2) = 49 \text{ cal / K}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = (S_{298}^\circ(H_2O)) - (S_{298}^\circ(H_2) + 1/2 (S_{298}^\circ(O_2)))$$

$$\Rightarrow \Delta S_{298}^\circ = (45,1) - (31,2 + 1/2 (49)) \Rightarrow \Delta S_{298}^\circ = -10,6 \text{ cal/}^\circ K$$

V.7.7.4 Variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T

Loi de Kirchhoff relative à l'entropie

$$\Delta S_{r,T_2}^\circ = \Delta S_{r,T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ \frac{dT}{T}$$

V.8 Enthalpie libre : G et énergie libre : F

Définition :

Nous avons vu que si le système est isolé les critères thermodynamiques sont :

$\Delta S_p = 0$ pour les transformations réversibles

$\Delta S_p > 0$ pour les transformations irréversibles

Or en chimie les transformations (réactions chimiques) ont lieu dans des systèmes fermés (échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur), dans ces conditions, quelles sont les critères thermodynamiques pour prévoir si la transformation est possible ou non ? Et si elle est possible, dans quel sens le sera-t-elle?

Les réactions chimiques se font généralement de deux manières ; à pression et à température constantes ou à volume et à température constants.

a) A pression et à température constantes

Le deuxième principe permet d'écrire :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta H - T\Delta S = 0 \dots\dots\dots \text{Pour les transformations réversibles}$$

$$\Delta S > \frac{Q_{irrev}}{T} \} \text{ Pour les transformations irréversibles}$$

$$\Delta S > \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0$$

on rappelle que $Q_p = \Delta H$ loi de Hess.

On définit ainsi une nouvelle fonction dynamique notée G appelée enthalpie libre par:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS \text{ à } (T, P) \text{ constante}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

D'où $\Delta G = 0$ sila transformation est réversible

$\Delta G < 0$ sila transformation est irréversible

On rappelle que $Q_p = \Delta H$ loi de Hess.

b A volume et à température constants

D'après la loi de HESS $Q_v = \Delta U$; les relations précédentes deviennent :

$$\Delta U - T\Delta S = 0 \text{ si la transformation est réversible}$$

$$\Delta U - T\Delta S < 0 \text{ si la transformation est irréversible}$$

On définit également une autre fonction thermodynamique F appelée énergie libre par:

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad dF = dU - TdS \text{ à } (V, T) \text{ constants}$$

Pour les transformations macroscopiques :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta s$$

Si on envisage de faire la réaction à volume et à température constants, les critères thermodynamiques sont :

$\Delta F = 0$ si la transformation est réversible

$\Delta F < 0$ si la transformation est irréversible

En conclusion :

D'après la loi de HESS $Q_v = \Delta U$; les relations précédentes deviennent :

$\Delta U - T\Delta S = 0$ si la transformation est réversible $\Delta U - T\Delta S < 0$ si la transformation est irréversible

On définit également une autre fonction thermodynamique F appelée énergie libre par:

$F = U - TS$ et

$$dF = dU - Tds \text{ à } (V, T) \text{ constants}$$

Pour les transformations macroscopiques :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta s$$

Pour prévoir le sens d'évolution d'un système (ou d'une réaction chimique), il suffit d'examiner son ΔG si on opère à (T, P) constantes, ou son ΔF si on opère à (T, V) constants, c'est ainsi que :

$\Delta G = 0$ ou $\Delta F = 0$ la transformation est réversible

$\Delta G < 0$ ou $\Delta F < 0$ la transformation est irréversible

Remarque :

Le signe de ΔG est tributaire de celui de ΔH et de ΔS on peut avoir les cas suivants :

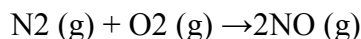
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Signe de ΔH	Signe de ΔS	Signe de ΔG	Conclusion
-	+	-	Réaction spontanée
+	-	+	Réaction impossible
-	-	?	Réaction spontanée à basse température
+	+	?	Réaction spontanée à haute température

V.9 Exercices d'applications

Exercice 1

1. Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante :

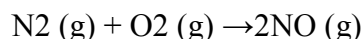


Sachant que : $s^\circ_{298} (NO, g) = 50,34 \text{ u.e}$; $s^\circ_{298} (N_2, g) = 45,77 \text{ u.e}$.

$s^\circ_{298} (O_2, g) = 49,00 \text{ u.e}$; $\Delta h_{f^\circ, 298} (NO, g) = 21,6 \text{ kcal.mol}$ (Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Solution

1. Enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{r,298}$ de la réaction :



$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 2 \Delta h^\circ_{f,298}(\text{NO},\text{g}) = 2 \cdot (21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 2 s^\circ_{298}(\text{NO},\text{g}) - s^\circ_{298}(\text{N}_2, \text{g}) - s^\circ_{298}(\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 2 \cdot (50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ u.e.}$$

$\Delta G^\circ_{r,298} = 43,2 - (298 \cdot 5,91 \cdot 10^{-3}) = 41,439 \text{ kcal}$ $\Delta G^\circ_{r,298} = 41,439 \text{ kcal}$ $\Delta G^\circ_{r,298}$ est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de NO (g))

Exercice 2

Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se décompose selon la réaction:



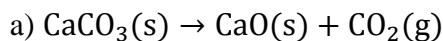
a) Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards?

b) A partir de quelle température devient-elle possible ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

On donne: les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires absolues à l'état standard :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta h_{f,298}(\text{kJ/mol})$	-1210,11	-393,14	-634,11
$S_{f,298}(\text{J/K.mol})$	92,80	213,60	39,71

Solution



Pour savoir si la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions standards, il faut calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta G_{r,298}^\circ$:

La décomposition CaCO_3 est impossible car l'enthalpie libre standard de la réaction est positive.

$\Delta G_{r,298}^\circ > 0$ à 25°C et sous une atmosphère.

b) Pour que la décomposition de CaCO_3 devienne possible, il faut

$$\begin{aligned} \text{que : } \Delta G &\leq 0 \\ \Rightarrow \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} &= 0 \\ \text{D'où } T &= \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} \end{aligned}$$

On trouve $T = 1139,24\text{K} = 866,24^\circ\text{C}$

\Rightarrow A pression atmosphérique, le composé CaCO_3 se décompose à partir de $866,24^\circ\text{C}$

A noter qu'on a supposé que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H^\circ T \text{ et } \Delta S_{298}^\circ = \Delta S^\circ r$$

Exercice 3

Les deux formes allotropiques de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ sont : la calcite et l'aragonite.

Dans les conditions standards, les entropies molaires absolues de la calcite et de l'aragonite sont respectivement : $92,80\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $88,62\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Leurs enthalpies molaires standards de formation sont respectivement:

$-1205,72\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $-1205,90\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La transition de la calcite à l'aragonite se fait avec diminution de volume de $2,75\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1- Déterminer l'accroissement d'enthalpie libre pour la transition calcite \rightarrow aragonite à 25°C sous une atmosphère.
- 2- Laquelle des deux formes est la plus stable dans ces conditions?
- 3- De combien faut-il accroître la pression, la température restant constante, pour que l'autre forme devienne stable?

Solution :

- 1- $\text{CaCO}_3(\text{s})$ calcite \Leftrightarrow $\text{CaCO}_3(\text{s})$ aragonite
 Calculons l'enthalpie libre standard de la transformation ΔG_{298}° dans le sens 1 :
 calcite \rightarrow aragonite

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \Delta h^\circ_{\text{f}, 298}(\text{aragonite}) - \Delta h^\circ(\text{calcite})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -0,180 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = s_{298}^\circ(\text{aragonite}) - s_{298}^\circ(\text{calcite})$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -4,18 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{298}^\circ = -180 - 298(-4,18) = 1065,64 \text{ J}$$
- 2- $\Delta G_{298}^\circ > 0$ dans le sens 1 donc l'équilibre se déplace dans le sens 2 (sens de la transformation aragonite \rightarrow calcite). C'est la calcite qui est stable à 25°C sous une atmosphère.
- 3- Pour que l'autre forme soit stable, il faudrait que ΔG_{298} soit inférieur ou égale à 0. Pour cela nous devons faire varier la pression en gardant la température constante.

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + d(PV) \rightarrow dG = dU + d(PV) - TdS - SdT$$

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ et } d(PV) = PdV + VdP$$

$$\rightarrow dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\delta W = -PdV \text{ et } \delta Q = TdS$$

$$\rightarrow dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\rightarrow dG = VdP - SdT$$

$$T = \text{constante} \Rightarrow dG = VdP$$

$$d(\Delta G) = (\Delta V)dp \leq 0$$

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V \cdot \Delta P \rightarrow \Delta P = -\Delta G_1 / \Delta V \text{ car } \Delta G_2 = 0$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pascal.}$$

$$\text{Joule} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{m}^3$$

$$\Delta V = v_{\text{ar}} - v_{\text{cal}} = -2,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Références Bibliographiques

- [1] M. Bailly, Thermodynamique Technique, Editions Bordas, Montréal, 1971.
- [2]Olivier Perrot, Cours de Thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque Département Génie Thermique et énergie, 2011.
- [3]Jean-Noël Foussard et Edmond Julien, Thermodynamique, bases et applications, édition Dunod, Paris 2005.
- [4]P.Amiot, Thermodynamique, département de physique, de génie physique et d'optique, Université de Laval, Quebec, Canada,2006
- [5]Alain Gruger, Thermodynamique et équilibres chimiques ; Cours et exercices corrigés, édition Dunod, 2004.
- [6]Jean-Philippe Ansermet, Sylvain Brechet, Thermodynamique et traité de physique, Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 2020.
- [7]Olivier Cleynen, Thermodynamique de l'ingénieur, Framabook, 2019.