



République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN -Mohamed BOUDIAF

Faculté de Chimie

Département de Génie des Matériaux

Polycopié de Cours

Thermodynamique

REALISE par:

Dr. BOUKRAA YAMINA

MAITRE DE CONFERENCES A, à L'USTO MB

Année universitaire: 2022/2023

Avant-propos

Le présent polycopié de cours est destiné avant tout aux étudiants en sciences techniques (ST), sciences de la matière (SM), Hydraulique... (1^{re} année LMD ST et SM). Il s'adresse aussi aux étudiants qui reçoivent un enseignement général de chimie de différentes spécialités confondues.

Le contenu de ce polycopié résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur la thermodynamique qui fait une partie essentielle de la chimie générale.

Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de la thermodynamique. Ce polycopié comprend sept chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur la thermodynamique, rappel de définitions mathématiques, différentielle d'une fonction d'état, définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur, description d'un système thermodynamique, transformations de l'état d'un système, équation d'état des gaz parfaits, rappel des lois des gaz parfaits.

Le deuxième chapitre traite la notion de température : Le principe zéro de la thermodynamique, notion de chaleur ou de quantité de chaleur, expression générale de la quantité de chaleur, différentes expressions de la chaleur pour les systèmes, les différents types de capacité calorifique thermique, Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations. Ainsi que l'étude de la Calorimétrie : principe de la calorimétrie, la valeur ou la masse en eau du calorimètre, calcul de la température d'équilibre, chaleurs latentes de changement d'état physique, le travail, expression générale du travail des forces de pression, travail réversible, travail irréversible, et application de calcul du travail pour les différentes transformations.

Le troisième chapitre nous permettra d'utiliser et illustrer des notions introduites au chapitre précédent, en particulier, la quantité de chaleur et le travail, de nous préparer à l'étude du premier principe de la thermodynamique, équivalence entre chaleur et travail, énoncé du premier principe, expression générale du premier principe, définition de l'énergie interne, calcul de la variation de l'énergie interne, premier loi de Joule; la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait, deuxième loi de Joule; la variation de l'enthalpie des gaz parfaits.

Le quatrième chapitre fait appel aux applications du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie et principalement à la notion de la chaleurs de réaction, et de l'état standard, l'enthalpie standard de formation, l'enthalpie standard d'une réaction chimique : Loi de Hess, enthalpie de liaison et la variation des chaleurs de réactions en fonction de la température : Loi de Kirchoff.

Le cinquième chapitre décrit de façon, simple et claire le deuxième principe de la thermodynamique. Tout d'abord avec une introduction bref de la notion de l'irréversibilité et évolution des phénomènes naturels l'énoncé du second principe de la thermodynamique, notion d'entropie et l'introduction de la fonction entropie S d'un système, expression générale du second principe de la thermodynamique, création d'entropie due aux transformations irréversibles, bilan entropique et critères d'évolution d'un système isolé. Dans ce chapitre nous allons étudier les machines thermiques par les applications du cycle de Carnot: moteurs thermiques; machines frigorifiques, Le rendement thermique d'une machine et puis aux applications à quelques cycles moteurs : cycle de Joule (ou cycle de Brayton) cycle d'Otto (ou cycle de Beau de Rochas) cycle Diesel cycle de Stirling. Il s'agit d'une application du cours sur le premier et second principe de la thermodynamique.

Le sixième chapitre est réservé à l'étude du troisième principe de la thermodynamique et entropie absolue, il aborde l'entropie absolue molaire standard d'un corps pur, la variation d'entropie d'une réaction chimique, la variation d'entropie d'une réaction chimique avec la température et l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique, enthalpie libre standard, enthalpie libre d'une réaction à température quelconque et nous allons essayer de tirer les conclusions sur l'évolution du système.

Le septième chapitre est destiné aux équilibres chimiques qui ont pour objectifs: Exprimer une constante d'équilibre chimique. Déterminer la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre. Prévoir les déplacements d'équilibre chimiques. Nous allons développer une expression de la constante d'équilibre applicable à toute réaction d'équilibre et examiner comment nous pouvons également prédire la direction du changement net étant donné une quantité donnée de réactifs et de produits. La thermodynamique nous permet de prédire si une réaction chimique va se produire ($\Delta G^\circ < 0$). En d'autres termes de prédire si les réactifs (état initial) vont se transformer spontanément en produits (état final). Prévoir la composition d'un mélange réactionnel. Relier cet état d'équilibre aux lois thermodynamiques. En étudiant les variations d'enthalpie libres ΔG en fonction du mélange réactionnel. L'enthalpie libre totale va varier au cours de la réaction chimique en fonction de la quantité de matière des réactifs et

produits : Critère de spontanéité: $\Delta G < 0$. Réponse des équilibres aux conditions expérimentales. Principe de Le Chatelier. Effet de l'ajout d'un constituant. Effet de la température. Loi de Van't Hoff. Effet de la pression. Connaître la règle de la variance. Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation. Chaque nouvelle notion est illustrée par un exercice d'application résolu complète le cours.

Les notions de chaque chapitre sont illustrées par des exemples résolus complètent le cours.

Ce photocopié de cours représente une synthèse d'expérience en tant qu'enseignante de cours de la thermodynamique que j'ai assuré au sein de plusieurs départements à l'université de l'USTO (Technologie, ST, SM).

Dr. BOUKRAA Yamina, MCA, USTO

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	1
TABLE DES MATIÈRES	4
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE	12
I. Introduction	13
I.1 Propriétés fondamentales des fonctions d'état	13
I.2 Rappel de définitions mathématiques.....	13
I.2.1 Définition	13
I.2.2 Formes différentielles.....	14
I.2.3 Différentielle d'une fonction d'état (1 ^{ère} dérivée et 2 ^{ème} dérivée croisée).....	16
I.2.4 Condition mathématique d'une fonction d'état différentielles totales exactes	17
I.3 Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur.....	19
I.3.1 Les constituants ou la composition d'un système	20
I.3.2 Les différents types de systèmes (ouvert, fermé, isolé)	21
I.3.3 Hypothèses fondamentales de la thermodynamique	23
I.4 Description d'un système thermodynamique	23
I.4.1 Etat d'un système thermodynamique	23
I.4.2 Variables (paramètres ou grandeurs) d'état	23
I.4.3 Equation d'état (Fonctions d'état).....	24
I.4.4 Grandeurs extensives et intensives.....	25
I.5 Équation d'état des gaz parfaits.....	26
I.5.1 Notion de gaz parfait	26
I.5.2 Fonction d'état de gaz parfait.....	27
I.6 Équation d'état des gaz réels (Vander Waals, Berthelot).....	27
I.7 Evolution (transformation) et états d'équilibre thermodynamique d'un système	28
I.7.1 Notion d'équilibre	28
I.7.2 Equilibre stable.....	28
I.7.3 Equilibre instable.....	28
I.7.4 Equilibre métastable.....	28
I.8 Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système	29

I.8.1 Etat d'équilibre mécanique.....	29
I.8.2 Etat d'équilibre thermique.....	29
I.8.3 Etat d'équilibre chimique	29
I.9 Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur.....	29
I.9.1 Transferts ou échanges d'énergie (travail)	30
I.9.2 Transferts ou échanges d'énergie chaleur	30
I.9.3 Transferts ou échanges de matière	31
I.10 Transformations de l'état d'un système (opération, évolution).....	31
I.10.1 Transformations d'un gaz parfait	32
I.11 Transformations physiques.....	35
Ou Transformations de changement d'état physique	35
I.11.1 Définition	35
I.12 Transformations chimiques ou réactions chimiques	36
I.13 Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits.....	38
I.13.1 Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$ dans le plan (P, V)	38
I.13.2 Transformation adiabatique.....	39
I.13.3 Diagramme d'Amagat : $PV = f(P)$ dans le plan (PV, P)	41
I.14 Rappel des lois des gaz parfaits.....	43
I.14.1 Loi de Boyle-Mariotte: $PV = \text{constante}$ à Température constante	43
I.14.2 loi de Gay-Lussac.....	43
I.14.3 loi de Charles.....	44
I.14.4 Loi d'Avogadro-Ampère.....	44
I.14.5 loi de Dalton ; les pressions partielles	45
I.15 Etablissement de l'équation d'état des gaz parfait	45
I.15.1 Propriétés énergétiques de gaz parfaits	46
I.15.2 Lois fondamentales des gaz parfaits.....	46
I.15.3 Equation des gaz parfaits.....	47
I.15.4 Mesures expérimentaux sur les coefficients α et β	48
I.15.5 Elaboration de l'équation d'état des gaz parfaits	50
CHAPITRE II : QUANTITE DE CHALEUR ET TRAVAIL	51
II. Notion de température.....	52
II.1 La thermométrie	52

II.1.1	Thermomètre.....	52
II.2	Le principe zéro de la thermodynamique.....	53
II.2.1	Equilibre thermique entre deux systèmes.....	53
II.2.2	Enoncé du principe zéro de la thermodynamique.....	54
II.3	Echelles de température.....	54
II.3.1	Echelle absolue (à point fixe) : Echelle Celsius du gaz parfait.....	54
II.3.2	Echelle Fahrenheit.....	56
II.3.3	Echelle centigrade de température.....	56
II.4	Conception d'un thermomètre à mercure.....	57
II.4.1	Les différents types de Thermomètres.....	59
II.5	Notion de chaleur ou de quantité de chaleur Q.....	60
II.5.1	Relation entre la chaleur et la masse.....	60
II.6	Expression générale de la quantité de chaleur Q.....	61
II.6.1	Signe de la chaleur par convention.....	62
II.7	Différentes expressions de la chaleur pour les systèmes $f(P,V,T)=0$:.....	62
II.8	La capacité calorifique thermique C (J/K ou cal/K).....	62
II.9	Les différents types de capacité calorifique thermique.....	63
II.9.1	Capacité calorifique thermique massique ou Chaleur Massique (J/Kg°K) ...	64
II.9.2	Capacité calorifique thermique molaire ou chaleur molaire (J/Kmol.°K)....	64
II.10	Capacité calorifique thermique ou Chaleur massique pour les gaz parfaits.....	67
II.10.1	Gaz parfaits monoatomiques.....	68
II.10.2	Gaz parfaits diatomiques.....	68
II.10.3	Relation entre c_p et c_v pour un gaz parfait, relation de Mayer.....	69
II.10.4	C_v et C_p pour un mélange de gaz parfaits.....	70
II.11	Capacité calorifique thermique pour les liquides et les solides.....	72
II.11.1	Capacité calorifique thermique pour les solides.....	72
II.11.2	Chaleur massique des liquides.....	74
II.12	Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations.....	74
II.13	Calorimétrie.....	75
II.13.1	Le calorimètre.....	75
II.14	Le travail des forces de pression.....	94
II.14.1	Expression générale du travail des forces de pression.....	94

11.14.2 Travail de la transformation est réversible	97
11.14.3 Travail irréversible $W_{\text{irréversible}}$	98
CHAPITRE III : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE .101	
III.1 Introduction.....	102
III.2 Equivalence entre chaleur et travail (Joul-Mayer).....	102
III.3. Système fermé.....	103
III.3.1 Principe de l'équivalence : mise en évidence	103
III.3.2 Principe de l'équivalence : Enoncé 1 :.....	103
III.3.3 Principe de l'équivalence : Enoncé 2 :.....	103
III.3.4 Principe de l'état initial et de l'état et de l'état final.....	104
III.4 Expression générale du premier principe.....	105
III.5 Définition de l'énergie interne U	105
III.6 Expression différentielle de l'énergie interne	106
III.7 Expression différentielle du premier principe.....	107
III.8 Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU	107
III.8.1 Lois de Joule.....	108
III.9 La fonction enthalpie	115
III.9.1 Notion d'enthalpie	115
III.9.2 Expression différentielle de l'enthalpie	115
III.9.3 Deuxième loi de Joule	116
III.9.4 Relation entre C_p et C_v formule de Mayer.....	117
CHAPITRE IV: THERMOCHIMIE : APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A LA THERMOCHIMIE	120
IV.1 Introduction.....	121
IV.2 Chaleur de réaction Q_R	121
IV.3 Application du premier principe	121
IV.3.1 Réaction à volume constant.....	122
IV.3.2 Réaction à pression constante	122
IV.4 Relation entre ΔU et ΔH	122
IV.5 Etat standard	123
IV.6 Enthalpie standard de formation ΔH_f°	124
IV.7 Enthalpie de dissociation	127

IV.8 Enthalpie de changement d'état physique	127
IV.9 L'enthalpie standard d'une réaction chimique	129
IV.9.1 Loi de Hess	131
IV.9.2 Energie de liaison ou enthalpie de liaison	134
IV.9.3 Loi de Kirchoff	138
IV.9.4 Température de flamme et pression d'explosion	142
IV.9.5 Température d'explosion adiabatique	143
CHAPITRE V : DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	145
V.1 Introduction	146
V.2 Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels	147
V.3 Enoncés du second principe de la thermodynamique	149
V.3.1 Premier énoncé (de Clausius)	149
V.3.2 Deuxième énoncé (de Lord Kelvin)	150
V.4 Machine thermique: Cycle de Carnot	150
V.4.1 Principe de machine de Carnot	151
V.5 Notion d'entropie	156
V.5.1 Transformation non cyclique irréversible	157
V.5.2 Introduction de la fonction entropie S d'un système	158
V.5.3 Expression générale du second principe de la thermodynamique	159
V.5.4 La fonction entropie S dépend de p et de T; $S = f(P, T)$	162
V.5.5 L'entropie des solides et des liquides	164
V.5.6 Entropie d'un gaz parfait	165
V.5.7 Entropie de mélange de gaz parfait.	167
V.5.8 Entropie de changement d'état	171
V.5.9 L'entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles	172
V.5.10 Création d'entropie due aux transformations irréversible	172
V.5.11 Bilan entropique	180
V.5.12 Critères d'évolution d'un système isolé $\Delta S_{Crée} \geq 0$	182
V.6 Machines thermiques	186
V.6.1 Introduction	186
V.6.2 Machines thermo-dynamiques	187
CHAPITRE VI : TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	203

VI.1 Introduction.....	204
VI.2 Enoncé du troisième principe et entropie absolue.....	204
VI.2.1 Conséquences	204
VI.2.2 Entropie en valeurs absolues	205
VI.3 L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur	205
VI.4 L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (T°K).....	205
VI.5 L'entropie absolue molaire standard d'un (solide, liquide, gaz) pur.....	206
VI.6 Calcul de la variation d'entropie standard d'une réaction chimique	209
VI.7 La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T	210
VI.8 Enthalpie libre ou enthalpie de GIBBS	211
VI.8.1 Enthalpie libre lors d'une réaction chimique	211
VI.8.2 Enthalpie libre standard ou enthalpie de GIBBS.....	212
VI.8.3 Enthalpie libre d'une réaction à température quelconque	215
VI.8.4 Critère d'évolution du système.....	216
VI.8.4 Enthalpie libre de réaction à une pression quelconque	219
CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES.....	220
Introduction.....	221
VII.1 Réaction spontanée. Equilibre.....	222
VII.2 Lois d'action de masse et les constantes d'équilibre.....	224
VII.2.1 Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes.....	225
VII.2.2 Coefficient de dissociation ou degré de dissociation	228
VII.2.3 Application de la loi d'action de masse en milieu gazeux	230
VII.3 Lois du déplacement de l'équilibre	234
VII.3.1 Influence de la température sur les constantes d'équilibre: Relation de VANT'HOFF.....	235
VII.3.2 Influence de la pression totale sur les constantes d'équilibre	237
VII.3.3 Influence de la concentration d'un constituant sur les constantes d'équilibre.....	238
VII.4 Diagramme des phases des espèces chimiques pures	239
VII.4.1 Variance d'un système en équilibre	241
VII.4.2 Règles des phases.....	242
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	244
ANNEXES	246

Annexe 1 Poids atomiques de certains éléments	247
Annexe 2 Poids atomiques de certains éléments (suite)	248
Annexe 3 Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et T (°C).....	249
Annexe 4 Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et T (°C).....(suite)	250
Annexe 5 Capacité calorifiques, enthalpie entropie et enthalpie libre standard de formation de quelques corps simples et complexes.....	251
Annexe 6 Capacité calorifiques, enthalpie entropie t enthalpie libre standard de formation de quelques corps simples et complexes (suite)	252
Annexe 7 Propriétés de quelques corps à l'état solide liquide à 25°C.	253
Annexe 8 Enthalpie de formation et l'entropie absolue de quelques substances à.....	254
25°C, 1atm	254
Annexe 9 Constantes de l'équation de Van der waals pour certains gaz.....	255
Annexe 10 Température et pression critique de certains liquides	255
Annexe 11 Paramètres critiques de certains corps simples et complexes	255
Annexe 12 Rapport entre diverses unités d'énergie	256
Annexe 13 Valeurs numériques de quelques grandeurs en différentes unités.....	256
Annexe 14 Valeurs converties pour certaines unités de mesure.....	257

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

I. Introduction

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des relations entre la mécanique et la chaleur. Elle étudie les lois qui gouvernent les échanges d'énergie et en particulier celles qui intéressent les transformations de l'énergie calorifiques en toutes autre forme d'énergie.

La thermodynamique a de très importantes applications en chimie et permet d'établir des bilans énergétiques lors d'une réaction chimique et permet également de prévoir l'évolution des réactions.

La thermodynamique enseignée dans ce cours est envisagée d'un point de vue macroscopique, ne fait intervenir que les variables macroscopiques, mesurable expérimentalement. Les variables utilisées sont la pression, la température, le volume la composition, ect...

Cette thermodynamique dite classique est indépendante de toute interprétation microscopique des phénomènes, ce qui est du domaine de la thermodynamique statistique.

I.1 Propriétés fondamentales des fonctions d'état

Les fonctions d'état sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leur valeur ne dépend donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi.

Les fonctions d'état ont la propriété d'être des différentielles totales exactes. Ceci se traduit mathématiquement, pour une fonction $f(x, y, z)$ dépendant des variables x, y , et z par la

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

I.2 Rappel de définitions mathématiques

I.2.1 Définition

On appelle *différentielle* d'une fonction de deux variables $F(x, y)$, dérivable dans une partie de l'ensemble des réels, la forme linéaire : $df = f'_x dx + f'_y dy$

En physique, on utilise le fait que dF donne une valeur approchée à l'ordre 1 de la variation dF de F d'autant plus précise que dx et dy sont petits.

I.2.2 Formes différentielles

Soient $A(x, y)$ et $B(x, y)$ deux fonctions de deux variables indépendantes x et y . La quantité :

$$\partial C = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

est une *forme différentielle de degré 1*. A priori, cette expression n'est pas la différentielle d'une fonction puisque A et B ne sont pas nécessairement des dérivées partielles, d'où la notation δC distincte de dC . En thermodynamique, la chaleur élémentaire δQ et le travail élémentaire δW sont des formes différentielles

I.2.2.1 Dérivée premières : d'ordre 1

Soit la fonction $f(x, y, z)$, la dérivée partielle première de f par rapport à ces variables x est notée $\frac{\partial f}{\partial x}$. Pour simplifier, on utilise parfois f'_x .

on écrit :

$$\begin{aligned} f(x, y, z) \xrightarrow{f'_x} f'_x &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{z, y = \text{constante}} = \frac{\partial f}{\partial x} \\ f(x, y, z) \xrightarrow{f'_y} f'_y &= \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z, x = \text{constante}} = \frac{\partial f}{\partial y} \Rightarrow df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \\ f(x, y, z) \xrightarrow{f'_z} f'_z &= \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y = \text{constante}} = \frac{\partial f}{\partial z} \end{aligned}$$

Exemple : Calculer les dérivées partielles de la fonction suivante :

$$f(x, y, z) = 2(xy + yz + xz)$$

$$f(x, y, z) \xrightarrow{f'_x} f'_x = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{z, y = \text{constante}} = \frac{\partial f}{\partial x} = 2(y + z)$$

$$(x, y, z) \xrightarrow{f'_y} f'_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z, x = \text{constante}} = \frac{\partial f}{\partial y} = 2(x + z)$$

$$f(x, y, z) \xrightarrow{f'_z} f'_z = \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y = \text{constante}} = \frac{\partial f}{\partial z} = 2(y + x)$$

I.2.2.2 Dérivée partielle : d'ordre 2

Soit la fonction f de trois variables x , y et z , la dérivée partielle seconde (d'ordre 2) de f est écrit :

$f'_x(x, y, z)$ se dérivée en :

$$\begin{aligned} f''_{xx}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \\ f''_{xy}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \\ f''_{xz}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \end{aligned}$$

$f'_y(x, y, z)$ se dérivée en :

$$\begin{aligned} f''_{yy}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \\ f''_{yx}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \\ f''_{yz}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \end{aligned}$$

$f'_z(x, y, z)$ se dérivée en :

$$\begin{aligned} f''_{zx}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \\ f''_{zy}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \\ f''_{zz}(x, y, z) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial z} \end{aligned}$$

Exemple : Calculer les dérivées partielles d'ordre 2 pour le même exemple

$$f(x, y, z) = 2(xy + yz + xz)$$

$$\begin{aligned} f'_x &= \frac{\partial f}{\partial x} = 2(y + z) ; f''_{xx} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0 ; f''_{yx} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2 ; f''_{zx} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = 2 \\ f'_y &= \frac{\partial f}{\partial y} = 2(x + z) ; f''_{xy} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2 ; f''_{yy} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 0 ; f''_{zy} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} = 2 \\ f'_z &= \frac{\partial f}{\partial z} = 2(x + y) ; f''_{xz} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = 2 ; f''_{yz} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = 2 ; f''_{zz} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 0 \end{aligned}$$

I.2.3 Différentielle d'une fonction d'état (1^{ère} dérivée et 2^{ème} dérivée croisée)

Soit f une fonction à plusieurs variables. Pour trois variables, elle est notée $f(x, y, z)$; la différentielle totale de f est

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (1)$$

Les fonctions notées :

$\frac{\partial f}{\partial x}$ $\frac{\partial f}{\partial y}$ et $\frac{\partial f}{\partial z}$ sont les dérivées partielles de f respectivement par rapport à x , y et z .

En mathématique, il est implicite que lorsque que f est dérivée, par exemple, par rapport à x , les autres variables y et z sont constantes. En thermodynamique, ces variables sont écrites de manière indicielle,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \text{ ou } \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \text{ ou } \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{y,x}$$

Soit f une fonction dépendant de deux variables x et y

Si $df = A dx + B dy$

on peut alors écrire que f ne dépend que de x et y et d'après l'équation (1) on a

$$A = \frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \text{ et } B = \frac{\partial f}{\partial y} = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

L'égalité de Schwarz impose que l'ordre des secondes dérivées partielles n'intervient pas, c'est-à-dire

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

ce qui implique que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Soit f une fonction à trois variables telle que

$$f(x, y, z) = cte \Leftrightarrow df = 0$$

I.2.4 Condition mathématique d'une fonction d'état différentielles totales exactes

Pour exprimer l'effet d'une modification de toutes les variables d'une fonction, on utilise la différentielle totale. Soit une fonction $F(x, y)$ de deux variables x et y . La différentielle totale dF s'écrit alors :

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

I.2.4.1 Conditions de Schwarz

Si dF est une différentielle totale exacte, alors on a (*conditions de Schwarz*) :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y dx = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right) = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (2)$$

L'égalité des dérivées croisées donnée par (2) est une condition nécessaire et suffisante pour qu'une expression de la forme $A(x, y) dx + B(x, y) dy$ soit la différentielle (totale exacte) dF d'une fonction F (*théorème de Schwarz*) et est obtenue lorsque les dérivées secondes sont continues.

I.2.4.2 Cas des fonctions de trois variables indépendantes

On généralise ceci à toute fonction de plus de deux variables. Par exemple pour une fonction $F(x, y, z)$, on écrira la différentielle dF sous la forme :

$$dF = A(x, y)dx + B(x, y)dy + C(x, y, z)dz = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

En thermodynamique, on utilisera par exemple comme fonction F l'équation d'état donnant une relation entre les trois variables P , V et T . Cela permettra en utilisant les relations ci-dessus d'écrire des relations entre les dérivées partielles de ces trois paramètres.

Exemple :

Soit la fonction

$$f(x, y) = x^3 + 2xy + 4y^3$$

- 1) Calculer les dérivées partielles premières suivantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y ; \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

en déduire la différentielle de f : df

- 1) Calculer les dérivées partielles secondes normales et croisées :

2)

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y ; \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x ; \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \text{ et } \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

- 3) Montrer que df est une différentielle totale exacte.

Solution :

- 1) On calcule les dérivées premières :

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2x + 8y$$

Maintenant on peut écrire facilement la différentielle df :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = (3x^2 + 2y)dx + (2x + 8y)dy$$

Donc

$$\Rightarrow df = (3x^2 + 2y)dx + (2x + 8y)dy$$

- 2) Ensuite, on calcule les dérivées secondes :

-Premièrement on calcule les dérivées secondes normales :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}(3x^2 + 2y)_y\right]_y = 6x$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}(2x + 8y)_x\right]_x = 8$$

-Deuxièmement on calcule les dérivées secondes croisées :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}(2x + 8y)_y\right]_y = 2$$

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

3) Après on compare les dérivées secondes croisées pour voir si elles sont égales. Si elles sont égales donc le théorème de Schwarz est vérifié. Donc on peut dire que df est une différentielle totale exacte (D.T.E).

Puisque

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

$\Rightarrow df$ est une différentielle totale exacte D.T.E

I.3 Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur

Le système étudié est un ensemble séparé physiquement ou par la pensée du milieu extérieur, appelé le reste de l'univers. Par exemple, on considérera un gaz contenu dans un récipient fermé. Il faudra alors préciser si le récipient fait partie du système ou du milieu extérieur. La séparation entre le système et le milieu extérieur est parfois appelée frontière. Ce système peut a priori échanger avec le milieu extérieur de la matière et/ou de l'énergie. On classe donc les systèmes en plusieurs catégories en fonction des types d'échange qu'ils ont avec le milieu extérieur.

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).

On appelle extérieur tout ce qui n'appartient pas au système. L'ensemble système plus extérieur constitue l'Univers.

I.3.1 Les constituants ou la composition d'un système

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).

I.3.1.1 Milieu extérieur

On appelle extérieur tout ce qui n'appartient pas au système. L'ensemble système plus extérieur constitue l'Univers.

I.3.1.2 L'univers thermodynamique

L'univers thermodynamique (figure I.1) a bien souvent des dimensions très limitées (la portion de l'univers astronomique en interaction avec le système).

I.3.1.3 La frontière

Il faut toujours définir avec précision la nature et la frontière du système. La frontière d'un système peut parfois être fictive sans que cela ne porte à conséquence, l'essentiel étant de bien définir le système.

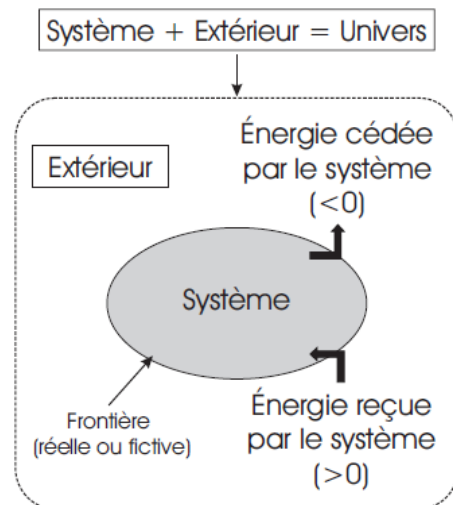
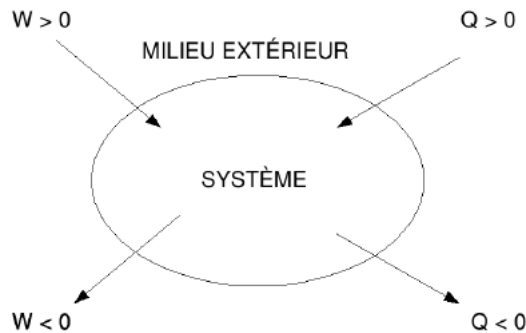


Figure: I.1 Schéma qui illustre la notion de système.

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir.

Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système. Ainsi, on a :

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



Exemple: Pour un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston coulissant, il est judicieux d'adopter comme système la seule masse gazeuse. Dès lors l'extérieur sera constitué par tout le reste (organes liés au piston et piston lui-même, parois du cylindre, atmosphère environnante, etc.). Bien que faisant partie de l'extérieur, les parois du cylindre et le piston constituent la frontière visible de notre système.

I.3.2 Les différents types de systèmes (ouvert, fermé, isolé)

Le système étudié est un ensemble séparé (physiquement ou par la pensée) du milieu extérieur, appelé *reste de l'univers*. Par exemple, on considérera un gaz contenu dans un récipient fermé. Il faudra alors préciser si le récipient fait partie du système ou du milieu extérieur. La séparation entre le système et le milieu extérieur est parfois appelée frontière.

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie.

Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l'extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu'il cède à l'extérieur est compté négativement.

Ce système peut a priori échanger avec le milieu extérieur de la matière et/ou de l'énergie.

Ces considérations permettent de définir les deux types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique.

On classe donc les systèmes en plusieurs catégories en fonction des types d'échange qu'ils ont avec le milieu extérieur :

I.3.2.1 Système ouvert :

Est le système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur.

I.3.2.2 Système fermé:

Est le système qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système fermé qui n'échange pas d'énergie est appelé système isolé. De par sa définition même, l'Univers thermodynamique est isolé.

I.3.2.3 Système isolé :

Est le système qu'il n'échange rien avec l'extérieur (pas de travail, pas de chaleur, pas de matière).

Exemple :

Différents types de systèmes

La matière solide d'une bougie allumée constitue un système ouvert car de la matière solide est consommée et part à l'extérieur.

Un moteur à explosion en fonctionnement constitue un système ouvert car de l'air et du carburant entrent et les gaz brûlés sortent.

Un réveil matin en train de sonner constitue un système fermé car il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur.

L'eau liquide qui bout dans une casserole constitue un système ouvert car de l'eau liquide change d'état et quitte le système.

L'air contenu dans une chambre à air constitue un système fermé si la chambre à air est étanche.

I.3.3 Hypothèses fondamentales de la thermodynamique

- les parois *perméables* permettent des échanges de matière donc d'énergie
- les parois *imperméables* empêchent tout échange de matière, mais permettent des échanges d'énergie
- les parois *semi-imperméables* sont perméables pour certaines matières et imperméables pour les autres. Elles jouent le rôle de filtres
- les parois *rigides* ou *indéformables* empêchent les échanges d'énergie mécanique
- les parois *mobiles* ou *déformables* permettent les échanges d'énergie mécanique
- les parois *adiabatiques* empêchent tout échange de chaleur
- Les parois *diathermes* permettent les échanges de chaleur jusqu'à ce que les températures s'équilibrent de part et d'autre de la paroi

I.4 Description d'un système thermodynamique

I.4.1 Etat d'un système thermodynamique

L'état thermodynamique d'un système est représenté par des grandeurs macroscopiques relatives à l'état microscopique de la matière constituant le système. Toutes les grandeurs macroscopiques, directement mesurable ou non, susceptibles de décrire l'état d'un système sont appelées grandeurs d'état.

Exemple :

le volume (V), la pression (P), la température (T), masse (m)...etc.

I.4.2 Variables (paramètres ou grandeurs) d'état

Variables d'état sont t les grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système. Ou bien l'état d'un système est défini par un nombre minimal de paramètres appelés variables d'état. Exemple : pression, température, volume, fraction molaire, ...etc.

I.4.3 Equation d'état (Fonctions d'état)

On appelle *équation d'état* d'un système une équation qui relie entre elles les différentes variables d'état à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas d'un seul constituant, l'équation d'état sera de la forme $V = f(T, P, m)$, où V , T , P et m représentent respectivement le volume, la température, la pression et la masse du système considéré.

Ces variables d'état ne sont pas toujours indépendantes, certaines d'entre elles peuvent être liées par une relation appelée équation d'état du type : $f(P, V, T, n) = 0$

L'exemple le plus connu est celui du gaz parfait, pour lequel la pression P , le volume V , la température T et le nombre de moles (n) sont liés par la relation: $PV - nRT = 0$ Dans ce cas, il n'y a que deux variables indépendantes : $P = f(V,T)$ ou $V = f(P,T)$ ou $T = f(V,P)$. Il suffit donc, pour définir l'état d'une certaine quantité de gaz parfait, de connaître la valeur de deux des trois variables puisque celle de la troisième en résulte.

Dans le cas d'un système fermé le volume(V) ne varie que sous l'effet de la température (V) et de la pression (P), Dans ce cas, le volume est considéré comme fonction d'état.

$$V = f(P,T)$$

$$PV = RT$$

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

En mathématique elle s'écrit sous forme d'une différentielle totale. Elle est une différentielle totale si les dérivées secondes sont égales.

$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T}\right)_P dT$$

$$d(V(P,T)) = -\frac{RT}{P^2}dP + \frac{R}{P}dT$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = -\frac{R}{P^2}$$
$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = -\frac{R}{P^2}$$

I.4.4 Grandeurs extensives et intensives

Les grandeurs extensive et intensive sont des catégories de grandeurs physiques d'un système physique

I.4.4.1 Variables intensives – Variables intensives

L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique. Ces variables ou grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un système sont liées par une relation appelée *équation d'état du système*. Elles se répartissent en deux catégories :

I.4.4.1.1 Les grandeurs extensives

Sont relatives au système entier et additif lors de la réunion de deux systèmes. Elles sont proportionnelles à la masse du système. Elles sont additives lors de la réunion de deux systèmes de même nature. Exemple : masse, volume, nombre total de particules....

Exemple :

La masse, le volume, la quantité de matière et la quantité de mouvement sont des grandeurs extensives

I.4.4.1.2 Les grandeurs intensives

Définies en un point, sont indépendantes de la quantité de matière dans le système.

Exemple : pression, température, masse volumique....

Exemple:

La masse volumique, la température, la pression et le potentiel chimique sont des grandeurs intensives. Les grandeurs intensives sont très importantes pour définir les équilibres.

Exemple:

1 litre d'eau à 300K + 1 litre d'eau à 300K \rightarrow 2 litres d'eau à 300K

Le volume est une grandeur extensive

La température est une grandeur intensive.

On peut noter que le rapport de deux variables extensives est une variable intensive. On définit ainsi, avec des notations évidentes, la *masse volumique*

$$\rho = \frac{m}{v} \quad , \quad \text{la concentration} \quad C = \frac{n}{v}$$

On peut également remarquer qu'on a :

$$\text{Pression} = \frac{\text{énergie}}{\text{volume}} \quad \text{Température} = \frac{\text{énergie}}{\text{entropie}}$$

$$\text{Remarque : } \textit{intensive} = \frac{\textit{extensive}}{\textit{extensive}}$$

I.5 Équation d'état des gaz parfaits

Il est possible de dégager les propriétés essentielles des systèmes de particules à l'échelle macroscopique en considérant l'état très peu dense de la matière à l'état gazeux, bien qu'il importe de souligner que la thermodynamique a pour objet de décrire toute forme de matière, condensée ou non.

I.5.1 Notion de gaz parfait

Dans un corps à l'état gazeux, les molécules sont en moyenne très éloignées les unes des autres, et de ce fait leur interaction à distance demeure très faible. Il est donc possible de considérer dans un premier temps un système macroscopique que nous définirons comme un gaz parfait.

Définition : Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. On peut, par exemple, les considérer comme très éloignées les unes des autres, c'est -a -dire qu'un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres.

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. On peut, par exemple, les considérer comme très éloignées les unes des autres, c'est -a -dire qu'un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro

I.5.2 Fonction d'état de gaz parfait

Ce sont des relations mathématiques qui lient les variables d'état d'un système thermodynamique. Ces fonctions d'état sont dépend uniquement de l'état initial et final du système et non du chemin suivi. C'est le reste des grandeurs d'état qui dépendent des variables d'état et qui lient les variables

Les quatre paramètres, pression P, température T, volume V du gaz et quantité de matière sont liés par la relation appelée équation d'état des gaz parfaits :

Equation d'un gaz parfait pour n moles :

$$PV = nRT$$

P : pression en Pa

V : volume en m³

n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits R = 8,32 J/ K mole

T : température en °K

Exemple : soit n moles de gaz parfait d'écrit par les variables d'état : P, V et T.

D'après l'équation d'état du gaz parfait

$PV = nRT$, avec R : constante du gaz parfait égale à 0.082 L.atm/mol.°K. Le volume V est fonction d'état V(T, P) ; T et P sont des variables d'état.

I.6 Équation d'état des gaz réels (Vander Waals, Berthelot,)

Un gaz est dit réel lorsque il n'est pas parfait c'est à dire au moins si :

Les particules ne sont pas ponctuelles : possèdent un volume propre pas négligeable.

Le choc avec les parois n'est pas élastique.

L'interaction entre les particules n'est pas négligeable: le système admet une énergie potentielle microscopique.

Il existe plusieurs équations d'état pour les gaz réel, la plus utilisée est celle du Van

Dear Waals : $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

b représente le volume propre d'une mole de particules, nommé le covolume

$\frac{n^2 a}{V^2}$ traduit la pression due aux chocs entre les particules, nommé la pression interne

Dans l'équation d'état du gaz de Van Dear Waals si $a = b = 0$ alors on retrouve

l'équation d'état du gaz parfait

I.7 Evolution (transformation) et états d'équilibre thermodynamique d'un système

I.7.1 Notion d'équilibre

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les paramètres le définissant sont constants. Pour un système thermodynamique ces paramètres sont la température (T), la pression (P), le volume (V), et la structure (arrangement des atomes dans la molécule et des molécules entre elles). Une transformation correspond à une variation des paramètres. On supposera que ces paramètres peuvent toujours être définis tout au long des transformations. Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales (intégration), on distingue :

I.7.2 Equilibre stable

Un système est en équilibre stable lorsque, même écarté sensiblement de cet équilibre, il y retourne dès qu'il est laissé à lui-même.

I.7.3 Equilibre instable

Un système est dans un état d'équilibre instable lorsqu'une impulsion suffit à le faire passer dans un état d'équilibre plus stable.

I.7.4 Equilibre métastable

Un système est dans un état d'équilibre métastable lorsque, s'il est écarté suffisamment de cet état, il passe dans un état d'équilibre plus stable. Exemple : mélange oxygène - hydrogène. L'utilisation d'un catalyseur (masse de platine) amène le système vers un

état d'équilibre stable : $H_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{\text{masse de platine}} H_2O$

I.8 Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système

En thermodynamique, un équilibre thermodynamique correspond à l'état d'un système ne subissant aucune évolution à l'échelle macroscopique. Les grandeurs intensives caractérisant ce système notamment la pression, la température, les potentiels chimiques sont alors homogènes dans l'espace et constantes dans le temps. Cet équilibre est stable s'il n'est pas susceptible d'évoluer sur une échelle de temps infinie, ou sous le coup d'une perturbation extérieure ou d'une fluctuation locale interne.

I.8.1 Etat d'équilibre mécanique

Un équilibre mécanique lorsque les deux systèmes ont la même pression

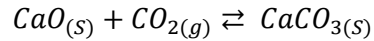
I.8.2 Etat d'équilibre thermique

Un équilibre thermique lorsque les deux systèmes ont la même température ;

I.8.3 Etat d'équilibre chimique

L'équilibre chimique constitue une situation complexe. A l'équilibre chimique les espèces réactives sont toujours présentes à l'état final, mais leur concentration n'évolue plus. A la différence d'une transformation totale dans laquelle l'évolution du système est stoppée par l'épuisement d'un réactif. Lorsque l'état d'équilibre chimique d'un système est atteint, les

espèces chimiques arrêtent de réagir entre elles au niveau microscopique. Une réaction à priori équilibrée peut être en réalité totale ou impossible. C'est le cas de la combustion du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ en présence d'oxygène O₂ :



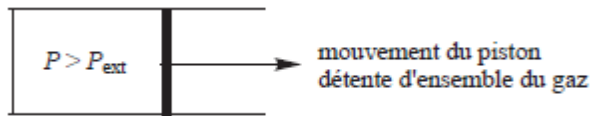
I.9 Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

Au cours d'une transformation, l'énergie d'un système subit a priori une variation. À cette variation est associé un terme d'échange. Il apparaît que l'échange d'énergie entre un système et le milieu extérieur peut revêtir deux formes différentes, appelée le travail et la chaleur.

I.9.1 Transferts ou échanges d'énergie (travail)

Forme ordonnée des échanges d'énergie : le travail W.

Le travail consiste en un échange d'énergie associé à des modifications macroscopiques du système, qui déplacent en bloc l'édifice moléculaire. L'exemple est celui d'un gaz en surpression qui déplace un piston, par augmentation du volume macroscopique du gaz.



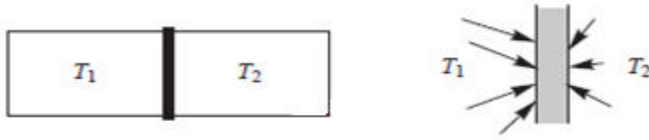
Il s'agit d'un échange ordonné d'énergie ; l'énergie libérée par un système sous forme de travail est utilisable. Le travail est qualifié de forme utile de l'énergie.

I.9.2 Transferts ou échanges d'énergie chaleur

Forme désordonnée des échanges d'énergie : la chaleur Q.

Prenons le cas de deux compartiments remplis par deux gaz de températures différentes T_1 et $T_2 < T_1$, et séparés par une paroi métallique. Au bout d'un temps assez long, la température est identique dans les deux compartiments, à une valeur intermédiaire entre T_1 et T_2 . La température est une mesure de l'énergie cinétique d'agitation des molécules. Les molécules du compartiment chaud ont vu diminuer leur énergie cinétique d'agitation, pendant que les molécules du compartiment froid l'ont vu augmenter. Il y a eu un transfert d'énergie entre les

deux compartiments. Celui-ci s'est produit à travers la paroi, par l'intermédiaire des chocs entre les molécules de gaz et les atomes de la paroi.



L'énergie transférée au cours de mouvements désordonnés à l'échelle moléculaire est appelée la chaleur ou énergie thermique. Elle est généralement inutilisable, et on parle de forme dégradée de l'énergie.

Une paroi qui permet les échanges d'énergie thermique est dite diathermane ; c'est le cas des parois métalliques par exemple. Au contraire, une paroi imperméable à la chaleur est dite athermane ; c'est un objet difficile à réaliser en pratique. Comme les échanges thermiques se font par l'intermédiaire de chocs entre les particules, la meilleure façon de réaliser une paroi athermane est d'emprisonner entre deux parois une épaisseur de vide (cas des bouteilles thermos) ou un gaz peu dense (cas des doubles vitrages).

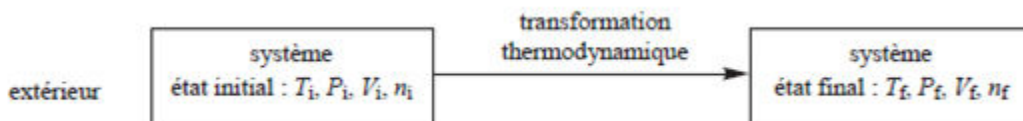
Une transformation telle qu'aucun échange de chaleur n'ait lieu entre le système et le milieu extérieur est qualifiée de transformation adiabatique.

Ce que le système reçoit est, par convention, compté comme positif et ce qu'il fournit, compté comme négatif.

I.9.3 Transferts ou échanges de matière

Au cours de la transformation thermodynamique, dans le cas général, les modifications du système peuvent avoir deux causes.

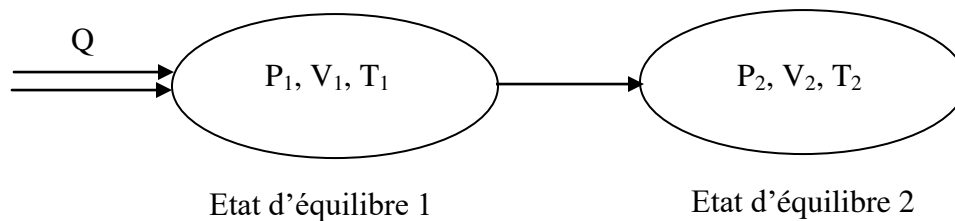
D'une part, il peut y avoir des échanges de matière et d'énergie entre le système et le monde extérieur, à travers la paroi. De la matière peut sortir ou entrer dans le système ; de même de l'énergie peut entrer ou sortir du système.



Par exemple, si le système est en contact avec une source de chaleur, comme un appareil de chauffage, de l'énergie est transféré du milieu extérieur vers le système. Inversement, si le système est le siège d'une réaction chimique exothermique, de l'énergie est transféré du système vers le monde extérieur.

Au cours de la transformation, il peut aussi y avoir, au sein même du système, des phénomènes de création. Ainsi, si une réaction chimique se déroule, il y a modification des quantités de matière des différentes espèces, alors même que le système est fermé.

I.10 Transformations de l'état d'un système (opération, évolution)



Système évolue et les variables d'état sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état

C'est une transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibre interne pour le système étudié. A tout instant de la transformation, les variables du système sont définies.

I.10.1 Transformations d'un gaz parfait

Une transformation correspond à une variation des paramètres. On supposera que ces paramètres peuvent toujours être définis tout au long des transformations. Toute transformation finie peut être obtenue en sommant une infinité de transformations infinitésimales (intégration), on distingue :

I.10.1.1 Transformation isochore d'un gaz parfait

$V = \text{constante}$, $\Delta V = 0$; transformation à volume constant tout au long du chemin suivi.

I.10.1.2 Transformations isobares

$P = \text{constante}$, $\Delta P = 0$; transformation à pression constante tout au long du chemin suivi.

I.10.1.3 Transformations isothermes

$T = \text{constante}$, $\Delta T = 0$; transformations au cours desquelles la température reste constante.

I.10.1.4 Transformation adiabatiques

$Q = 0$, transformations au cours desquelles il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

I.10.1.5 Transformations ouvertes

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (figure I.2).

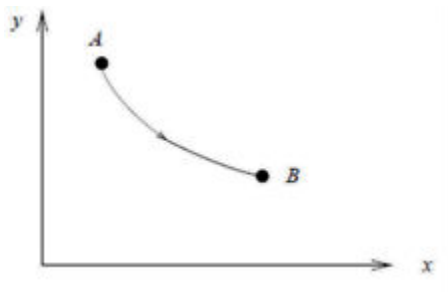


Figure I.2 : Transformations ouvertes

Quand l'état d'équilibre final est différent de l'état d'équilibre initial, le système a décrit une transformation ouverte.

I.10.1.6 Transformations fermées ou cycliques

Une transformation fermée est une transformation où l'état final du système est identique à l'état initial $\text{Etat}_1 = \text{Etat}_2$ (Figure I.3).

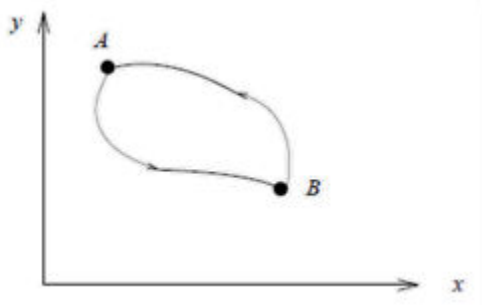


Figure I.3 : Transformations fermées ou cycliques

Lorsque l'état final, après un certain nombre de transformations, est identique à l'état initial, le système a décrit un cycle de transformations. Toute transformation cyclique peut être décomposée en la somme de deux transformations ouvertes.

I.10.1.7 Notion de cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est suite de transformation ouverte. Ou bien le système subit, une série de transformations, qui le ramène à son état initial (figure I.4).

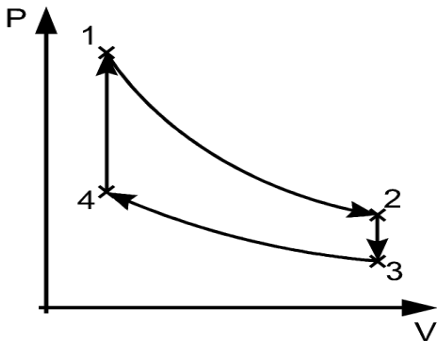


Figure I.4 3 : Cycle thermodynamique

I.10.1.8 Transformations monothermes

– une transformation *monotherme* est une transformation s'effectuant à température externe constante (c'est à dire que le système est en contact avec un thermostat)

I.10.1.9 Transformations infinitésimales

– une transformation *infinitésimale* est une transformation pour laquelle les valeurs finales des paramètres externes sont infiniment proches de leurs valeurs initiales

I.10.1.10 Transformations quasistatiques

– une transformation *quasi statique* est une transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibre interne du système. La durée de la transformation doit alors être très grande devant le temps de relaxation. Cette transformation n'impose aucune contrainte sur le milieu extérieur.

Une transformation isobare est quasi statique (avec à chaque instant $P = P_e$), de même qu'une transformation isotherme (avec $T = T_e$).

Pour un système non isolé subissant une transformation quasi statique, on peut, si l'on s'intéresse uniquement au système et non pas au milieu extérieur, remplacer par la pensée la transformation par une transformation réversible en imaginant un autre milieu extérieur constamment en équilibre avec le milieu étudié. Cela suppose que toutes les sources d'irréversibilité soient localisées à l'extérieur du système. C'est pourquoi on parle parfois de *transformation irréversible pour le système étudié*, sans tenir compte du milieu extérieur. Ce stratagème est néanmoins à utiliser avec la plus grande prudence ...

I.10.1.11 Les transformations réversibles

Une transformation réversible est une transformation qui se fait par une succession continue d'états d'équilibre du système et du milieu extérieur. De manière générale, pour qu'une transformation soit réversible, il faut que le système et le milieu extérieur puissent repasser par tous les états antérieurs lorsqu'on fait varier en sens inverse les paramètres d'état qui contrôlent la transformation, en inversant le sens des transferts. Cela revient à inverser le sens du temps. Malgré leur caractère irréel, les transformations réversibles ont une importance considérable en thermodynamique car on les utilise pour calculer les évolutions des fonctions d'état entre les états initial et final des transformations réelles.

I.10.1.12 Les transformations irréversibles

Une transformation irréversible est une transformation qui ne répond pas au critère précédent. C'est par exemple le cas si les états intermédiaires ne sont pas tous des états d'équilibre. Une transformation irréversible indique de façon non ambiguë le sens d'écoulement du temps.

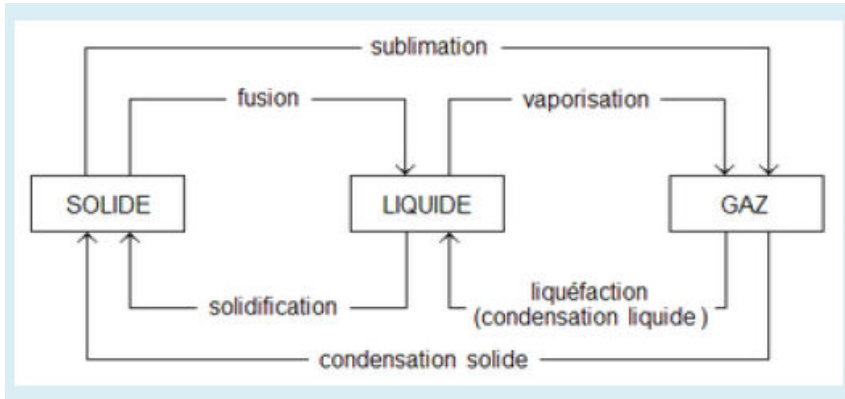
I.11 Transformations physiques

Ou Transformations de changement d'état physique, Fusion, vaporisation, sublimation, condensation,...

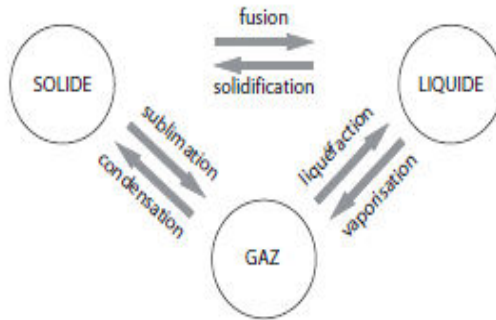
I.11.1 Définition

Un changement d'état est le passage d'un état à un autre sous l'effet d'un changement de température ou de pression.

On définit une phase (liquide, solide, gaz) lorsque, dans tout ou partie d'un système les grandeurs intensives (température, pression, concentration,...) sont constantes.



On parle de transition de phase ou de changement d'état pour l'évolution conduisant tout ou partie d'un système à évoluer d'une phase à une autre :



Un système comportant une seule phase est monophasé.

Un système comportant deux phases est diphasé.

La liquéfaction est le passage de l'état gazeux à l'état liquide.

La condensation est une liquéfaction sous forme de gouttelettes.

Exemples : l'eau qui chauffe dans une casserole, la buée sur les vitres.

La vaporisation est un phénomène général du passage de l'état liquide à l'état gazeux.

La fusion est le passage de l'état solide vers l'état liquide.

Exemple: laisser fondre un glaçon.

La solidification est le passage de l'état liquide à solide.

Exemple: l'eau qui se transforme en glaçon dans le congélateur.

La sublimation est le passage de l'état solide à gazeux et inversement. La glace peut s'évaporer de la même façon que l'eau.

I.12 Transformations chimiques ou réactions chimiques

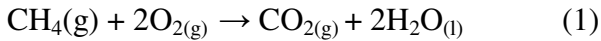
(Combustion, estérification, explosion, corrosion, décoloration,...)

Il s'agit une transformation au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés réactifs donnent dans leur état final des produits.

Des liaisons interatomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles apparaissent au sein des produits.

-Combustion

Une réaction chimique est définie par une équation, par exemple pour la combustion du méthane :



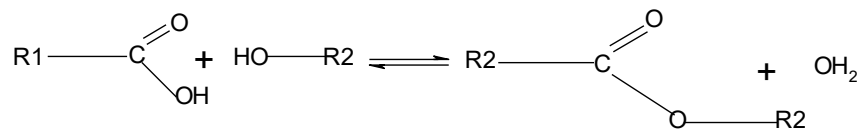
Pour chaque composé chimique, il faut préciser l'état physique (gazeux, liquide ou solide).

Remarque: Si s'agit de changement d'état physique on parle de transformation physique

Exemple : Eau liquide \rightarrow Vapeur

-Estérification

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester $\text{R}_1\text{-COO-R}_2$ est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique $\text{R}_1\text{-COOH}$ et d'un groupe alcool $\text{R}_2\text{-OH}$ ainsi que formation d'eau H_2O



-Explosion

Une explosion est le résultat d'une réaction chimique ou d'une décomposition violente de composés ou de mélanges explosifs, qui libèrent brutalement une grande quantité d'énergie. Réactions chimiques brutale origine Substances chimique à explosion thermique qui se décomposent sous l'action de la chaleur, d'un choc, d'un frottement, de rayonnement lumineux ou en présence de catalyseurs. Exemple Instabilité des molécules nitré -NO ou -

NO₂, avec un fort dégagement de chaleur (exothermicité) entraînant la corrosion des installations.

-Corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

Exemple : la réaction d'oxydation du fer $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

-Décoloration

La décoloration est le résultat de l'action combinée entre des produits basiques et des produits d'oxydation.

I.13 Représentation graphique des Transformations des gaz parfaits

Deux diagrammes sont principalement utilisés pour représenter l'état d'un gaz : les diagrammes de Clapeyron (P,V) et d'Amagat (PV,V).

Pour un gaz parfait, les isothermes sont des hyperboles d'équation $PV = nRT$.

Il existe un certain nombre de diagrammes couramment utilisés en thermodynamique. Dans ce cours, on utilisera principalement le diagramme de Clapeyron et le diagramme d'Amagat.

I.13.1 Diagramme de Clapeyron : P = f(V) dans le plan (P, V)

Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse. D'après l'équation d'état, à P et V fixé, la température est donc fixée pour un système fermé. Même si elle n'apparaît pas, une température est donc associée à chaque point du diagramme. En outre, lorsque ce système subit une transformation réversible telle que son volume et sa pression sont définis pendant la transformation, il est possible de représenter la transformation par une courbe dans le plan (V, P). Si la température T₀ du système est constante pendant la transformation, l'équation d'état : $PV = nRT_0$

Nous indiquons que c'est le produit PV qui est constant. Dans un diagramme de Clapeyron nous aurons donc à tracer la pression

$$P = \frac{nRT_0}{V} = \frac{Cte}{V}$$

Les transformations isothermes suivent donc des tracés hyperboliques, appelées isothermes, telles que celles représentées sur la Figure I.5.

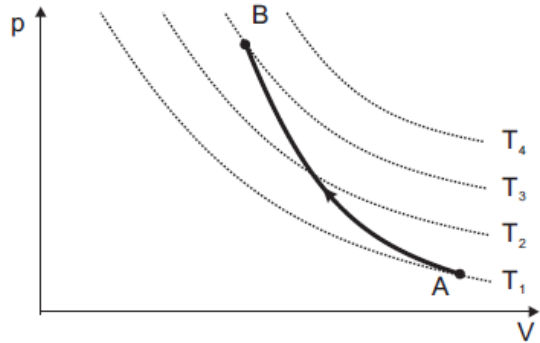


Figure I.5: Diagramme de Clapeyron montrant les isothermes d'un gaz parfait pour quatre températures, avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

La transformation $A \rightarrow B$ est adiabatique réversible, au cours de laquelle il apparaît clairement que la température du système augmente.

Un diagramme de Clapeyron permet d'illustrer de façon simple l'allure de trois de ces transformations particulières, l'isotherme étant considérée pour un gaz parfait :

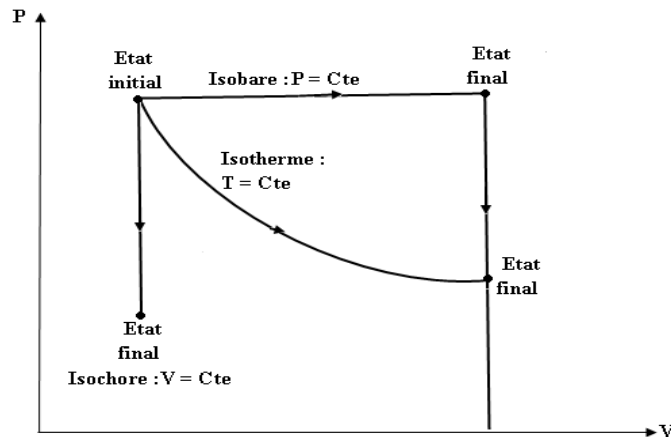


Figure I.6 : Diagramme de Clapeyron de transformations Isobares, Isochores, Isothermes

Le diagramme de Clapeyron, donnant l'évolution de la pression P en fonction du volume V . Pour les transformations isobare, isotherme et isochore, on obtient les courbes de la figure I.6.

I.13.2 Transformation adiabatique

Si le système est thermiquement isolé, le seul échange avec l'extérieur se fait uniquement sous forme de travail. La transformation qui s'effectue dans ces conditions s'appelle transformation adiabatique $\delta Q = 0$.

Quand on se déplace de A vers B, le système se refroidit la pression, le volume et la température varient simultanément. Les courbes représentatives d'une transformation adiabatique sont appelées courbes isentropiques

Les isothermes sont représentées par des courbes d'équation :

$$PV = \text{constante} \Rightarrow P = \frac{\text{constante}}{V}$$

Ce sont des hyperboles équilatères. Les adiabatiques réversibles sont représentées par des

$$\text{courbes d'équation } PV^\gamma = \text{constante} \Rightarrow P = \frac{\text{constante}}{V^\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V} \quad \text{Pente de la courbe qui représente la transformation isotherme}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_Q = -\gamma \frac{P}{V} \quad \text{Pente de la courbe qui représente la transformation adiabatique; la pente}$$

(négative) des adiabatiques est plus importante que celle des isothermes.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_Q = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \text{ avec } \gamma > 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_Q > \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Les isothermes forment un réseau de courbes (hyperboles) sans intersection les unes avec les autres ; de même, les adiabatiques forment un réseau de courbes ne s'entrecoupant pas. Figure

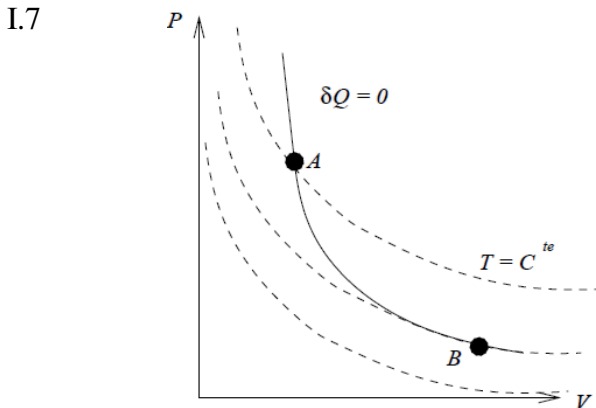


Figure I.7 : Diagramme de Clapeyron de positions isothermes et adiabatiques

Le cycle formé de deux portions d'isothermes (réversibles) et d'adiabatiques (réversibles) est un cycle réversible appelé : cycle de Carnot

I.13.3 Diagramme d'Amagat : $PV = f(P)$ dans le plan (PV, P)

A température constante, le produit $P.V$ devrait rester constant pour toute valeur de la pression réelle. Dans la réalité, si l'on trace pour une mole de gaz les valeurs du produit $P.V$ mesurées en fonction de diverses valeurs de la pression, le résultat n'est pas invariant. Une telle représentation est appelée diagramme d'Amagat.

Le comportement démontré par un tracé d'Amagat, notamment dans le cas de pressions élevées, conduit à rechercher une expression de l'équation d'état plus réaliste que celle du gaz parfait. Une forme polynomiale peut toujours être retenue ;

$$P.V = R.T + P.a(T) + P^2.b(T) + \dots$$

Les coefficients (dits du viriel) permettent de rendre compte d'un large domaine de pressions : il faut une valeur d'environ 100 bars pour demander une description avec $b(T)$. Ainsi, en pratique, il est rare de devoir dépasser l'ordre trois. L'usage a retenu principalement modèles

$$\text{d'équations d'état de Van der Waals : } \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = RT$$

Le paramètre a est appelé pression interne, et tient compte de l'interaction entre les molécules. Le paramètre b nommé covolume, prend en compte le volume de chaque molécule, qui n'est donc plus assimilé à un point matériel.

Considérons un volume molaire soit, V

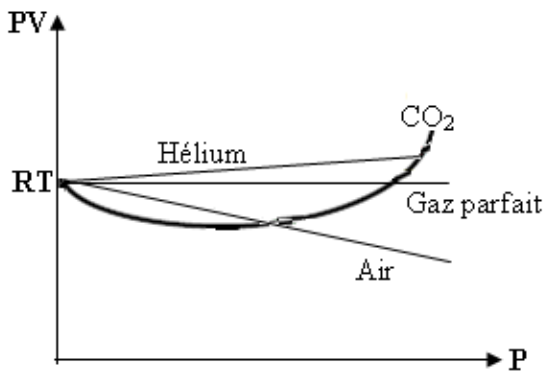


Figure I.8 : Diagramme d'Amagat (*allure schématique*)

L'avantage du diagramme d'Amagat est qu'il met bien en évidence les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait, surtout aux hautes pressions.

Si on fait une compression d'un gaz d'une manière isotherme (la température est maintenue constante), l'expérience montre que le produit PV tend vers une limite RT pour chaque mole quand la pression tend vers zéro (figure I.9).

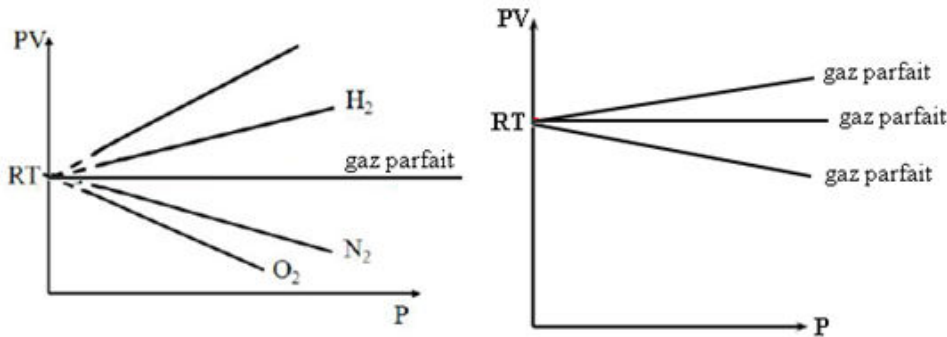


Figure I.9 : Convergence du produit PV vers une constante quand la pression P tend vers 0

Le diagramme d'Amagat (figure I.9) montre qu'à température constante et pour des pressions élevées, le produit PV d'un gaz n'est pas constant mais varie avec la pression P du gaz. Cependant, quand $P_A \rightarrow 0$, le produit PV tend, quelle que soit la nature du gaz, vers une même valeur limite a_i qui, pour une quantité de matière de gaz donnée, ne dépend que de la température.

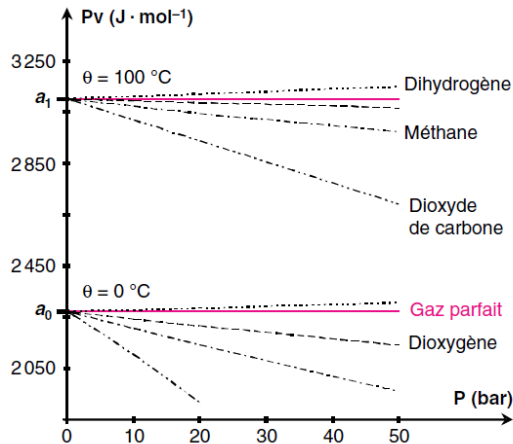


Figure I.10 : Diagramme d'Amagat de gaz réels.

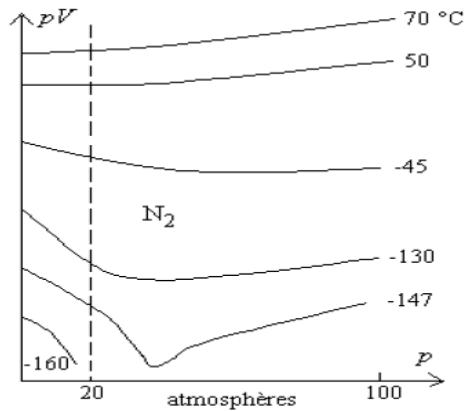


Figure I.11: Diagramme d'Amagat de pour le diazote (N_2) (*allure réelle*)

Au-dessous d'une température (-147 °C pour le diazote) les courbes sont interrompues car le gaz se liquéfie. Cette température est appelée température critique et notée T_C . Une autre température particulière apparaît, la température de Mariotte T_M , où les courbes sont horizontales pour $p = 0$ ($T_M = 50\text{ °C}$ pour le diazote). Pour des températures supérieures à la température de Mariotte, les pentes pour $p = 0$ sont positives, elles sont négatives dans le cas contraire. Pour le gaz parfait, limite de comportement de tous les gaz réels lorsque la pression devient nulle, les courbes sont horizontales quelle que soit la température. Un gaz réel se rapproche au mieux du comportement du gaz parfait à sa température de Mariotte.

I.14 Rappel des lois des gaz parfaits

L'équation d'état des gaz parfaits résume l'ensemble des propriétés des gaz connues sous le nom de :

I.14.1 Loi de Boyle-Mariotte: $PV = \text{constante}$ à Température constante

Une des premières lois sur les gaz est due à Boyle (en 1663) et à Mariotte (en 1676) qui ont montré indépendamment que pour une température donnée T , le volume V d'un gaz était relié sa pression P par une loi du type :

$$P = \frac{\text{Constante}}{V} \quad \text{Soit} \quad PV = \text{Constante} = nRT \quad \text{à } T \quad \text{et } n \text{ constants}$$

I.14.2 loi de Gay-Lussac

**Volume/Température = $V/T = \text{constante}$
à pression = constante**

A pression constante, le volume occupé par une quantité de matière donnée d'un gaz parfait est proportionnel à la température absolue, soit : $\frac{V}{T} = \frac{nRT}{P} \text{ Constante}$ à P et n constants

I.14.3 loi de Charles

**Pression / Température = $P/T = \text{constante}$
à Volume = constante**

$$\frac{P}{T} = \frac{nRT}{V} = \text{constante} \text{ à } V \text{ et } n \text{ constants}$$

I.14.4 Loi d'Avogadro-Ampère

Dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules

Dans les conditions normale de pression et de température, le volume d'une mole d'un gaz parfait est constant .à $P = 1\text{atm}$ et $T = 273,15^\circ\text{K}$, le volume molaire du gaz parfait = 22.4 L

On dira qu'un gaz est dans les conditions normales de température et de pression si sa température vaut $T_0 = 273,15 \text{ K}$ et sa pression $P_0 = 101325 \text{ Pa}$, soit exactement une atmosphère. Dans ces conditions, le volume V_m parfois appelé volume molaire normal occupé par une mole de gaz vaut : $V_m = \frac{nRT_0}{P_0} = 22,4\text{L}/\text{mole}$

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \text{constante} \text{ à } T \text{ et } P \text{ constantes}$$

L'unité légale de la pression est le pascal (Pa), mais on la trouve parfois exprimée dans d'autres unités. Il est bon de retenir la correspondance suivante :

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mm de Hg} = 760 \text{ Torr.}$$

Exemple :

Combien y a-t-il de mole de N_2 et de molécule dans 500 cm^3 de gaz de N_2 (gaz parfait) dans les conditions normales ?

1/- Le nombre de moles $n = ?$

$$V_{gaz} = 50010^{-3}L$$

$$V_{molaire} = 22,4 L/mole$$

$$n = \frac{V_{gaz}}{V_{molaire}} = \frac{50010^{-3}}{22,4} = 0,022mole$$

2/- Le nombre de molécules N

$$N = n.N_A = 0,022 \times 6,023 \times 10^{23} = 1,32510^{22} \text{ molécules}$$

I.14.5 loi de Dalton ; les pressions partielles

$$P_i = x_i . P_T$$

La pression totale P_T exercée par un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des constituants, soit :

$$P_T = \sum P_i \quad \text{avec} \quad P_i = x_i P_T$$

P_T La pression totale du mélange

P_i La pression partielle du gaz i

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_T}$$

$$n_T = \sum n_i$$

n_i Nombre de mole de gaz i

n_T Nombre de mole totale

Tout se passe comme si le mélange était formé de différents gaz parfaits i de n_i moles occupant indépendamment les uns des autres tout le volume V aux pressions

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Pour un mélange de deux gaz parfaits dans un volume V, à la même température T, on a

$$P_1 V = n_1 RT \quad ;$$

$$P_2 V = n_2 RT \quad \text{On en déduit que :}$$

$$V(P_1 + P_2) = (n_1 + n_2)RT$$

Si les deux gaz n'interagissent pas, on a $n = (n_1 + n_2)$ et $PV = nRT$. On en déduit que

$$(P_1 + P_2) = P_T$$

La pression totale d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles

I.15 Etablissement de l'équation d'état des gaz parfait

I.15.1 Propriétés énergétiques de gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. Lorsque l'on fait croître le volume occupé par un gaz, la pression du gaz décroît tandis que les interactions entre molécules diminuent. Un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.

I.15.2 Lois fondamentales des gaz parfaits

Un gaz parfait obéit aux lois suivantes :

Transformation isobare	$V = V_0(1 + \alpha\Delta T)$ $\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15}$	Loi de Gay-Lussac
Transformation isochore	$P = P_0(1 + \beta\Delta T)$ $\beta = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15}$	Loi de Charles
Transformation isotherme	$PV = \text{constante}$	Loi de Mariotte

Ces quatre lois ne sont pas indépendantes. Un gaz parfait est un gaz qui vérifie les lois de Mariotte et de Joule.

I.15.2.1 Lois de Gay-Lussac et Charles

Vérifions que pour un gaz parfait $\alpha = \beta$ Considérons les transformations suivantes:

$A \rightarrow C$ transformation à $P = \text{constante}$ de T_0 à T_C

$A \rightarrow B$ transformation à $V = \text{constante}$ de T_0 à $T_B = T_C$

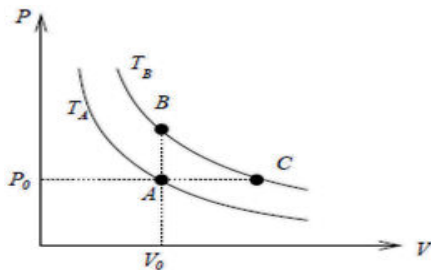


Figure I.12 : Dilatation isochore et isobare des gaz parfaits

	Pression	Volume
A	P_0	V_0
B	$P_0(1 + \alpha\Delta T)$	V_0
C	P_0	$(1 + \beta\Delta T)V_0$

En appliquant la loi de Mariotte aux points B et C à la même température :

$$P_0(1 + \alpha\Delta T)V_0 = P_0V_0(1 + \beta\Delta T)$$

$$\text{Soit } \alpha = \beta$$

On démontre que :

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15} = 0,0036609$$

I.15.3 Equation des gaz parfaits

Considérons deux points A et B définis par :

	Pression	Volume
A	P_0	V_0
B	$P_0(1 + \alpha\Delta T)$	V_0

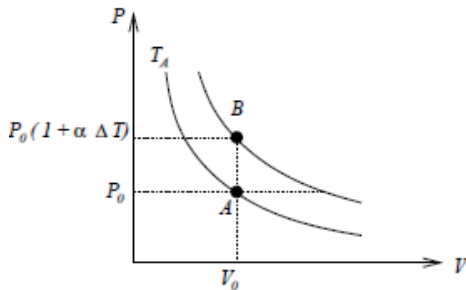


Figure I.13 : Relation entre α et β

I.15.3.1 Loi des gaz parfaits : énoncé

Le produit $P_B V_B$ est égal à : $P_B V_B = P_0(1 + \alpha\Delta T)V_0$ Avec :

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \text{soit } 1 + \alpha\Delta T = \frac{T_B}{T_0}$$

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_B V_B}{T_B} = \text{constante}$$

La loi des gaz parfaits s'écrit sous la forme : $PV = \text{constante}$

La constante C est proportionnelle à la masse du fluide :

Pour la masse unité $PV = rT$

Pour une mole $PV = RT$

Pour n moles $PV = nRT$

I.15.3.1.1 Loi d'Avogadro

D'après la loi d'Avogadro, les masses molaires de tous les gaz occupent dans les mêmes conditions de température et de pression le même volume. Donc R a la même valeur universelle pour une mole de gaz parfait. $R = 8,314 J/mol^{\circ}K$

I.15.3.1.2 Volume molaire normal d'un gaz parfait

Le volume molaire normal d'un gaz est le volume d'une mole à 0°C sous la pression atmosphérique normale.

$$\frac{RT_0}{P_0} = \frac{8,314(273,15)}{101325} = 22,415l$$

I.15.4 Mesures expérimentaux sur les coefficients α et β

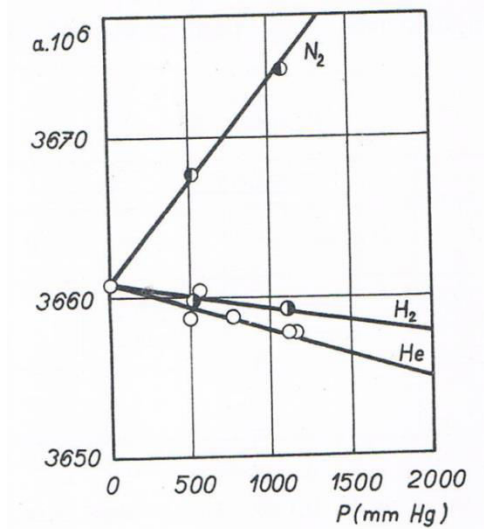


Figure I.14 : Mesures expérimentaux sur les coefficients α et β

En supposant que le volume V du gaz soit, à pression constante ; une fonction linéaire de la température, nous avons, d'après la loi de Gay-Lussac, l'expression suivante pour le volume V à la température T

$$V = V_0(1 + \alpha)$$

Où α représente le coefficient de dilatation thermique, indiquant le changement de volume provoqué par un changement d'une unité de la température et se rapportant à l'unité de volume :

$$\alpha = \left[\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P \right]$$

La représentation graphique des valeurs indiquées nous permet de voir que les coefficients α des différents gaz se rapprochent les uns des autres lorsque la pression diminue et qu'ils sont égaux à pression nulle.

On remarque l'existence d'un état limite pour N_2, H_2 et n'importe quel gaz à $P \rightarrow 0$

$$\alpha = \beta = 0,0036609 = \frac{1}{273,15} = \frac{1}{T_0}$$

Où β représente le coefficient de compressibilité du gaz. A base pression sa valeur correspond à la valeur du coefficient α

La valeur du coefficient α lue sur le graphe est de 0,0036609. La relation $V = V_0(1 + \alpha T)$ représente l'équation de la droite. Nous voyons que la droite coupe l'axe des températures au point $T_0 = \frac{-1}{\alpha}$ c'est-à-dire à la température $T_0 = \frac{1}{0,0036609} = 273,15$. Cette température, dite zéro absolu, à laquelle le gaz parfait a un volume nul, représente le commencement de l'échelle de température absolue. Pour une température arbitraire dans cette échelle nous avons :

$$T = T_0 + 273,15$$

En substituant α dans l'équation :

$$V = V_0(1 + \alpha T) \text{ on obtient } V = V_0 \frac{273,15 + T}{273,15} = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Puis $\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$ cette équation signifie que le volume d'une quantité donnée de gaz à pression constante est proportionnel à la température absolue

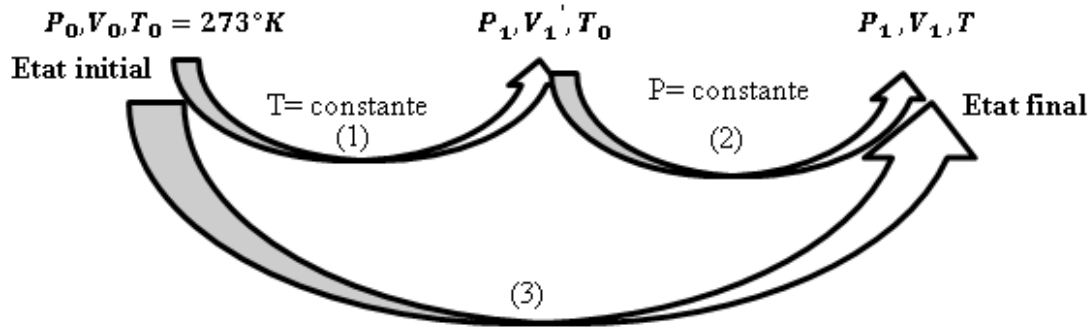
Selon la loi Mariotte

$$PV = \text{constante à } T = \text{constante}$$

Selon Guy-Lussac :

$$\frac{V}{T} = \text{constante à } P = \text{constante où } V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)]$$

I.15.5 Elaboration de l'équation d'état des gaz parfaits



D'après Mariotte : $P_0V_0 = PV'$ (1)

D'après Gay-Lussac $V = V'[1 + \alpha(T - T_0)]$ (2)

On sait que $\alpha T_0 = 1$ pour $T_0 = 273,15^\circ K$

Selon (2) $V = V'[\alpha T_0 + \alpha(T - T_0)]$

Et selon (1) $P_0V_0 = PV' = \frac{PV}{\alpha T} \Rightarrow PV = \alpha T P_0V_0 = (\alpha P_0V_0)T$ avec $\alpha = \frac{1}{T_0}$

$$PV = \left(\frac{P_0V_0}{T_0}\right)T$$

Et d'après Avogadro : une mole de gaz occupe 22,4L à $T_0 = 273,15^\circ K$ (3)

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{1,1325 \times 10^5 (22,4) \times 10^{-3}}{273,15} = 8,31 \text{ Joule/mol}^\circ K = R$$

Donc: $PV = RT$ pour une mole

$PV = nRT$ pour n moles

CHAPITRE II : QUANTITE DE CHALEUR ET TRAVAIL

II. Notion de température

La température est une notion intuitive qui prend naissance dans la sensation de chaud et froid. Physiquement elle traduit l'énergie d'agitation des molécules. La température caractérise l'état d'un corps. Elle a son origine dans nos sensations : Un corps nous paraît au toucher, froid, tiède ou chaud. Des changements dans l'état physique des corps accompagnent les modifications de ces sensations. Des changements d'état sont observés, par exemple l'eau mise à chauffer sur un foyer entre en ébullition et se vaporise, les métaux chauffés fondent. Nous observons également des variations continues des dimensions des corps qui s'échauffent (dilatations). Lorsque nous mettons en contact un corps chaud et un corps froid nous constatons par le sens du toucher que le corps chaud se refroidit, le corps froid s'échauffe, des mesures physiques montrent que le corps chaud se contracte après la mise en contact, le corps froid se dilate. Les variations de volume se ralentissent et tendent vers zéro en fonction du temps. Nous dirons alors que les deux corps ont atteint l'équilibre thermique ou qu'ils sont à la même température. On mesure la température à l'aide de différents types de thermomètres. Aiguille, liquide, métallique, à résistance. Elle est définie suivant deux échelles fondamentales. La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre et étudiée en thermométrie.

II.1 La thermométrie

La thermométrie est le domaine de la physique qui concerne la mesure de la température. La température étant un des concepts fondamentaux de la thermodynamique. Les mesures de la température se font avec thermomètre.

II.1.1 Thermomètre

L'appareil qui sert à repérer les températures s'appelle un thermomètre. Les premiers dispositifs destinés à indiquer une température ont été inventés à la fin du XVI^e siècle, par Galilée en particulier : c'était un tube ouvert rempli d'eau. L'influence de la pression atmosphérique faussait donc les résultats. C'est en 1654 que le Grand Duc de Toscane,

Ferdinand II, inventa le tube scellé : le thermomètre à dilatation tel que nous le connaissons était né.



Figure II.1 : Image descriptive du thermomètre.

II.2 Le principe zéro de la thermodynamique

Lorsque nous mettons en contact un corps chaud et un corps froid nous constatons par le sens du toucher que le corps chaud se refroidit, le corps froid s'échauffe, des mesures physiques montrent que le corps chaud se contracte après la mise en contact, le corps froid se dilate. Les variations de volume se ralentissent et tendent vers zéro en fonction du temps. Nous dirons alors que les deux corps ont atteint l'équilibre thermique ou qu'ils sont à la même température.

II.2.1 Equilibre thermique entre deux systèmes

Lorsque nous mettons en contact un corps chaud et un corps froid nous constatons par le sens du toucher que le corps chaud se refroidit, le corps froid s'échauffe des mesures physiques montrent que le corps chaud se contracte après la mise en contact, le corps froid se dilate. Les variations de volume se ralentissent et tendent vers zéro en fonction du temps. Nous dirons alors que les deux corps ont atteint l'équilibre thermique ou qu'ils sont à la même température.

Nous vérifions, par exemple des variations de volume, que deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux. Le résultat précédent porte le nom de principe zéro de la Thermodynamique :

II.2.2 Enoncé du principe zéro de la thermodynamique

« Deux systèmes thermodynamiques en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux ».

II.3 Echelles de température

Une échelle de température est une relation mathématique liant la température T à la grandeur thermométrique x , et x doit varier dans le même sens.

Nous avons : $x = f(t)$. Le cas le plus simple est : $x = T$.

Dans le cas générale: $x = aT + b$, ils existent plusieurs échelles de mesurer de la température.

II.3.1 Echelle absolue (à point fixe) : Echelle Celsius du gaz parfait

Pour définir une échelle de température universelle l'accord doit porter sur le choix de la substance et la grandeur thermométrique, sur le choix des points fixes et la valeur qui leur attribuée, ainsi que sur la loi de variation liant température et grandeur thermométrique. Il est remarquable que tous les thermomètres à gaz fournissent la même échelle lorsque ces gaz sont utilisés sous très faible pression (gaz parfaits). Cette échelle de température est définie à l'aide des points suivants :

-La grandeur thermométrique est le produit PV d'une masse de gaz parfait ou gaz réels à faible pression. La figure II.2 montre que les gaz ont un même comportement aux très basses pressions. Les courbes $PV = f(P)$ tendent vers une valeur commune $0,01$

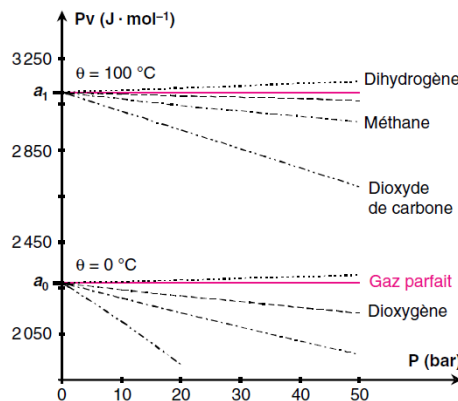


Figure II.2 : Diagramme d'Amagat de gaz réels.

Cette grandeur thermométrique présente l'avantage de ne dépendre que de la température et varie beaucoup avec la sensibilité de température. Cette grandeur comme on le voit sur la figure II.2 est indépendante de la nature du gaz

Les variables de pression et de volume étant fonctions linéaires de T température (centésimale) en maintenant une des deux variables constantes :

A pression constante ($P = P_0$), le volume est fonction linéaire de

$$V = V_0 + \alpha T$$

A volume constant ($V = V_0$), la pression p est fonction linéaire de t:

$$P = P_0 + \beta T$$

L'expérience montre que, lorsque la pression initiale p_0 du gaz est très faible (le gaz se comporte comme un gaz parfait), tous les thermomètres à gaz définissent la même échelle de température t, appelée alors température Celsius ou légale, quelle que soit la nature du gaz de remplissage ; si $p_0 \rightarrow 0$, les coefficients α et β tendent vers la valeur commune :

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15}$$

En désignant par x la variable thermométrique, les relations (4) et (5) s'écrivent plus généralement :

$$\lim_{P \rightarrow 0} x = x_0 \left(1 + \frac{T}{273,15} \right)$$

Posons $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$, température absolue, Il vient,

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} x = x_0 \left(\frac{T}{273,15} \right), \text{ soit } T = 273,15 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

en attribuant arbitrairement la température $T = 273,16$ K (ou $T = 0,01$ °C) au point triple de l'eau. Si l'on désigne par x, la valeur de la variable thermodynamique au point triple de l'eau, la fonction thermodynamique s'écrit :

$$T = 273,15 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

Par exemple, dans le cas d'un thermomètre à volume constant :

$$T = 273,15 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_0} \right) = \text{constante}$$

Cette constante est indépendante de la nature du gaz.

L'échelle absolue de température coïncide avec l'échelle thermodynamique. La température absolue donc, est une grandeur mesurable. $T (^{\circ}\text{K}) = T (^{\circ}\text{C}) + 273,15$

II.3.2 Echelle Fahrenheit

La relation qui lie les températures exprimées en degrés Celsius et en degrés Fahrenheit est de la forme:

$$\frac{T(^{\circ}\text{C})}{100} = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{180} \Rightarrow T(^{\circ}\text{C}) = 1,8 [T(^{\circ}\text{F}) - 32]$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

II.3.3 Echelle centigrade de température

On définit une échelle centésimale ou centigrade de température par une relation linéaire pour des raisons de commodité. L'échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique.

$T = ax + b$ où a et b sont les deux points fixes choisies arbitrairement c'est-à-dire température 0 de la glace fondante température 100 de la vapeur d'eau bouillante. Si l'on désigne par x , x_0 , x_{100} les valeurs de la variable thermométrique, respectivement aux valeurs 0 et 100 la relation précédente s'écrit.

$$0 = ax_0 + b \quad \text{et} \quad 100 = ax_{100} + b \quad \text{en déduit :}$$

$$a = \frac{100}{x_{100} - x_0} \quad a = \frac{100x_0}{x_{100} - x_0}$$

Soit en portant dans la relation du haut

$$T = \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} 100$$

Si la variation thermométrique est le volume apparent du liquide utilisée dans le thermomètre. On aura

$$T = 100 \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

Ou $V = V_0(1 + T)$ Si on pose

$$\alpha = \frac{V_{100} - V_0}{100V_0}$$

Remarquons que la variable thermodynamique peut être également la pression d'un fluide, la résistance d'un fil, ect...

Notons aussi que les thermomètres utilisant l'échelle centésimale ne peuvent pas mesurer, mais seulement repérer la température et ceci à cause du choix arbitraire des températures 0 et 100.

Deux thermomètres placés dans une même enceinte, ayant mêmes points fixés, mais admettant chacun une loi linéaire de variation de température en fonction des variations de leurs propre grandeur thermodynamiques. En d'autre terme l'échelle d'un thermomètre à alcool est différente de celle d'un thermomètre à mercure sauf pour les points 0 et 100. Une échelle dépend donc du liquide employé. L'usage thermomètre repose sur le principe de l'équilibre thermique.

II.4 Conception d'un thermomètre à mercure

Réalisation d'un thermomètre

Tout phénomène physique mesurable lié d'une manière univoque à la température d'un corps peut être utilisé pour repérer sa température.

Dans le domaine le domaine des températures ordinaires le plus simple de ce phénomène est celui de la dilatation des corps. Nous sommes bien familiarisés avec le thermomètre à mercure. Nous avons signalé plus haut que des changements d'état sont liés à la notion de température reste invariable quelque soit les proportions des deux phases en présence. Ceci permet de repérer des points fixes dans l'échelle des températures. On adopte conventionnellement les repères suivants :

-Zéro (0) degré pour la température de la glace pure sous la pression atmosphérique de 101325 pascal soit 760 mmHg de densité 13,595L en lieu où l'accélération de la pesanteur à la valeur $9,8066 \text{ m/s}^2$.

-100 degré : température de la vapeur d'eau distillée bouillante dans les mêmes conditions.

On divise l'intervalle 0 - 100 de la tige cylindrique en 100 parties égales et on prolonge la graduation de part et d'autre, On a ainsi réalisé un thermomètre.

Exercice d'application

Un thermomètre gradué linéairement ou le mercure affleure à la division (+99) à la température d'ébullition de l'eau et à la division (+31) dans de l'eau à une température de $30,60^\circ\text{C}$.

1-Trouvez la relation entre la température $T^\circ\text{C}$ et la graduation x de ce thermomètre.

2-Déterminer la graduation x de la glace fondante.

3-Déterminer de différence $(T-x_0)$ et en déduire la température T qui coïncide avec la graduation

Solution :

$$T = ax + b \Rightarrow 100 = 99a + b \quad (1) \quad 30,61 = 31a + b \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow (100 - 30,61) = (99 - 31)a \Rightarrow a = \frac{100 - 30,61}{99 - 31} = 1,02$$

$$\text{En remplace la valeur de } a \text{ dans l'équation (1)} \Rightarrow 100 = 99(1,02) + b \Rightarrow b = -0,98$$

$$\Rightarrow T = 1,02a - 0,98$$

$$T = 1,02a - 0,98 \Rightarrow a = 1$$

$$T - x_0 = 1,02a - 0,98 - n \Rightarrow T - x_0 = 0,02a - 0,98$$

$$T - x_0 = 0 \text{ ou } T = x_0 \Rightarrow 0 = 0,02n - 0,98 \Rightarrow T = x_0 = \frac{0,98}{0,02} \Rightarrow x_0 = T = 49$$

II.4.1 Les différents types de Thermomètres

Il existe plusieurs types de thermomètres pour prendre la température et différentes méthodes.

II.4.1.1 Les thermomètres à dilatation des liquides

Ce sont les plus répandus. Une variation de température provoque la dilatation du liquide mais aussi de l'enveloppe en verre.

Dans la pratique, ces thermomètres couvrent une zone s'étendant de -180 °C à $+650\text{ °C}$ suivant le liquide choisi (mercure, alcool, toluène, pentane). Ils donnent de bons résultats mais il faut pour cela apporter quelques corrections.

II.4.1.2 Les thermomètres à dilatation des solides

On peut les utiliser jusqu'à $1\ 000\text{ °C}$ et leur précision est de quelques degrés. On trouve aussi des thermomètres à bilame qui conviennent dans la régulation des températures de 30 °C à 300 °C .

II.4.1.3 Les thermomètres électriques

Ils utilisent le fait que la résistance d'un filament métallique augmente avec la température. Le métal le plus utilisé est le platine (-250 °C à $1\ 000\text{ °C}$). Pour des températures ne dépassant pas 300 °C , on peut utiliser le nickel.

On peut aussi utiliser une thermistance CTN qui est un composant électronique.

II.4.1.4 Le thermocouple

C'est un deuxième type de thermomètre électrique. Il est constitué de deux fils métalliques différents soudés entre eux à leurs extrémités. Si ces deux soudures ne sont pas à la même température, il apparaît dans le circuit une f.e.m (force électro-motrice) que l'on mesure avec un voltmètre. Pratiquement, on plonge une des soudures dans de la glace fondante et l'autre est placée à l'endroit où on veut mesurer la température.

Suivant le domaine de température où l'on se trouve, on choisit les métaux. Le couple le plus courant est le platine/platine rhodié à 10% (de 0 °C à $1\ 700\text{ °C}$).

II.4.1.5 Les pyromètres

Ce sont des appareils optiques, utilisés pour des domaines de températures plus élevées. En médecine, ou pour des thermomètres d'intérieur, on se sert des cristaux liquides ce sont des produits qui pour une certaine température deviennent transparents et font apparaître ce qui est écrit derrière (température, lettre, couleur)

II.5 Notion de chaleur ou de quantité de chaleur Q

Chauffons une masse de 1kg d'eau à l'aide d'un thermoplongeur. Le thermoplongeur convertit l'énergie électrique qu'il reçoit entièrement en énergie thermique qui sera transmise à l'eau. Sa puissance électrique P est donc égale au rapport de l'énergie électrique E_{el} reçue divisée par l'intervalle du temps Δt pendant lequel il fonctionne, mais elle est aussi égale au rapport entre la quantité de chaleur Q reçue par l'eau divisée par cet intervalle de temps :

$$P_{\text{éle.}} = \frac{E_{\text{éle}}}{\Delta t} = \frac{Q}{\Delta t}$$

Si on connaît la puissance P du thermoplongeur, on peut donc facilement calculer la quantité de chaleur reçue par l'eau après un intervalle de temps donné :

$$Q = P \cdot \Delta t$$

Chauffons une masse m d'eau à l'aide d'un thermoplongeur de puissance P et mesurons la variation de la température ΔT en fonction du temps ($\Delta T = \theta - \theta_0$, où θ_0 est la température à l'instant initial.)

Comparons les valeurs de ΔT aux valeurs de Q On constate :

La variation de la température ΔT est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue Q par l'eau :

II.5.1 Relation entre la chaleur et la masse

Répetons l'expérience précédente avec une masse d'eau deux fois plus grande. m ; P

On constate : Pour une même augmentation de température ΔT , il faut attendre deux fois plus longtemps. La chaleur nécessaire pour chauffer une masse d'eau deux fois plus grande à la même température finale est le double de la chaleur précédente. Donc la chaleur Q reçue par l'eau est proportionnelle à sa masse m : $Q \sim m$

Q est proportionnelle à la masse (m) et Q est proportionnelle à la masse ΔT

On peut conclure que : $Q \sim m \Delta T \Rightarrow \frac{Q}{m \Delta T} = \text{constante } (c)$

La constante c est appelée capacité thermique ou calorifique massique. Elle dépend de la matière qui reçoit ou cède la chaleur et est exprimée en $J/Kg^\circ K$ (Joule par Kilogramme Kelvin).

La capacité thermique massique c représente la quantité de chaleur échangée par 1kg de substance lors d'une variation de température de $1^\circ K$ (ou de $1^\circ C$).

II.6 Expression générale de la quantité de chaleur Q

Finalement, la chaleur qu'il faut apporter à un corps de masse m et de capacité thermique c se calcule par la formule : $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$

On remarque que l'eau a une capacité thermique massique particulièrement élevée. C'est la raison pour laquelle elle est couramment utilisée pour transporter la chaleur dans les installations de chauffage ou encore pour évacuer les grandes quantités de chaleur d'un moteur à explosion vers le radiateur.

La quantité de chaleur, notée Q est la chaleur nécessaire pour porter la température d'un corps de la température T_1 à T_2 (en K ou en $^\circ C$).

La quantité de chaleur sensible Q , échangée par un corps qui passe d'une température T_1 à une température T_2 , est donnée par la relation suivante:

$$Q = m c(T_2 - T_1)$$

La chaleur sensible est la quantité de chaleur qui est échangée entre deux corps, sans changement de phase. Cet échange de chaleur se traduit par une modification de température des corps. L'unité est le joule.

II.6.1 Signe de la chaleur par convention

-Si un corps reçoit de la chaleur, la chaleur échangée par lui est une chaleur positive : $Q > 0$.

-Si un corps cède de la chaleur, la chaleur échangée par lui est une chaleur négative : $Q < 0$

II.7 Différentes expressions de la chaleur pour les systèmes $f(P,V,T)=0$:

Pour un système décrit par les trois variables P, V et T reliées par une loi d'état

$f(P,V,T) = 0$, la quantité de chaleur reçue au cours d'une transformation élémentaire s'écrit à l'aide de deux des trois variables sous la forme des équations suivantes:

$$\partial Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \quad (1)$$

$$\partial Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

L'échange d'énergie Q se fait sans déplacement de matière. Cet échange d'énergie n'a donc pas une origine mécanique (pas de travail). On dit qu'il y a eu échange d'énergie sous forme de chaleur. On relie la variation d'énergie dû à un transfert de chaleur à la variation de température par un coefficient de proportionnalité, appelé capacité calorifique C :

II.8 La capacité calorifique thermique C (J/K ou cal/K)

La capacité calorifique thermique ou capacité calorifique C (J/K ou cal/K) d'un corps est une grandeur qui mesure la chaleur qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un kelvin.

Lors d'une transformation impliquant un transfert de chaleur Q et un changement de température ΔT , la capacité calorifique thermique C du corps considéré dans la transformation peut en première approche être définie selon la relation suivante :

$$Q = C.\Delta T \Rightarrow C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)$$

d'où la relation de la capacité calorifique thermique C donnée par l'équation suivante :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

Inversement, elle permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de la chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Elle s'exprime en joules par kelvin (J/K). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante, plus la capacité thermique est grande.

C est une variable extensive si on double la masse du corps, il faut deux fois plus d'énergie pour obtenir la même variation de température. Par conséquent, C est proportionnel à la masse du corps. On introduit donc la variable intensive appelée chaleur spécifique c :

$$c = \frac{C}{m}$$

En principe c dépend de la température. En pratique, les variations sont faibles, et souvent une bonne approximation consiste à considérer c constant.

Pour l'eau à 15°C $c = 4,18 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{K} = 1\text{Kcal/Kg}^\circ\text{K}$

Exemple 1

Pour élever la température de 1 g d'eau de 1°K, la chaleur reçue par l'eau vaut

$Q = +4,186 \text{ J}$. Si 1g d'eau refroidit de 1°K, la chaleur cédée par l'eau vaut $Q = -4,186 \text{ J}$.

Une calorie est l'énergie qu'il faut fournir à 1 g d'eau afin d'élever sa température de 1 °C :

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J} ; 1\text{Kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J} = 4,186 \text{ KJ}$$

Exemple 2

Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 200g d'eau de $T_1 = 15^\circ\text{C}$ jusqu'à $T_2 = 90^\circ\text{C}$; $c_{\text{eau}} = 4180\text{J/Kg}^\circ\text{K}$

Solution :

$$Q_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_2 - T_1) = 200 \cdot 10^{-3} \cdot 4180 \cdot (90 - 15) = 627 \text{ Joule}$$

II.9 Les différents types de capacité calorifique thermique

Il peut donc être défini une capacité thermique molaire ou spécifique exprimée en $\text{J/K}\cdot\text{mol}^\circ\text{K}$ et une capacité thermique massique ou spécifique exprimée en $\text{J/Kg}\cdot^\circ\text{K}$

II.9.1 Capacité calorifique thermique massique ou Chaleur Massique (J/Kg°K)

Lorsqu'un système absorbe une quantité de chaleur infinitésimale δQ et que sa température varie d'une quantité infinitésimale dT (elle passe de T à $T + dT$), on définit la chaleur massique c du système par :

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad \text{ou } \delta Q = mcdT$$

m étant la masse du système et c la chaleur massique à la température T exprimée en J/Kg°K.

La capacité thermique massique ou chaleur massique spécifique (c en J/Kg°K) d'une matière est la chaleur reçue par 1kg de cette matière pour élever sa température de 1°K (ou 1°C)

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad \text{exprimée en } \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}} : c \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot \text{g}^\circ\text{K} \right) \quad \text{ou } \delta Q = mcdT$$

Tableau II.1 : Les capacités thermiques massique de quelque corps

Matière	$c(\text{J/Kg} \cdot ^\circ\text{K})$
Mercure	139
Cuivre	359
Fer	456
Béton	800 à 1000
Aluminium	900
Air	1000
Sodium	1256
Huile	2000
Pétrole	2093
Eau	4186
Glace	2060
Hydrogène	14300

II.9.2 Capacité calorifique thermique molaire ou chaleur molaire (J/Kmol.°K)

La capacité thermique molaire est donnée par la quantité d'énergie apportée par échange thermique pour élever d'une unité la température d'une mole d'une substance.

Dans le système international l'unité est par conséquent le joule par mol kelvin, (J/mol°K). La détermination des valeurs des capacités thermiques des substances relève de la

calorimétrie. La capacité thermique massique ou chaleur molaire spécifique c en $\text{J/Kg}^\circ\text{K}$) d'une matière est la chaleur reçue par 1kmole de cette matière pour élever sa température de 1°K (ou 1°C)

$$c = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad \text{ou } \delta Q = ncdT \quad \text{exprimée en } \text{J/Kmol.}^\circ\text{K} : \quad c(\text{J/K.mol}^\circ\text{K})$$

II.9.2.1 Capacité calorifique thermique molaire ou massique isobare C_P

En fixant V ou P , des équations (1) et (2) déjà établies en section II.7, on définit à partir de l'une ou l'autre de ces expressions suivantes :

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

$$C_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

Chaleur massique ou capacité calorifique thermique à pression constante

$$C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

Chaleur molaire ou capacité calorifique thermique molaire à pression constante

II.9.2.2 Capacité calorifique thermique molaire ou massique isochore C_v

En fixant V ou P , des équations (1) et (2) déjà établies, on définit à partir de l'une ou l'autre de ces expressions suivantes :

$$C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

Chaleur massique ou capacité calorifique thermique massique à volume constante

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

Chaleur molaire ou capacité calorifique thermique molaire à volume constante

Nous supposons dans ce qui suit (pour des raisons de simplicité) que les quantités c_V et c_P sont constantes.

Dans ce cas on écrit que :

$$Q_V = mc_V(T_2 - T_1) \text{ et}$$

$$Q_P = mc_P(T_2 - T_1)$$

Notations adoptées :

c_V et c_P pour les chaleurs massiques spécifiques. Elles s'expriment en (J/Kg°K).

$$C_P = mc_P \text{ et}$$

$C_V = mc_P$ pour les capacités calorifiques (ou thermiques) d'une masse m. Elles s'expriment en J/K.

Elles représentent la chaleur nécessaire pour faire varier la température du système de 1 degré Kelvin (1°K)

$$C_{mP} = Mc_P \text{ et}$$

$C_{mV} = Mc_V$ pour les capacités calorifiques (ou thermiques) molaires. Elles s'expriment en J/mole°K. M étant la masse molaire du corps étudié en Kg /mole.

Remarque importante : Il n'y a pas de norme de notation pour ces trois capacités calorifiques. On rencontre parfois également C_n , C , C_m , etc. Le meilleur moyen pour être sûr de la quantité dont laquelle on a affaire est de vérifier l'unité qui est donnée. Si la température T n'est pas trop éloignée de 298K, on pourra, en première approximation considérer les C_p indépendants de la température ; sinon, il faudra tenir compte de l'expression empirique des C_p trouvée dans les tables :

$$C_p = a + b.T + \gamma T^2 + d/T.....$$

En général la chaleur massique n'est pas constante mais varie faiblement avec l'augmentation de la température suivant la formule:

$$C(T) = a + bT + cT^2 + \dots$$

Les valeurs des paramètres a, b, c... sont tirés à partir de l'expérience et sont représentés sous forme de tableaux. Dans ce cas on calcule la quantité de chaleur échangée comme suit:

$$\Delta Q = m \int c(T) dT$$

II.10 Capacité calorifique thermique ou Chaleur massique pour les gaz parfaits

En pratique, le transfert thermique peut s'effectuer de deux façons :

-Si le volume du système ne varie pas, le transfert thermique, noté Q_v , s'écrit :

$$Q_v = m \cdot c_v \Delta T$$

-Si la pression imposée au système reste constante, le transfert thermique, noté Q_p , s'écrit :

$$Q_p = m \cdot c_p \Delta T$$

Le transfert thermique a souvent lieu à pression atmosphérique constante. c_v et c_p sont respectivement les capacités thermiques massiques à volume constant et à pression constante.

Quand on chauffe un gaz, il peut subir une variation de volume et produire un travail extérieur. Ce travail retire au gaz une quantité d'énergie susceptible d'accroître son échauffement.

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à une masse m de gaz pour élever sa température de T_1 à T_2 est fonction de la manière dont s'exécute l'échauffement.

Pour obtenir la même variation de température, il faut fournir plus de chaleur lorsque le volume varie.

Remarque :

Si Q est fonction des conditions l'échauffement : il en est donc de même pour la chaleur massique c :

Si échauffement à pression constante : Q_p , c_p

Si échauffement à volume constant : Q_v , c_v

c_p chaleur massique à pression constante

c_v chaleur massique à volume constant

On appelle chaleur massique d'un gaz à pression constante : $c_p = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_p}{\delta T}$

Chaleur massique d'un gaz à volume constant

On appelle chaleur massique d'un gaz à volume constant :

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_v}{\delta T}$$

Avec δQ_v quantité de chaleur nécessaire pour élever à volume constant la température de gaz de T à T + dT

II.10.1 Gaz parfaits monoatomiques

Dans le cas des gaz parfaits, les chaleurs massiques c_p et c_v sont indépendantes de la température. On démontre que : On trouve expérimentalement que la chaleur spécifique est indépendante de la température,

La valeur de la constante C_v dépend de la structure chimique du gaz.

– Pour les gaz monoatomiques, (Hélium, Néon, Argon,..)

$$c_v = \frac{3}{2}nR$$

gaz parfait monoatomique

$$c_p = 5 \text{ cal. mole}^{-1} . K^{-1}$$

$$c_v = 3 \text{ cal. mole}^{-1} . K^{-1}$$

II.10.2 Gaz parfaits diatomiques

Pour les gaz composés de deux atomes comme : dioxygène, diazote et l'air en première approximation

-gaz parfait diatomique

$$c_p = 7 \text{ cal. mole}^{-1} . K^{-1} \quad ; \quad c_v = 5 \text{ cal. mole}^{-1} . K^{-1}$$

Autres gaz

-gaz parfait triatomique $c_p = 9 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $c_v = 7 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

II.10.3 Relation entre c_p et c_v pour un gaz parfait, relation de Mayer

$c_p - c_v = R$ avec R : constante des gaz parfait $R = 8.32 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

En introduisant le rapport :

$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, la relation de Mayer s'écrit

$$c_v(\gamma - 1) = nR , \quad \text{d'où} \quad c_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad c_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Les capacités calorifiques molaires pour $n = 1$ sont donc $c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

Pour un gaz, on a toujours $c_p > c_v$ sur le même intervalle ΔT . On introduit le

coefficient $\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$ appelé exposant adiabatique.

l'indice adiabatique d'un gaz (corps pur ou mélange), aussi appelé coefficient adiabatique, exposant adiabatique ou coefficient de Laplace, noté γ est défini comme le rapport de ses capacités thermiques à pression constante (isobare) c_p et à volume constant (isochore) c_v :

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

Tableau II.2 : Exposant adiabatique de quelques corps.

Gaz	$c_v(\text{J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ expérimental	γ expérimental
He	12,5	1,666
Ar	12,5	1,666
N ₂	20,6	1,405
O ₂	21,1	1,396
CO ₂	28,2	1,302
C ₂ H ₆	30,3	1,220

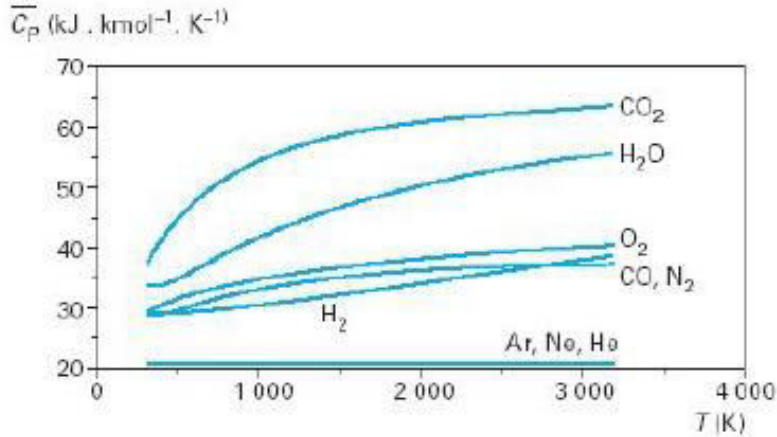


Figure II.3 : Capacités thermiques molaires de quelques gaz en fonction de la température

II.10.4 C_v et C_p pour un mélange de gaz parfaits

Dans de nombreuses applications pratiques, on a affaire non pas à des gaz purs, mais à des mélanges de gaz, dont la composition peut varier.

La loi de Dalton énonce un résultat capital : un mélange de gaz idéaux se comporte lui-même comme un gaz idéal.

La composition d'un mélange est généralement déterminée à partir soit des fractions molaires, soit des fractions massiques des constituants

Par ailleurs, la loi de conservation de la masse implique que la masse totale est égale à la somme des masses des constituants :

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n = \sum m_i$$

La fraction massique d'un constituant est par définition le rapport de la masse de ce constituant à la masse totale du mélange :

$$y_i = m_i/m \quad \text{et} \quad \sum_1^i y_i = 1$$

Chaque constituant se comporte donc comme s'il existait à la température T du mélange et occupait seul le volume V .

Physiquement, cela signifie que les champs de forces moléculaires des différents constituants n'interfèrent pas entre eux.

Mathématiquement, la loi de Dalton se traduit par les deux lois suivantes, P étant la pression totale :

$$P_i = x_i P$$

$$C_p = 1/m \left(\sum C_{p_i} m_i = \sum y_i C_{p_i} \right)$$

La capacité thermique massique à pression constante du mélange est égale à la somme des produits des capacités thermiques massiques des constituants par leurs fractions massiques.

La loi de Dalton signifie qu'un mélange de gaz idéaux se comporte lui-même comme un gaz idéal, dont la mole fictive aurait une masse molaire $M = \sum x_i M_i$.

Elle a pour conséquence que les résultats établis pour les gaz idéaux peuvent être utilisés pour calculer les évolutions des mélanges de ces gaz, ce qui est d'une importance capitale en pratique.

On a: $y_i = \frac{M_i}{M} x_i$

On peut aussi définir une constante équivalente des gaz idéaux par :

$$r = \frac{R}{M} \text{ (KJ/Kg}^\circ\text{K)}$$

En notations massiques, la constante des gaz idéaux du mélange s'exprime sous une forme très simple :

$$r = \sum y_i r_i$$

Par ailleurs,

$$H = \sum H_i \quad \text{et} \quad m C_p T = \sum C_{p_i} m_i T$$

On en déduit, En notations molaires, devient :

$$C_p = \sum x_i C_{p_i}$$

II.11 Capacité calorifique thermique pour les liquides et les solides

On distingue généralement entre chaleurs massiques à pression constante ou volume constant, notée C_p ou C_v :

Pour les solides ou liquides, on a : $C_p \sim C_v = C$, pour les gaz, les C_p sont différents des C_v

Chapitre II : Quantité de chaleur et travail

Les chaleurs massique et molaire dépendent de la nature de la substance et peu de la température. Dans le tableau II.3, on regroupe les valeurs de C de quelques substances. Ces valeurs sont valables pour des températures comprises entre 0 et 100°C.

Pour un solide ou liquide (phases condensées), la différence ($c_p - c_v$) $\rightarrow 0$ et on notera c (sans autre précision) la capacité thermique massique (moyenne) sur l'intervalle ΔT .

Tableau II.3 : Chaleurs massiques de quelques corps.

Substance	$c(J.mole^{-1}.K^{-1})$
Aluminium	880
Cuivre	390
Acier	630
Eau	4190
Huile	1970
Vapeur d'eau (à P=1atm)	2020
Air (à P= 1atm)	1010
Hydrogène (à P =1atm)	14500

II.11.1 Capacité calorifique thermique pour les solides

Dans le cas des solides, on considère que les chaleurs massiques ne varient pas en fonction de la pression.

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_P}{\delta T}$$

II.11.1.1 Influence de la nature des corps

La chaleur massique des solides dépend de la nature du corps. Le tableau suivant donne les chaleurs massiques de quelques corps dans les conditions normales de température et de pression : $P = 1 \text{ atm}$: et $T = 0^\circ\text{C}$.

Tableau II.4 : Chaleurs massiques de quelques corps

Corps	c ($Kcal.mole^{-1}.K$)	Corps	c ($Kcal.mole^{-1}.K$)
Eau	1	Cuivre	0,095
Glace	0,5	Fer	0,0113
Diamant	0,147	Plomb	0,031
Graphite	0,202	Argent	0,056
Mercure	0,033	Platine	0,032

II.11.1.2 Influence de la température

En général la chaleur massique d'un solide est une fonction croissante de la température. Aux basses températures, la chaleur massique des solides tend vers 0. Aux hautes températures la chaleur massique ne subit que de faibles variations. Dans un domaine de température qui dépend du corps considère la chaleur massique croit rapidement (figure II.4)

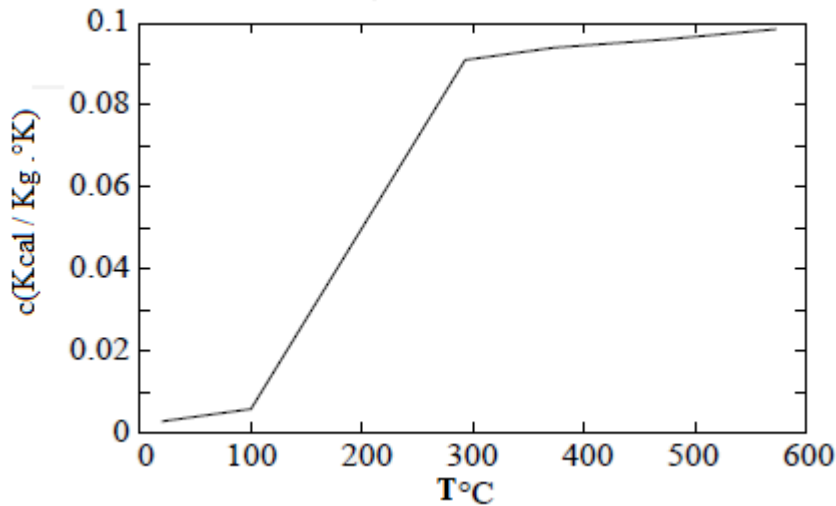


Figure II.4 : Chaleur massique du cuivre en fonction de la température

II.11.2 Chaleur massique des liquides

Comme pour les solides, on considère que les chaleurs massiques des liquides ne varient pas en fonction de la pression.

Les chaleurs massiques des liquides sont inférieures à celle de l'eau, et pour la plupart des liquides organiques elle est de l'ordre de 0,5 Kcal /Kg °K.

Chaleur massique de quelques liquides, P = 1 atm et T = 0°C

Tableau II.5 : Chaleurs massiques de quelques liquides

Corps	c (Kcal. mole ⁻¹ . K ⁻¹)
Eau	1
Acide acétique	0,485
Alcool éthylique	0,581
Graphite	0,202
Mercure	0,033
Benzène	0,419
Chloroforme	0,228

Il est également utile de mémoriser que pour l'eau à 1 atm, c_p (T = 15°C) = 1 cal/g.°K. C'est la définition même de la calorie déjà vue. La capacité thermique c_p de l'eau a le comportement ci-contre à 1 atm. On fait souvent l'approximation

$$c_p = c_v = 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{K} \quad \text{pour toute température et toute pression.}$$

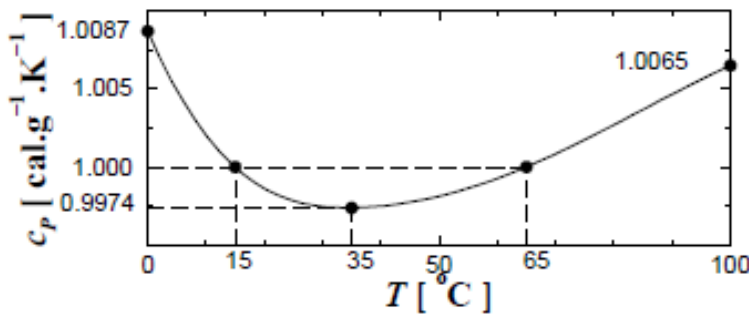


Figure II.5 : La variation de la capacité thermique de l'eau avec la température

II.12 Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations

a) Dans une transformation isochore (dV = 0), $Q_v = c_v dT$, d'où

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

$$Q_v = c_v(T_2 - T_1)$$

C_v étant la capacité calorifique à volume constant

b) Dans une transformation isobare ($dP = 0$), $Q_p = c_p dT$, d'où

$$Q_p = c_p(T_2 - T_1)$$

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

C_p étant la capacité calorifique à pression constante.

c) Dans une transformation adiabatique $Q = 0$.

Pour la relation entre les capacités calorifiques C_v et C_p , on établit, à partir de la relation $1 = p$, la relation de Mayer entre les capacités calorifiques C_p et C_v de n moles de gaz parfait : $c_p - c_v = nR$

II.13 Calorimétrie

La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. Ce sont par exemple, les quantités de chaleur nécessaires pour augmenter la température d'un corps, pour changer son état, ou bien encore les quantités de chaleur cédées par un corps qui refroidit (ou qui passe de l'état gazeux à l'état liquide ou encore de l'état liquide à l'état solide)

II.13.1 Le calorimètre

Un calorimètre est un récipient formé de parois quasi-adiabatiques, destiné à mesurer les échanges de chaleur. Cet échange peut se produire entre plusieurs corps et aussi mettre en jeu des changements d'états. Le calorimètre constitue un système thermodynamique isolé, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur) avec l'extérieur.

Le calorimètre participe aux échanges de chaleur avec les corps qu'il contient. Il est caractérisé par sa capacité calorifique C (exprimée en J/K) : c'est la chaleur échangée par le calorimètre si sa température varie de 1°K (de 1°C). Si la température du calorimètre varie de ΔT , la chaleur qu'il reçoit/qu'il fournit vaut : $Q = C \cdot \Delta T$

La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet le calcul et la mesure des chaleurs.

Pour que la chaleur soit accessible par le calcul, il est nécessaire de l'identifier à la variation d'une fonction d'état, ce qui n'est pas possible dans un cas général. On choisit des conditions particulières dans lesquelles cette identification est possible : par exemple à pression constante, et dans ce cas les chaleurs mises en jeu au sein du calorimètre sont égales à la variation de l'enthalpie $\Delta H = Q_p$, ou à volume constant dans une bombe calorimétrique, et dans ce cas les chaleurs mises en jeu sont égales à la variation de l'énergie interne $\Delta U = Q_v$. Pour les mesures, on utilise un calorimètre, dans les conditions du calcul.

II.13.1.1 Principe de base

Le calorimètre est un dispositif permettant d'obtenir un système thermodynamique isolé c'est-à-dire qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur). Sa paroi est souvent indéformable donc $W = 0$ et l'évolution du système contenu dans le calorimètre est adiabatique donc $Q = 0$.

Cependant il y a des transferts thermiques entre les différentes parties du calorimètre : constituants étudiés, accessoires, paroi... Comme il n'y a aucun échange thermique avec l'extérieur, cela implique que la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle : $\sum Q_i = 0$

Les principes de la calorimétrie (principe des transformations inverses et principe de l'égalité des échanges de chaleur) s'appliquent à des systèmes isolés thermiquement.

La méthode calorimétrique utilisée par le calorimètre de Berthelot ou le calorimètre métallique consiste à mesurer la variation de température subie par un liquide (eau, huile) ou un métal (cuivre, aluminium), mis en contact avec le système à étudier, variation qui est proportionnelle à la quantité de chaleur cherchée. Avec le calorimètre à glace, on mesure la masse (ou le volume) de glace ayant fondu au contact du système, à température constante.

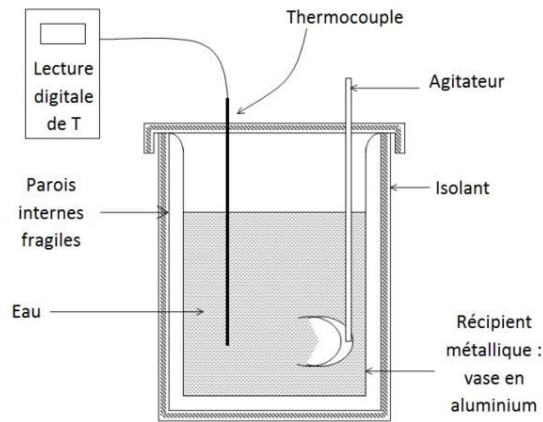


Figure II.6: Calorimètre de BERTHELOT

Dans un calorimètre de capacité thermique C_{cal} , on introduit une masse m_1 d'un liquide de capacité calorifique massique c_1 , ayant une température initiale T_1 , après quelque temps, la température initiale du calorimètre est donc aussi égale à T_1 . On ajoute un corps de masse m_2 , ayant une température initiale $T_2 > T_1$. Sa capacité calorifique massique c_2 est inconnue. Après peu de temps, la température d'équilibre du mélange (calorimètre + liquide + corps inconnu) mesurée vaut T_{eq} .

- chaleur reçue par le calorimètre : $Q_{cal} = c_{cal}(T_{eq} - T_1)$
- chaleur reçue par le liquide froid : $Q_1 = m_1 \cdot c_1(T_{eq} - T_1)$
- chaleur cédée par le corps chaud : $Q_2 = m_2 \cdot c_2(T_{eq} - T_2)$

Comme les parois du calorimètre sont adiabatiques, aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur et on a donc l'équation thermique suivante :

$$Q_{cal} + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow c_{cal}(T_{eq} - T_1) + m_1 \cdot c_1(T_{eq} - T_1) + m_2 \cdot c_2(T_{eq} - T_2) = 0$$

II.13.1.2 Les différents types de calorimètres

Schématiquement, un calorimètre comporte toujours d'une part le système étudié qu'on appellera l'échantillon, en bon contact thermique avec son contenant, et d'autre part une enceinte thermostatique qui l'entoure plus ou moins complètement. Entre les deux, les échanges thermiques sont soit défavorisés calorimètres *adiabatiques*, constituant les deux premières familles ci-dessous, ou au contraire favorisés calorimètres *diathermes*, constituant les deux familles suivantes. Cela conduit à distinguer cinq familles principales :

II.13.1.2.1 Les calorimètres adiabatiques vrais

Où, en vue d'annuler presque complètement les échanges thermiques entre échantillon et enceinte thermostatique, la température de cette dernière est asservie à celle de l'échantillon. On mesure la variation de température de l'échantillon. Exemple : calorimètre de mesure de C_p à basse et très basse température.

II.13.1.2.2 Les calorimètres quasi adiabatiques

Où seule une isolation thermique est utilisée pour limiter les échanges thermiques entre échantillon et enceinte thermostatique. Comme pour les adiabatiques vrais, on mesure la variation de température de l'échantillon, mais on doit la corriger par une évaluation des échanges thermiques résiduels.

Exemple : calorimètre quasi adiabatique à eau

II.13.1.2.3 Les calorimètres à fluxmètre thermique

Où, au contraire des précédents, on favorise l'échange thermique entre échantillon et enceinte thermostatique, tout en mesurant la fraction habituellement importante qui traverse le fluxmètre qui les relie.

Exemple : microcalorimètre Tian-Calvet

II.13.1.2.4 Les calorimètres à changement de phase

Qui favorisent également l'échange thermique et où la mesure porte sur la quantité de matière ayant subi le changement de phase.

Exemple : calorimètres à glace de Lavoisier et Laplace, ou encore de Bunsen.

II.13.1.2.5 Calorimètres à compensation de puissance

Où l'effet thermique produit par le phénomène étudié est en permanence annulé in situ au niveau même de l'échantillon, le plus souvent par effet Joule, mais aussi par effet Peltier ou pneumatique en profitant de l'échauffement ou du refroidissement obtenu par compression ou

décompression d'un gaz. La compensation de puissance peut s'appliquer à tout calorimètre différentiel des familles précédentes. Elle prime alors dans la description du calorimètre car c'est sur elle que repose la mesure.

Exemple :

Calorimètre différentiel à balayage et à compensation de puissance.

Certains calorimètres, comme les « calorimètres de réaction » utilisés en génie des procédés, peuvent passer d'une famille à l'autre, selon le mode opératoire adopté : nous les appelons « hybrides ». D'autres, appelés « calorimètres par consommation d'oxygène », utilisés dans les études d'incendie, évaluent de manière indirecte l'énergie thermique produite.

11.13.1.3 La valeur en eau ou la masse en eau du calorimètre μ_e

Un calorimètre n'est pas neutre lors des échanges d'énergie, il absorbe une partie de l'énergie mise en jeu lors de transferts thermiques se déroulant en son sein. Pour en tenir compte, on considère qu'à chaque calorimètre correspond une certaine masse d'eau qu'il faudrait chauffer ou refroidir en même temps que le système étudié. Cette masse d'eau est appelée valeur en eau ou masse en eau (ou chaleur en eau) du calorimètre. Sa détermination est préalable à toute utilisation du calorimètre.

En sciences physiques et chimiques, la valeur en eau ou équivalent en eau ou masse en eau d'un dispositif expérimental est la masse d'eau qui aurait les mêmes propriétés que le dispositif dans le contexte de l'étude menée.

En calorimétrie, par exemple, la valeur en eau d'un calorimètre est la masse d'eau fictive μ_e qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre utilisé.

En calorimétrie, la valeur en eau d'un corps est la masse d'eau fictive μ_e qui a la même capacité thermique que le corps.

Soit :

C_m = capacité thermique du corps exprimée en $J/^\circ K$

C_{eau} = chaleur massique de l'eau, soit $4185 J/^\circ K \cdot Kg$

C: Capacité thermique massique appelée aussi chaleur massique ou chaleur spécifique.
Elle est exprimée en $(J./^\circ K)$ ou en $(cal/^\circ K)$

c : chaleur massique spécifique ou capacité thermique spécifique qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps pour que sa température s'élève de 1°C ou 1°K . Elle est exprimée en $(\text{J}/\text{Kg}\cdot^{\circ}\text{K})$ ou en $(\text{cal}/\text{Kg}\cdot^{\circ}\text{K})$ d'où :

$$C = m \cdot c$$

m : masse du corps ;

C : capacité calorifique

c : chaleur massique

Alors, en générale, la valeur en eau est défini par : $m = \frac{C}{c}$

II.13.1.3.1 Détermination théorique de μ_e

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

Le calorimètre participe aux échanges de chaleur avec les corps qu'il contient. Il est caractérisé par sa capacité calorifique C_{cal} (exprimée en J/K). et de variation de température ΔT , la chaleur Q_{cal} qu'il reçoit ou qu'il fournit vaut:

$$Q_{cal} = C_{cal} \Delta T$$

Avec : $C_{cal} = \mu_{eau} \cdot c_{eau}$

$$\Rightarrow \mu_{eau} = \frac{C_{cal}}{c_{eau}}$$

C_{cal} : capacité calorifique ou chaleur massique du calorimètre et

c_{eau} : capacité calorifique ou chaleur massique avec : $c_{eau} = 4,18 \text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{K} = 1 \text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{K}$

D'où :

$$\mu_e = \frac{C_m}{c_{eau}}$$

μ_e la masse équivalente en eau du calorimètre et ces accessoires ou la valeur la masse en eau.

c_{eau} : la chaleur massique spécifique de l'eau liquide, soit $4180 \text{ J}/\text{Kg}\cdot^{\circ}\text{K}$

II.13.1.3.2 Détermination de μ_e par la méthode des mélanges

Dans un calorimètre de capacité thermique C_{cal} , on introduit une masse m_1 d'un liquide de capacité calorifique massique c_1 , ayant une température initiale T_1 , après quelque temps, la température initiale du calorimètre est donc aussi égale à T_1 . On ajoute un corps de masse m_2 , ayant une température initiale $T_2 > T_1$. Sa capacité calorifique massique c_2 est inconnue. Après peu de temps, la température d'équilibre du mélange (calorimètre + liquide + corps) mesurée vaut T_{eq} .

-chaleur reçue par le calorimètre $Q_{cal} = C_{cal}(T_{eq} - T_1)$; avec $C_{cal} = \mu_{eau} \cdot c_{eau}$

$$\Rightarrow Q_{cal} = C_{cal}(T_{eq} - T_1) = \mu_{eau} \cdot c_{eau}(T_{eq} - T_1)$$

- chaleur reçue par le liquide froid : $Q_1 = m_1 c_1 (T_{eq} - T_1)$

- chaleur cédée par le corps chaud : $Q_2 = m_2 c_2 (T_{eq} - T_2)$

Comme les parois du calorimètre sont adiabatiques, aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur et on a donc l'équation thermique suivante :

$$\sum Q_i = 0$$

$$\Rightarrow Q_{cal} + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{eau} \cdot c_{eau}(T_{eq} - T_1) + m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) + m_2 c_2 (T_{eq} - T_2) = 0 \Rightarrow$$

$$\mu_{eau} = - \frac{[m_2(T_{eq} - T_2) + m_1(T_{eq} - T_1)]}{T_{eq} - T_1}$$

Exercice d'application :

Dans un calorimètre contenant 100g d'eau à $T = 10^\circ\text{C}$ on y ajoute 200g d'eau chaud à 80°C .

Calculer la valeur en eau (μ_{eau}) du calorimètre.

Donnée : $T_{eq} = 35^\circ\text{C}$; $c_{eau} = 1\text{Cal/g}^\circ\text{K}$

Solution :

$$\mu_{\text{eau}} = - \frac{[100(35 - 10) + 200(35 - 80)]}{35 - 10} = 260\text{g}$$

II.13.1.4 Calcul de la température d'équilibre T_{eq}

Détermination de la température d'équilibre d'un mélange de constituants introduits à différentes températures.

Considérons un système calorimétrique constitué de i corps définis par leur masse m_i , leur capacité calorifique C_i et leur température initiale avant mélange T_i . La chaleur mise en jeu par chaque corps pour atteindre l'équilibre de température T_{eq} , s'il n'y a pas de changement d'état ni de réaction chimique, est donnée par la relation :

Appliquons la relation suivante du principe de la calorimétrie : $\sum Q_i = 0$

$$\sum m_i C_i (T_{\text{eq}} - T_i) = 0$$

Lorsqu'un corps chaud est mis en contact avec un corps froid

Le corps chaud cède de la chaleur au corps froid : Q_{perdue}

Le corps froid va gagner de la chaleur : $Q_{\text{gagnée}}$

La quantité de chaleur gagnée par le corps froid, qui s'échauffe est égale à la quantité de chaleur perdue par le corps chaud, qui se refroidit

Si un corps gagne plus de chaleur qu'il n'en perd pas, il s'échauffe.

Si un corps perd plus de chaleur qu'il n'en gagne, il se refroidit.

Ainsi si deux corps sont à deux températures T_1 et T_2 , un échange de chaleur se produit à la température finale $T_{\text{équilibre}}$ T_e

En appliquant le principe de la calorimétrie qui est le principe de la conservation de la quantité de chaleur on obtient :

$$Q_{\text{perdue}} + Q_{\text{gagnée}} = 0$$

Dans un calorimètre de capacité thermique C_{cal} , on introduit une masse m_1 d'un liquide de chaleur spécifique massique c_1 , ayant une température initiale T_1 après quelque temps, la température initiale du calorimètre et ces accessoires est donc aussi égale à T_1 .

On ajoute un corps de masse m_2 , ayant une température initiale $T_2 > T_1$. Sa chaleur

spécifique (massique) c_2 . Après peu de temps, la température d'équilibre du mélange (calorimètre + corps froid + corps chaud) mesurée vaut T_e .

En appliquant le principe de la calorimétrie qui est le principe de la conservation de la quantité de chaleur on obtient :

$$Q_{Chaude} + Q_{Froide} + Q_{Calorimètre} = 0$$

- chaleur reçue par le calorimètre $Q_{Calorimètre} : Q_{cal} = c_{cal} (T_{eq} - T_1)$

- chaleur reçue par le liquide froid $Q_{Froide} : Q_1 = m_1 \cdot c_1 (T_{eq} - T_1)$

- chaleur cédée par le corps chaud $Q_{Chaude} : Q_2 = m_2 \cdot c_2 (T_{eq} - T_2)$

Comme les parois du calorimètre sont adiabatiques, aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur et on a donc l'équation thermique suivante : $Q_{cal} + Q_1 + Q_2 = 0$

$$\Rightarrow c_{cal} (T_{eq} - T_1) + m_1 \cdot c_1 (T_{eq} - T_1) + m_2 \cdot c_2 (T_{eq} - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow m_1 c_1 T_{eq} + m_2 c_2 T_{eq} + C_{cal} T_{eq} - (m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 + C_{cal} T_1) = 0 \Rightarrow$$

$$T_{eq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 + C_{cal} T_1}{m_1 + m_2 + C_{cal}}$$

On peut généraliser cette formule pour un mélange de i constituants

$$T_{eq} = \frac{\sum m_i c_i T_i}{C_{cal} + \sum m_i c_i}$$

Si on néglige la capacité calorifique du calorimètre C_{cal} et lorsqu'il s'agit du même corps $\Rightarrow c_1 = c_2 = c_3 \dots \Rightarrow$

$$T_{eq} = \frac{\sum m_i T_i}{\sum m_i}$$

Exemple :

Calculer la température d'équilibre T_{eq} lorsqu'on mélange 200g à $T = 80^\circ\text{C}$ avec 300g d'eau à $T = 20^\circ\text{C}$

Les corps sont de même nature

$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{\sum m_i T_i}{\sum m_i} = \frac{200 \times 20 + 300 \times 80}{200 + 300} = 44^\circ C$$

$$Q_{calorimètre} = Q_{cal} = Q_{H_2O}$$

$$Q_{cal} = Q_{H_2O}$$

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T ; \quad \Delta T = T_{eq} - T_1$$

$$Q_{cal} = C_{cal} \Delta T = \mu_e c_{cal} \Delta T$$

$$\mu_e c_{cal} \cdot \Delta T = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T \quad \Rightarrow \quad \mu_e = \frac{m_{H_2O} c_{H_2O}}{c_{cal}}$$

11.13.1.5 Calcul de la chaleur de combustion à volume constant Q_v

La détermination des chaleurs de combustion est très importante dans l'industrie des combustibles car elle permet la mesure de leur pouvoir calorifique. On procède dans une bombe calorimétrique. On introduit m_{lg} de combustible dans la bombe remplie avec suffisamment d'oxygène sous pression pour que la combustion soit complète. La bombe est immergée dans un calorimètre contenant une grande quantité d'eau m_{eau} de capacité calorifique C_{eau} ; la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique (bombe + calorimètre) est C_{cal} . Soit T_i la température initiale. On déclenche la réaction par un système de mise à feu. La température du calorimètre augmente et se stabilise à T_{eq} .

Appelons Q_{comb} la chaleur dégagée par la réaction de combustion. Cette chaleur est absorbée par l'ensemble calorimétrique et les produits de la réaction présents dans la bombe. On néglige l'influence de ces produits devant la masse élevée du calorimètre et de l'eau qu'il contient.

La relation de calorimétrie permet d'écrire: $\sum Q_i = 0$.

$$Q_{combustion} + (m c_{eau} + C_{cal})(T_{eq} - T_i)$$

Les capacités calorifiques sont déterminées ici à volume constant C_V .

La résolution de cette équation permet de déterminer Q_{comb} pour une masse de 1g de produit.

II.13.1.6 Calcul de la chaleur de combustion à pression constante Q_p

Après la détermination de la chaleur de combustion à volume constant, Q_v , elle permet ensuite de calculer la chaleur à pression constante Q_p correspondant à une variation d'enthalpie, grâce à la relation approchée:

$$Q_p = Q_v + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

Δn_{gaz} est la variation du nombre de moles de gaz au cours de la réaction de combustion.

R est la constante du gaz parfait.

T est la température exprimée en kelvins (°K).

En général un combustible est utilisé à la pression atmosphérique constante. Il est donc utile de connaître la chaleur de combustion Q_p qu'il est possible de déterminer grâce à la calorimétrie.

II.13.1.7 Chaleurs latentes de changement d'état physique

La quantité de chaleur, notée Q est la chaleur nécessaire pour porter la température d'un corps de la température T_1 à T_2 (en K ou en °C). C'est aussi l'énergie nécessaire pour effectuer un changement d'état.

Exemple : passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Le changement d'état physique se fait sans variation de température.

La chaleur latente étant une forme d'énergie. L'unité est le joule.

II.13.1.7.1 Définition

On appelle chaleur latente de changement d'état d'une substance, la quantité de chaleur L nécessaire pour effectuer, à température constante, le changement d'état physique de

l'unité de masse du corps, la pression restant constante et égale à la pression d'équilibre entre les deux états.

$$Q(\text{ J/Kg}) = mL$$

II.13.1.7.2 Fusion et chaleur latente de fusion

Lorsqu'il y a changement d'état physique des corps purs (solide \rightarrow liquide,...), il n'y a pas l'effet habituel de variation de la température, malgré l'échange de chaleur.

Comme la glace, toute substance pure fond (c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide) à une température qui lui est propre : sa température de fusion, notée T_f . Le tableau II.6 donne les températures de fusion de quelques substances courantes : Nous avons vu qu'un apport de chaleur peut augmenter la température d'un corps. Cependant, si le corps se trouve à sa température de fusion, un apport de chaleur ne va plus augmenter sa température, mais toute la chaleur reçue sera utilisée pour changer le corps de l'état solide à l'état liquide.

Tableau II.6 : Températures de fusion de quelques substances

Substance	Température de fusion (°C)
Acier	1515
Aluminium	660
Ethanol	-117
Fer	1535
Glace	0
Huile	-10
Mercure	-39
Tungstène	3410
Hélium	-272
Air	-220
Plomb	327
Or	1064
Diamand	3540

La chaleur Q nécessaire à la fusion d'un corps solide de masse m se calcule par la formule :

$$Q = m \cdot L_f > 0$$

L_f est la chaleur latente de fusion. Elle est caractéristique de la substance. Son unité est le J/Kg. Sa valeur représente l'énergie qu'il faut fournir à 1 kg de la substance pour la faire fondre entièrement.

Tableau II.7: chaleur latente de fusion de quelques substances

Substance	L_f (J/Kg)
Aluminium	396
Fer	267
Glace	330
Mercure	11
Plomb	25

II.13.1.7.3 Solidification

Tout corps pur se solidifie à une température qui lui est propre. Cette température de solidification est la même que la température de fusion T_f en valeur absolue

$$L_s = -L_f$$

Durant ce changement d'état, le liquide cède de l'énergie thermique à son environnement. La chaleur Q cédée par un corps liquide de masse m lors de sa solidification se calcule par la formule :

$$Q = m.L_s = -m.L_f < 0$$

avec L_s la chaleur latente de solidification du corps.

II.13.1.7.4 Vaporisation et chaleur latente de vaporisation

Comme l'eau, toute substance pure entre en vaporisation (c'est-à-dire passe de l'état liquide à l'état gazeux) à une température qui lui est propre: sa température de vaporisation, notée T_v . Le tableau suivant donne les températures de vaporisation de quelques substances courantes :

Tableau II.8 : Température de vaporisation de quelques substances

Substance	L_v (J/Kg)
Azote	200
Eau	2300
Ethanol	850
Fer	6310
Dioxyde de carbone	590
Hélium	25
Dihydrogène	452
Mercure	300
Dioxygène	213

A la température de vaporisation, toute la chaleur fournie à un liquide sert au changement de l'état liquide à l'état gazeux. La température reste constante durant la vaporisation. La chaleur Q nécessaire à la vaporisation d'un liquide de masse m se calcule par la formule :

$$Q = m \cdot L_v > 0$$

L_v est la chaleur latente de vaporisation. Tout comme pour la chaleur latente de fusion, elle est caractéristique de la substance et son unité est le J / kg . Elle représente l'énergie qu'il faut fournir à 1 kg de liquide pour le vaporiser entièrement.

Tableau II.9 : chaleurs latentes de vaporisation de quelque corps

Substance	Température de vaporisation (°C)
Aluminium	2467
Mazout	210 à 380
Mercure	357
Eau	100
Ethanol	78,5
Butane	1
Propane	-45
Oxygène	-183
Azote	-196
Hélium	-267

II.13.1.7.5 Condensation

Tout corps pur passe de l'état gazeux à l'état liquide à sa température de liquéfaction, qui est la même que la température de vaporisation T_V . Durant ce changement d'état, le gaz cède de l'énergie thermique à son environnement.

La chaleur Q cédée par un gaz de masse m lors de sa condensation se calcule par la formule :

$$Q = -mL_V$$

avec L_V la chaleur latente de vaporisation du corps.

Tableau II.10 : Chaleur latente et de vaporisation de quelques corps :

Corps	L_{fusion} Kcal/kg	$L_{\text{vaporisation}}$ Kcal/kg
Eau	79,7	539
Aluminium	95	2575
Argent	25	557
Cuivre	49,8	1144
Fer	59	1495
Plomb	5,49	205,1
Acide acétique	46,3	97

La chaleur latente de fusion de l'eau est supérieure aux autres chaleurs latentes de fusion.

II.13.1.8 Détermination d'une chaleur de changement d'état: mélange eau, glace à pression constante

A pression constante, pour un corps pur de masse m , comme l'eau, ayant atteint sa température de changement d'état, il lui faut une quantité d'énergie supplémentaire pour changer son état physique : c'est l'énergie massique de changement d'état physique, appelée aussi chaleur latente de changement d'état noté L . On la détermine la relation suivante :

$$Q = m.L$$

$$\sum Q_i = 0$$

$$Q_1 + Q_{cal} + Q_2 + Q_{fusion} = 0$$

$$m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(T_{\text{eq}} - T_1) + C_{\text{calorimètre}}(T_{\text{eq}} - T_1) + m_{\text{glace}}c_{\text{glace}}(T_{\text{eq}} - T_2) + m_{\text{glace}}L_f = 0$$

$C_{\text{calorimètre}}$: La capacité calorifique du calorimètre en Joule par kelvin ($\text{J}/^\circ\text{K}$)

m_{eau} : masse de l'eau liquide en Kg

m_{glace} : masse de la glace en Kg

c_{eau} : La capacité calorifique de l'eau liquide, soit $4180(\text{J}/\text{Kg}^\circ\text{K})$

c_{glace} : La capacité calorifique de la glace

L_f : chaleur latente de fusion de la glace en (J/Kg)

II.13.1.8.1 Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace L_f

Dans le cas où se produit un changement d'état, on peut déterminer par calorimétrie la chaleur latente, plus précisément appelé enthalpie de fusion, pour éviter les confusions, dans le cas où la chaleur est communément associé à la température d'un objet de changement d'état L_f .

On introduit un morceau de glace de masse m_1 , de capacité calorifique c_1 à la température $T_1 < 0$ (en $^\circ\text{C}$) dans un calorimètre contenant une masse m_2 d'eau liquide de capacité c_2 et à la température $T_2 > 0$. La température finale d'équilibre est $T_{\text{eq}} > 0$.

Les chaleurs mises en jeu par transferts thermique dans le calorimètre sont résumés sur le diagramme suivant:

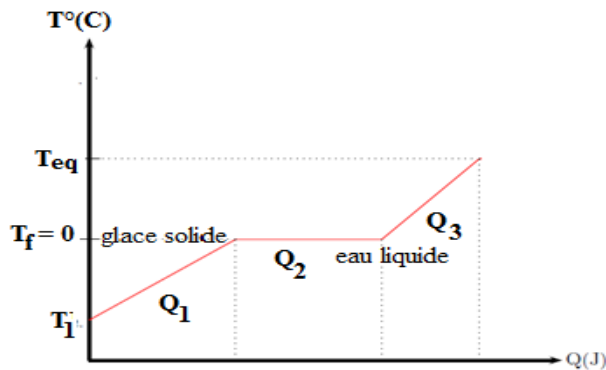


Figure II.7 : Analyse thermique de la glace

-Chaleur pour élever la température de la glace de T_1 à 0 °C : $Q_1 = m_1 C_1(0 - T_1)$

-Chaleur de fusion de la glace à 0 °C : $Q_2 = m_1 L_f$

-Chaleur pour élever la température de l'eau provenant de la fusion de la glace de 0 à T_{eq} : $Q_3 = m_1 C_2(T_{eq} - 0)$

-Chaleur perdue par l'eau à T_2 : $Q_4 = m_2 C_2(T_{eq} - T_2)$

Appliquons alors la relation de calorimétrie: $\sum Q_i = 0$.

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0.$$

$$m_1 C_1(0 - T_1) + m_1 L_f + m_1 C_2(T_{eq} - 0) + m_2 C_2(T_{eq} - T_2) = 0$$

On en déduit l'équation qui détermine la chaleur latente de fusion de la glace L_f

$$L_f = - \frac{[m_1 c_1(0 - T_1) + m_1 c_2(T_{eq} - 0) + m_2 c_2(T_{eq} - T_2)]}{m_1}$$

La mesure de T_{eq} , permet de déterminer la chaleur Latente de fusion de la glace L_f .

Approximations : On a négligé ici la capacité calorifique du calorimètre et on a considéré que les capacités calorifiques de l'eau et de la glace étaient constantes alors qu'en réalité elles dépendent de T . Précisons en outre que les capacités calorifiques sont déterminées ici à pression constante c_p

I1.13.1.8.2 Apport de chaleur : les différentes étapes en résumé

Considérons un corps solide de masse m qui se trouve initialement à la température T_{init} .

Apportons continuellement de la chaleur à ce corps

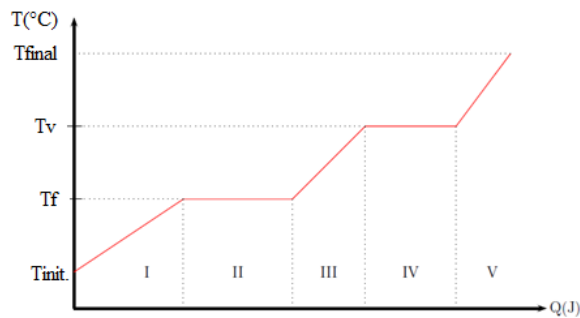


Figure II.8 : Analyse thermique d'un solide

Le graphe montre la variation de la température du corps de la chaleur qu'il reçoit.

Phase I : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du solide jusqu'à la température de fusion : $Q_I = m \cdot c_{solide}(T_f - T_{initiale})$

Phase II : la chaleur reçue est utilisée pour fondre le solide : $Q_{II} = m \cdot L_f$

Phase III : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du liquide de la température de fusion jusqu'à la température de vaporisation : $Q_{III} = m \cdot c_{liquide}(T_v - T_f)$

Phase IV : la chaleur reçue est utilisée pour vaporiser le liquide : $Q_{IV} = m \cdot L_v$

Phase V : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du gaz :

$$Q_V = m \cdot c_{gaz}(T_{finale} - T_v)$$

Exercice d'application

1-Dans un calorimètre 50 ml de l'eau froide de température 20°C, on introduit une plaque en acier de masse 50g et de température 90°C, la température atteinte est de $T_{e_1} = 45^\circ\text{C}$. Sachant que la quantité de chaleur reçue par l'ensemble eau-calorimètre est égale à 4375 cal. Calculer :

a-La valeur en eau du calorimètre.

b-La capacité thermique de l'acier.

2-Dans le même calorimètre qui contient de l'eau et de l'acier, on introduit 100g de glace de température 0°C, la température d'équilibre atteinte est $T_{e_2} = 11,39^\circ\text{C}$. Calculer la chaleur latente de fusion de la glace L_f

$$\text{Donnée : } C_{p(\text{H}_2\text{O})} = 1\text{cal/g}^\circ\text{C} ; T_{f(\text{glace})} = 0^\circ\text{C}$$

Solution :

$$1- Q_{\text{Cal}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} = 4375\text{cal}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{e_2} - T_1) + m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{e_1} - T_1) = 4375$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4375 - m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{e_1} - T_1)}{c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{e_2} - T_{e_1})}$$

$$\Rightarrow \mu_{H_2O} = \frac{4375 - 50 \times 1(45 - 20)}{1 \times (45 - 20)} = 125g$$

$$Q_{Cal} + Q_{H_2O} + Q_{Acier} = 0 \Rightarrow Q_{Acier} = -(Q_{Cal} + Q_{H_2O}) = -4375$$

$$Q_{Acier} = m_{Acier} c_{Acier}(T_{e_1} - T_1) = -4375$$

$$\Rightarrow c_{Acier} = \frac{-4375}{m_{Acier}(T_{e_1} - T_1)} \Rightarrow c_{Acier} = \frac{-4375}{50 \times (45 - 90)} = 1,94 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$2- Q_{Cal} + Q_{H_2O} + Q_{Acier} + Q_{glace} = 0$$

$$Q_{glace} = m_{glace} L_{fusion} + m_{glace} c_{eau}(T_{e_2} - T_{fusion})$$

$$\mu_{H_2O} c_{H_2O}(T_{e_2} - T_{e_1}) + m_{H_2O} c_{H_2O}(T_{e_2} - T_{e_1}) + m_{Acier} c_{Acier}(T_{e_2} - T_{e_1}) + m_{glace} L_{fusion} + m_{glace} c_{eau}(T_{e_2} - T_{fusion}) = 0$$

$$\Rightarrow L_{fusion} = - \frac{[(T_{e_2} - T_{e_1})(\mu_{H_2O} c_{H_2O} + m_{H_2O} c_{H_2O} + m_{Acier} c_{Acier}) + m_{glace} c_{eau}(T_{e_2} - T_{fusion})]}{m_{glace}}$$

$$\Rightarrow L_{fusion} = - \frac{[(11,39 - 45)(125 \times 1 + 50 \times 1 + 50 \times 1,94) + 100 \times 1 \times (11,39 - 0)]}{100} = 80,02 \text{ cal/g}$$

11.14 Le travail des forces de pression

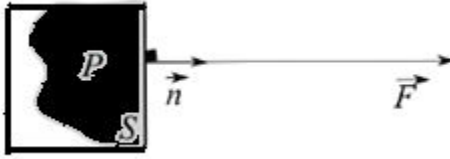
Travail des forces de pression : échange d'énergie d'origine macroscopique, c'est-à-dire le travail des forces définies à notre échelle et qui s'exercent sur la surface délimitant le système thermodynamique.

11.14.1 Expression générale du travail des forces de pression

Considérons un fluide placé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement. Posons un poids P sur le piston exerçant une force F

a) Force pressante

Le fluide situé d'un côté d'une paroi de surface S, caractérisé par une pression P, exerce sur la paroi une force pressante \vec{F} telle que :



$$\vec{F} = P S \vec{n}$$

F en newton (N)

P en pascal (Pas)

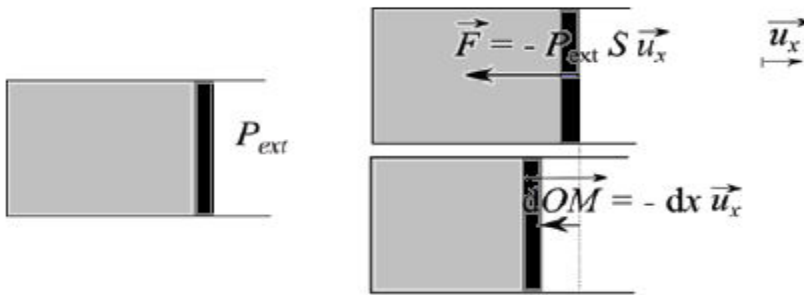
S en mètre (m^2)

\vec{n} est le vecteur unitaire normal (perpendiculaire à la paroi) sortant (dirigé du fluide vers l'extérieur).

b) Travail des forces pressantes

Il y a travail à chaque fois qu'il y a déplacement du point d'application d'une force. Le travail élémentaire d'une force est le produit scalaire entre la force et le déplacement élémentaire :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$



En remplaçant force et déplacement par leurs expressions, on a :

$$\delta W = (-P_{ext} S \vec{u}_x) \cdot (-dx \vec{u}_x)$$

$S dx = dV$ Est le volume gagné par le milieu extérieur.

$$\text{Ainsi } \delta W_{ext} = P_{ext} dV$$

Lorsque l'on se trouve dans la situation particulière pour laquelle le volume gagné par le milieu extérieur est le volume perdu par le système, on a :

$$\delta W_{ext} = -P_{ext} dV$$

Transformation quelconque

$$\delta W_{ext} = - P_{ext} dV$$

Transformation mécaniquement réversible : $\delta W_{rev} = - P_{ext} dV$

c) **Travail au cours d'une transformation finie entre un état initial E.I. et un état final E.F.**

$$W = \int_{E.I}^{E.F} \delta W$$

Lors d'une compression $dV < 0$, $W > 0$, le fluide reçoit du travail de la part du milieu extérieur. Lors d'une détente, $W < 0$, le fluide cède du travail au milieu extérieur.

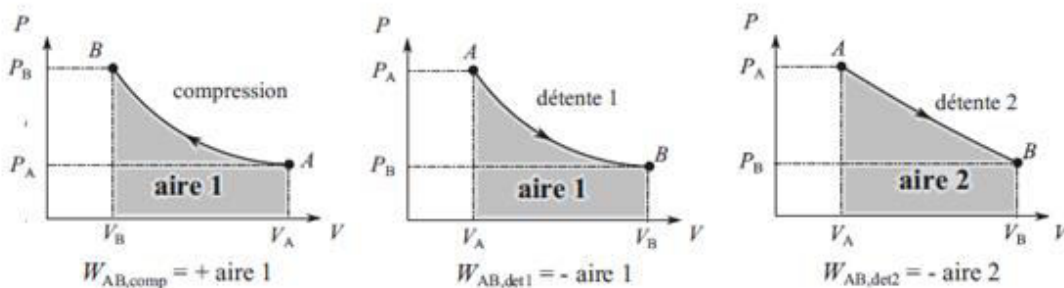
Lorsque le système subit plusieurs transformations, on somme les travaux :

$$W_{Total} = \sum W_{Chaque\ transformation}$$

d) **Détermination graphique du travail**

La détermination graphique du travail peut alors se faire en représentant la transformation subie par le système dans le diagramme de Clapeyron (P,V).

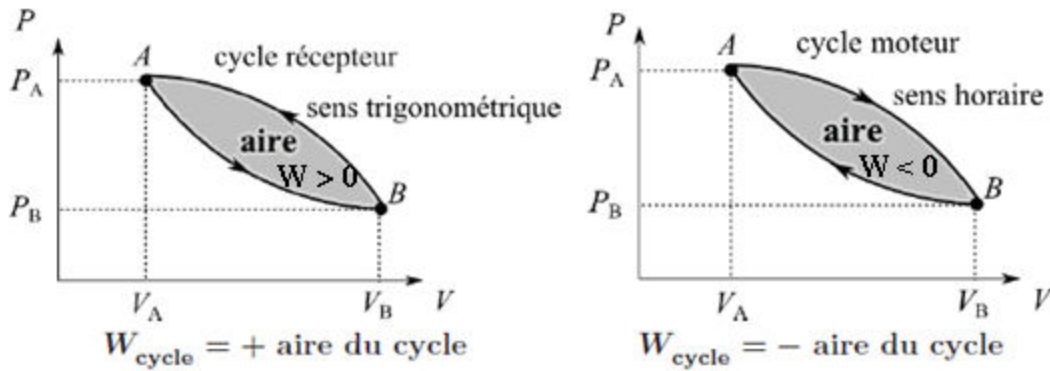
La valeur absolue du travail se détermine grâce à l'aire sous la courbe puis le signe est positif lors d'une compression et négatif lors d'une détente.



Le travail dépend du chemin suivi, c'est une grandeur de transfert.

En comparant les aires des deux détente qui mènent du même état initial au même état final mais par des transformations différentes.

Lors d'une transformation cyclique, la valeur absolue du travail se détermine grâce à l'aire du cycle puis le signe est positif pour un cycle récepteur et négatif pour un cycle moteur.



1. On étudie la transformation : est-elle réversible ou non. Si elle n'est pas réversible, on regarde comment évolue P_{ext} . Si elle est réversible, est-elle isobare, isotherme, adiabatique.
2. On exprime le travail élémentaire.
3. On intègre le travail élémentaire entre l'état initial et l'état final sachant que :
 - Si la transformation est quelconque, on s'intéresse à la façon dont P_{ext} évolue.
 - Si la transformation est réversible, on regarde l'évolution de P et si besoin, on utilise l'équation d'état du système.

II.14.2 Travail de la transformation est réversible $W_{reversible}$

a) Transformation isotherme

Soit la transformation suivante :

Pour une transformation isotherme à la température T d'un gaz parfait, le volume du système passant de l'état V_i initial à l'état final V_f , on utilise le fait qu'une transformation isotherme est réversible puis on fait appel à l'équation d'état du gaz parfait, on peut ensuite intégrer

$$W_{rev} = \int_{E.F}^{E.F} \delta W_{rev} = - \int_{E.F}^{E.F} P dV$$

$$\delta W = -P dV = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$W_{reversible} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

b) Transformation est isobare

La pression extérieure est constante, la transformation est isobare et $P_{ext} = P_0$, le travail élémentaire s'écrit alors

$$\delta W = -P_0 dV \quad \text{et} : W = \int_{V_i}^{V_f} -P dV = -P_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_0 (V_f - V_i)$$

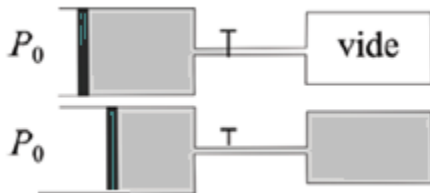
c) Transformation isochore

Pour une transformation isochore, le volume est constant donc $dV = 0$: le travail est nul.

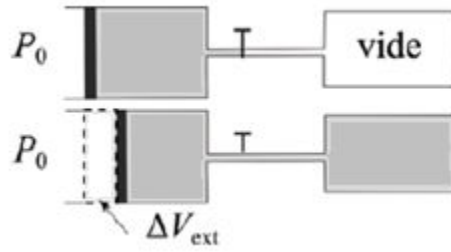
$$W = 0$$

II.14.3 Travail irréversible $W_{irreversible}$

Exprimons le travail reçu par le gaz, partie grisée, au cours de la détente dans le vide suivante :



Cette détente est irréversible, on cherche donc à avoir des informations sur P_{ext} . On doit considérer deux milieux extérieurs : le vide (lors de l'ouverture du robinet) et l'atmosphère de pression P_0 (lors du déplacement du piston mobile). Au niveau du robinet, il n'y a pas de travail des forces pressantes car à ce niveau-là, le milieu extérieur est le vide et donc $P_{ext} = 0$. Au niveau du piston, la pression extérieure est constante et égale à P_0 , et le déplacement du piston permet de connaître le volume gagné par le milieu extérieur :



L'expression du travail est ainsi :

$$W = \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}} = P_0 \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} dV_{\text{ext}} = P_0 (V_{\text{final}} - V_{\text{initial}})$$

Exercice d'application :

On considère une mole de gaz parfait subissant la transformation cyclique réversible suivante: chemin AB, échauffement isochore, BC, refroidissement isobare et CA transformation isotherme.

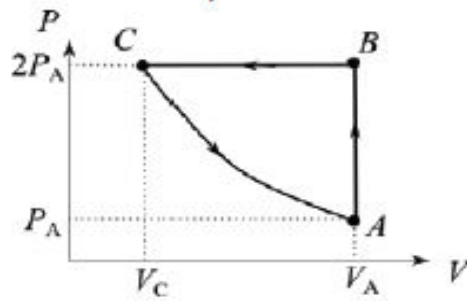
1. Tracer le cycle de transformations dans le diagramme de Clapeyron.
2. Exprimer le travail des forces de pression au cours du cycle en fonction de R et de T_A.
3. Faire l'application numérique.

Solution :

AB est un échauffement isochore : V est constant, T augmente donc P augmente. BC est un refroidissement isobare : P est constante, T diminue donc V diminue. CA est une détente isotherme : T_A = T_C. Précisons les paramètres d'état sachant qu'on s'intéresse à une mole de gaz parfait et P_A = 2P_B :

Etat A (P _A , V _A , T _A)	Etat B (2P _A , V _A , T _B)	Etat C (2P _A , V _C , T _C)
P _A V _A = RT _A	2P _A = RT _B 2RT _A = RT _B 2T _A = T _B	2P _A = RT _A 2P _A = P _A T _A 2V _C = V _A

Représentons ces transformations dans le diagramme de Clapeyron P = f(V), sachant qu'une transformation isotherme est une hyperbole d'équation $P = \frac{\text{Cste}}{V}$:



1. Exprimons le travail au cours de chacune de ces transformations :

$W_{AB} = 0$ car la transformation est isochore

$$W_{BC} = \int_{V_A}^{V_C} -2P_A dV = -2P_A (V_C - V_A) = -2P_A V_C + 2P_A V_A = -RT_A + 2RT_A = RT_A$$

$$W_{CA} = \int_{V_A}^{V_C} \frac{RT_A}{V} dV = -RT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = RT_A \ln 2$$

Le travail reçu par le système sur le cycle est égal à la somme des trois travaux :

$$W_{cycle} = RT_A(1 - \ln 2) \Rightarrow W_{cycle} = 8,31 \times 298 \times (1 - \ln 2) = 760 \text{ J}$$

Remarque : il n'était pas pratique d'utiliser la détermination graphique car la transformation isotherme ne donne pas une droite. Par ailleurs, le cycle est décrit dans le sens trigonométrique, il est donc récepteur et ainsi le travail est bien positif

CHAPITRE III : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Premier principe de la thermodynamique

Un principe est une assertion qui ne se démontre pas mais qui n'est contredite par aucun fait expérimental. Il permet par une suite de raisonnements déductifs d'interpréter les phénomènes réels.

III.1 Introduction

Le concept d'énergie interne ressuscite le principe de la conservation de l'énergie : en mécanique, on peut dire que les forces de type dissipatives (ou non-conservatives) aboutissent à une perte d'énergie mécanique. En réalité, il est plus précis de dire que l'énergie n'est pas perdue, mais convertie en une forme non-mécanique (thermique, ou interne)

III.2 Equivalence entre chaleur et travail (Joul-Mayer)

Ce sont sans conteste les travaux de Mayer et Joule qui ont montré par une série importante d'expérience que la chaleur et le travail étaient deux équivalentes

Vu que le travail et la chaleur étaient exprimés dans des unités différentes, il a été montré que le rapport entre ces quantités était constant et indépendant du procédé utilisé.

$$\left| \frac{W}{Q} \right| = 4,18$$

La mesure de W et Q montre que quelque soit le système étudié, le rapport entre W et Q reste constant et ne dépend que des unités utilisé, quand W est en joule et Q en calories, W et Q apparaissent comme deux formes différentes d'une même grandeur \Rightarrow W : énergie mécanique et Q : énergie thermique

De façon générale, toutes les expériences faites sur des cycles de transformations d'un système échangeant du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur ont abouti à l'équivalence entre le travail et la chaleur

III.3. Système fermé

III.3.1 Principe de l'équivalence : mise en évidence

Il existe dans la nature des phénomènes qui mettent en jeu à la fois des échanges de travail mécanique et de chaleur. Ces deux grandeurs ne se conservent pas séparément mais apparaissent liées l'une à l'autre.

Exemples :

1-Les freins d'un véhicule qui descend une pente, à vitesse constante s'échauffent, les forces extérieures (forces de la pesanteur) fournissent au système un travail qui se transforme en chaleur.

2-Dans les machines thermiques, il y'a transformation continue de chaleur en travail mécaniques

3-Les phénomènes de frottement transforment le travail en chaleur.

III.3.2 Principe de l'équivalence : Enoncé 1 :

Quand un système revient à son état initial en effectuant un cycle de transformation dans les quelles il n'échange que du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur ;

-S'il a reçu du travail, il a fourni de la chaleur au milieu extérieur

-S'il a reçu de la chaleur, il a fourni du travail au milieu extérieur

III.3.3 Principe de l'équivalence : Enoncé 2 :

Dans un cycle fermé réalisé avec uniquement des échanges de travail et de chaleur, la somme **algébrique** des énergies mécaniques (travail) et calorifique (chaleur) reçues ou cédés par le système est **nulle** $W + Q = 0$

III.3.4 Principe de l'état initial et de l'état et de l'état final

Considérons les deux cycles suivants :

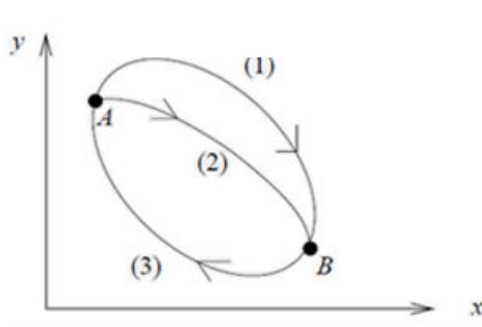


Figure III.1 : Principe de l'état initial et de l'état final

Pour chacun des deux cycles appliquons le principe d'équivalence :

- cycle A (1) B (3) A :

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

- cycle A (2) B (3) A

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

$$\Rightarrow W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

$W + Q$ ne dépend pas du chemin suivi

Lorsqu'un système évolue d'un état initial A vers un état final B, la somme algébrique des énergies mécanique (travail) et calorifique (chaleur) reçues ou cédées par le système à l'extérieur ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi pour aller de A en B.

III.4 Expression générale du premier principe. Notion d'énergie interne

Supposons un système fermé passant d'un état 1 à un état 2, il échange avec le milieu extérieur une énergie calorifique Q et une énergie mécanique W .

Le Premier principe affirme que cette quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur et de travail, c'est-à-dire $Q+W$, est constante quelle que soit la transformation effectuée ; elle est égale à la variation de l'énergie totale du système, appelée encore *énergie interne* U . Le premier principe est traduit par la relation : $\Delta U = Q + W$

III.5 Définition de l'énergie interne U

Le premier principe de la thermodynamique peut s'énoncer encore de la façon suivante

- 1) Il existe une fonction d'état appelée énergie interne, représentée par U .
 dU est donc une différentielle totale exacte.
- 2) La variation d'énergie interne ΔU d'un système passant d'un état 1 à un état 2 est égale à la somme algébrique de toutes les énergies échangées avec le milieu extérieur au cours de cette transformation.

Cet énoncé implique que l'énergie interne U d'un système, dans un état déterminé, ne dépend que l'état du système. Il en résulte que la variation d'énergie ΔU du système, lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2 est toujours la même, quelle que soit la transformation utilisée ; cette variation est égale à la différence entre les valeurs U_2 et U_1 , que prend l'énergie interne du système lorsqu'il se trouve respectivement dans l'état 2 et 1

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Si deux processus A et B sont utilisés pour transformer le système qui passe d'un état 1 à un état 2 et si W_A, Q_A et W_B, Q_B sont les énergies échangées respectivement au cours des processus A et B, on a :

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

Notons que cette égalité : $W_A + Q_A = W_B + Q_B$
n'entraîne pas obligatoirement $W_A = W_B$ et $Q_A = Q_B$

III.6 Expression différentielle de l'énergie interne

En effet, W et Q ne sont pas des fonctions d'état car les valeurs de W et Q dépendent, en général, du processus utilisé pour faire passer le système de l'état 1 à un état 2. Ceci s'exprime encore, si l'on envisage une transformation infinitésimale au cours de laquelle les énergies mécaniques et calorifiques échangées sont δW et δQ par la relation:

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

dU est une différentielle totale exacte, δW et δQ ne le sont pas.

La variation d'énergie interne ΔU , accompagnant une transformation finie A entre deux états 1 et 2, sera alors donnée par l'expression :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta W + \int_1^2 \delta Q$$

Cas particulier

1) Le système subit un cycle de transformation et revient à son état initial.

Dans ce cas, la variation d'énergie interne est nulle puisque :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

Nous avons vu d'ailleurs, que pour une fonction d'état $\oint dU = 0$

Dans ce cas, on a donc $W + Q = 0$

Lorsqu'un système isolé est le siège de transformation qui le conduit à un état différent de l'état initial, la variation d'énergie interne ΔU est nulle: le système étant isolé, il ne peut y avoir échange d'énergie avec l'extérieur. On a dans ce cas :

$$W = 0 ; Q = 0 \text{ donc } \Delta U = 0$$

L'énergie interne d'un système isolé reste constante. Les seules transformations qu'il subit sont des transformations de son énergie d'une forme dans une autre ou des échanges intérieurs de chaleur ou de travail et la somme des différentes d'énergie reste constante quelque soient les transformations subies. L'univers, considéré comme un système isolé, a une énergie constante.

Remarque :

U est une grandeur extensive ses variations sont proportionnelles à la quantité de matière

III.7 Expression différentielle du premier principe

$$dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W$$

D'une part, dU s'exprime en fonction des variables indépendantes du système, c'est-à-dire de deux des trois variables P,V,T reliés à l'équation d'état, d'autres part, $dW = -PdV$; donc, dQ peut s'exprimer en fonction : soit de T et P

$$dQ = dQ(T, P) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP = C_p dT + h dP \text{ avec } h = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V ,$$

Soit de T et V

$$dQ = dQ(T, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + l dV \text{ avec } h = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T$$

On peut alors écrire :

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

C'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v ; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - P$$

III.8 Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU

Constatation expérimentale : Expérience caractérisant les gaz parfaits

On considère deux récipients adiabatiques A et B pouvant communiquer par l'ouverture d'un robinet T. Le récipient A est rempli avec un gaz comprimé, le récipient B est vide.

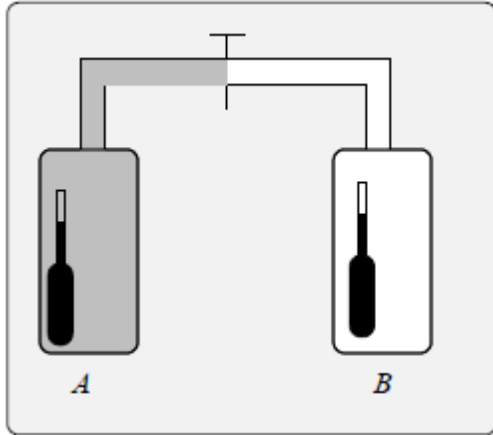


Figure III.2 Expérience de Joule

On ouvre le robinet de communication. Le gaz se détend sans travail extérieur et occupe tout le volume. On constate que la température du calorimètre ne varie pas.

Il n'y a ni travail échange $W = 0$ (pas de déplacement de parois), ni échange de chaleur $Q = 0$: l'énergie interne du gaz ne varie pas $U_f - U_I = Q + W \Rightarrow \Delta U = 0$. Or dans cette expérience P et V varient. Donc U ne dépend ni de P ni de V . L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température : $\Delta U = f(T)$

III.8.1 Lois de Joule

Par définition on appelle gaz parfait un gaz idéal suivant, à toute température, les lois de Mariotte et de Joule. Il en résulte que le produit PV et l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température T . Pour un gaz parfait, U ne dépend que de la température.

III.8.1.1 Première loi de Joule

L'énergie interne pour un gaz parfait n'est fonction que la température $U = f(T)$

$$PV = f(T) ; U = f(T) ; \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 ; l - P = 0;$$

Il en résulte :

$$dU = C_v dT \quad \text{Première loi de joule}$$

**III.8.1.2 Transformation thermomécanique à volume constant
(transformation isochore)**

Les états 1 et 2 correspondent au même volume et la transformation entre 1 et 2 à volume constant. Dans ce cas il n'y a pas d'échange de travail avec le milieu extérieur.

D'après le premier principe $dU = \delta W + \delta Q$

Dans le cas d'une transformation effectuée à volume constant

$\delta W = -PdV = 0$ d'où $dU = \delta Q$ on a alors :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v$$

Q_v est l'énergie calorifique échangé lors de la transformation à volume constant ; elle est égale à la variation interne et, par conséquent, ne dépend que l'état initial et de l'état final du système considéré.

Notons que ce type de réactions peut se produire dans les conditions suivantes :

- Bombe calorimétrique ;
- Réactions entre solides ou liquides sans dégagement gazeux ;
- Réactions entre des gaz, le nombre de molécules restant constant

**III.8.1.3 Transformation thermomécanique à pression constante
(transformation isobare)**

Considérons une transformation thermomécanique effectuée à pression constante ; c'est le cas des réactions effectuées, par exemple, sous pression atmosphérique.

Le système dans l'état 1 est caractérisée par une masse m , une pression P , une température T et un volume V_1 . Dans l'état 2, le système étant fermé et la pression constante, seules ont varié la température et le volume qui sont alors respectivement T_2 et V_2 .

Calculant la variation d'énergie interne du système.

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

Q_p représente l'énergie calorifique échangée lors de cette transformation à pression constante.

III.8.1.4 Relation entre Q_p et Q_v

Q_p représente l'énergie calorifique échangé lors de la transformation à pression constante.

Q_v représente l'énergie calorifique échangé lors de la transformation à volume constant ;

P est constante $\Rightarrow P_{ext} = P_2 = P_1 = P \Rightarrow W = -P\Delta V$; $\Delta V = V_2 - V_1$;

$Q = Q_p = mC_p\Delta T$; $\Delta U = W + Q_p = -P\Delta V + mC_p\Delta T$; $\Delta U = Q_v \Rightarrow$

$$Q_v = Q_p - P\Delta V = \Delta U$$

$$Q_v = Q_p - P\Delta V \Rightarrow mC_v\Delta T = mC_p\Delta T - P\Delta V$$

Pour un système isolé

$$W = 0, Q = 0 \quad \Delta U = U_A - U_B = W + Q = 0$$

III.8.1.4.1 Pour un gaz parfait : Relation de Mayer

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Elle ne dépend donc ni du volume ni de la pression qui peuvent varier. Cette loi appelée loi de Joule a été suggérés par une expérience de Joule ou détente de Hirn. Hirn enferme un gaz considéré comme parfait dans le compartiment A d'un cylindre dont la cloison médiane est en verre. Le vide étant fait dans le compartiment B. L'expérience consiste à casser la vitre médiane et à noter la température. On constate que la température du gaz qui se répand dans l'ensemble du récipient est la même avant et après la détente. L'enceinte étant calorifugé, aucun échange avec le milieu extérieur $Q = 0$ il n'y a pas de travail des forces de pressions extérieur donc $W = 0$. Le premier principe devient :

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

En absence de variation de température la variation d'énergie interne est nulle. On peut conclure que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du volume ni de la pression qui avarié du fait de la détente.

Supposons une mole de gaz parfait, subit une évolution à pression constante l'amenant de l'état initial P_1, T_1, V_1 à l'état final P_1, T_2, V_2 par chauffage. Le premier principe s'écrit dans ce cas :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{Soit :} \quad \Delta U = -P_1(V_2 - V_1) + C_p(T_2 - T_1)$$

Selon la loi des gaz parfaits $P_1V_1 = RT_1$ et $P_2V_2 = RT_2$

Ce qui nous permet d'écrire la variation de l'énergie interne ΔU de la seule variation de température.

$$\Delta U = -R(T_2 - T_1) + C_p(T_2 - T_1) = (C_p - R)(T_2 - T_1)$$

L'énergie interne ne dépend pas du volume ni de la pression on peut donc identifier les deux type de transformation, à volume constant et à pression constante, et considérer que la variation de l'énergie interne est la même puisqu'il s'agit du même système, une mole d'un gaz parfait. On peut donc écrire.

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) = (C_p - R)(T_2 - T_1) \quad \text{d'où on déduit :}$$

$$C_v = C_p - R \quad \text{d'où} \quad C_p - C_v = R \quad \text{qui n'est que la relation de Mayer.}$$

Remarquons que nous retrouvons la même expression de $\Delta U = C_v\Delta T$ que l'évolution soit à volume constant ou à pression constante. On peut donc dire que dans tous les cas

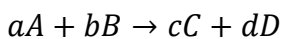
$$\Delta U = C_v\Delta T$$

III.8.1.4.2 Pour les réactions chimiques

Si on effectue une réaction entre gaz parfaits, on peut établir une relation entre Q_p et Q_v en utilisant la propriété de la de Joule

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

Soit une réaction isotherme, effectuée à la température constante T :



Où nous considérons les réactifs et les produits en quantités stœchiométriques.

CHAPITRE III : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Si la réaction a lieu à pression constante P et si V' et V sont respectivement les volumes de l'état final et de l'état initial, on a pour la variation d'énergie interne ΔU

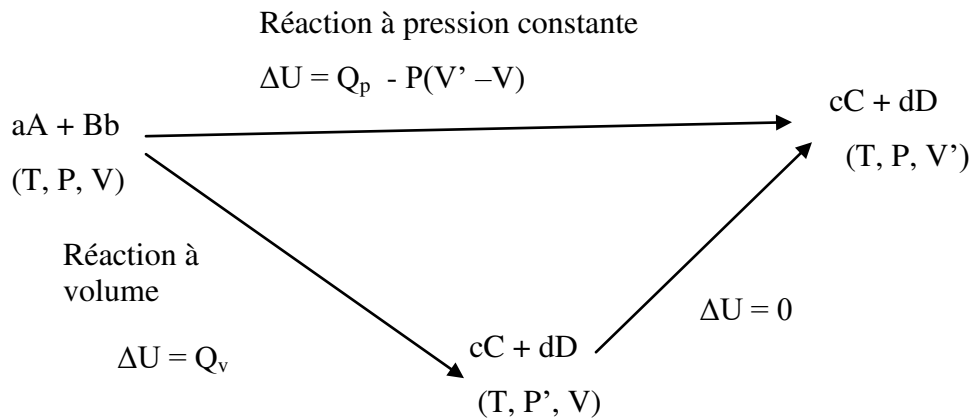
$$\Delta U = Q + W = Q_p - P(V' - V)$$

Si la réaction a lieu à volume constant, les produits obtenus occupant un volume V sous la pression P , la variation d'énergie interne est alors :

$$\Delta U = Q_v$$

L'énergie interne des produits obtenus lors de la réaction à volume constant est, d'après la loi de joule, égale à l'énergie interne des produits obtenus lors de la réaction effectuée à pression constante, la température étant identique.

Le schéma ci-dessous précise les transformations effectuées :



Le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire : $\Delta U = U_1 + U_2$

Donc : $Q_p - P(V' - V) = Q_v + 0 = Q_v$

La réaction s'effectue entre gaz parfaits, On sait que :

$$PV' = (c + d)RT$$

$$PV = (a + b)RT$$

D'où $Q_p = Q_v + [(c + d) - (ab)]RT$

On pose $\Delta n_g = \sum n \text{ des produits}_{\text{gazeux}} - \sum n \text{ réactifs}_{\text{gazeux}}$

n_g nombre de mole des gaz ce qui peut écrire :

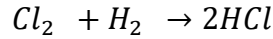
$$Q_p = Q_v + \Delta n_g RT$$

Remarque :

Pour les réactions de synthèse qui se produisent sans variation du nombre de mole :

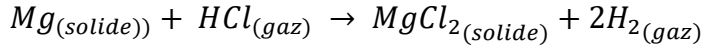
$$\Delta n_g = 0 \quad Q_p = Q_v$$

Exemple 1:



$$\Delta n_g = n_{\text{HCl}} - n_{\text{H}_2} - n_{\text{Cl}_2} = 2 - (1 + 1) = 0 \Rightarrow Q_p = Q_v$$

Exemple 2:



$$\Delta n = (n_{\text{H}_2} - n_{\text{HCl}}) = 2 - (1) = +1 \Rightarrow Q_p = Q_v + RT$$

III.8.1.5 Travail adiabatique réversible : Equation de Laplace

Pour une transformation adiabatique réversible on a $\delta Q = 0$

$dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow dU = \delta W = P_{\text{ext}} dV$; $dU = nC_v dT$ selon le premier loi de joule

$$\begin{aligned} \Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \int dU = \int \delta Q_v \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV \\ \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{V_1}^{V_2} \frac{-nRT}{V} dV \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = \int_{V_1}^{V_2} -R \frac{dV}{V} \Rightarrow C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^R \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_v}} \quad \text{On a } \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

$$\text{et } C_p - C_v = R \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \Rightarrow$$

$$T_2 V_2^{\gamma - 1} = T_1 V_1^{\gamma - 1} \Rightarrow T V^{\gamma - 1} = \text{Constante}; \left(\frac{P_1 V_1}{R} \right) V_1^{\gamma - 1} = \left(\frac{P_2 V_2}{R} \right) V_2^{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma = \text{Constante} \Rightarrow \boxed{PV^\gamma = \text{Constante}}$$

d'où la relation de Laplace

$$\text{On a } P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma \Rightarrow T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Constante} \Rightarrow$$

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Constante}$$

$$\frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1} = \text{Constante} \Rightarrow$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{Constante}$$

III.8.1.6 Travail adiabatique réversible $W_{\text{Réversible}} (W_{\text{Rev}})$

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} -PdV ; P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma \Rightarrow P_2 = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \text{ et } P_1 = \frac{P_2 V_2^\gamma}{V_1^\gamma} ; P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{rev}} &= \int_{V_1}^{V_2} -P_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= -\frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = -\frac{1}{1-\gamma} [P_2 V_2 - P_1 V_1] = \left[\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \right] \end{aligned}$$

$$W_{\text{adiab.rev}} = \left[\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \right] = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1}$$

Remarque :

Les expressions de la Laplace ne sont pas valables dans le cas d'une transformation adiabatique irréversible

III.8.1.7 Travail adiabatique irréversible

Si la détente ou la compression d'un gaz parfait se fait d'une manière irréversible c'est-à-dire brusquement, les expressions de la Laplace ne sont plus valables. Alors pour résoudre ce problème on fait appel au premier principe de la thermodynamique $dU = \delta W + \delta Q$

Pour une transformation adiabatique $\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W$

$$dU = \delta W \Rightarrow nC_v dT = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow nC_v \int_{T_1}^{T_2} dT = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

Il s'agit d'une transformation irréversible $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{gaz}} = P_{\text{final}} = P_2$

$$\Rightarrow W_{\text{adiab.irrr}} = nC_v(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

III.9 La fonction enthalpie

Considérons une transformation thermomécanique effectuée à pression constante. Les états 1 et 2 correspondent à la même pression et la transformation entre l'état 1 et l'état 2 a lieu à

pression constante. $W = -P(V_2 - V_1)$

d'où $U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$

On a alors $Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ On pose : $H = U + PV$

La fonction $U + PV$, symbolisée par H , est la fonction enthalpie. L'enthalpie est une fonction d'état car U et PV étant des fonctions d'état, leur somme l'est également.

L'enthalpie a la dimension d'une énergie.

$U_2 + PV_2$ et $U_1 + PV_1$ représentent donc les valeurs que prend la fonction enthalpie respectivement pour les états 1 et 2 du système.

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

Q_p est l'énergie calorifique échangée lors d'une transformation à pression constante, elle est égale à la variation d'enthalpie au cours de cette transformation et, par conséquent, ne dépend que de l'état initial et de l'état final, l'enthalpie étant une fonction d'état.

III.9.1 Notion d'enthalpie

L'enthalpie H exprime la quantité de chaleur et le travail mécanique contre la pression extérieure fournis ou reçus par un système se transformant à pression constante.

$$H = U + PV$$

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

III.9.2 Expression différentielle de l'enthalpie

Pour chaque état d'équilibre du système :

$$H = U + PV$$

Pour une transformation réversible élémentaire, on a :

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

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

Connaissant les expressions de δQ

$$\delta Q = C_v dT + l dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dp \quad (2)$$

Remplaçons l'équation (2) dans l'expression de dH ce qui donne :

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

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

dH est une différentielle totale exacte

III.9.3 Deuxième loi de Joule

Ce qui donne : $dH = C_p dT$

Comme U et PV ne dépendent que de T il en est de même pour H et PV

Si l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T$$

Le terme $nR\Delta T$ est fonction de la température d'où on déduit que H ne dépend que de la température : $\Delta U = f(T)$;

L'enthalpie n'est fonction que de la température $H = f(T)$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = h + V = 0$$

On en déduit : $dH = C_p dT$

Transformation isotherme $T = \text{constante} \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = 0$

III.9.4 Relation entre C_p et C_v formule de Mayer

Pour les gaz parfaits, H et U ne dépendent que de T , dérivons $H = U + PV$ par rapport à T :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}; \quad C_p = C_v + nR$$

On a finalement $C_p - C_v = nR$ Formule de Mayer

Exercice d'application 1 :

Une mole de gaz d'azote N_2 , considérée comme gaz parfait est portée de 20°C à 100°C .

Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les deux cas suivants :

1-Lorsque la transformation est isochore.

2-Lorsque la transformation est isobare.

Donnée : $C_p(N_2, \text{gaz}) = 33\text{J/mole}^\circ\text{K}$; $R = 8,31\text{J/mole}^\circ\text{K}$

Solution

1-Lorsque la transformation est isochore c'est-à-dire à volume constant, la variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée.

La transformation étant isochore : volume constant nous avons :

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1)$$

$$c_p - c_v = R \Rightarrow c_v = c_p - R$$

$$\Rightarrow Q_v = \Delta U = (c_p - R)(T_2 - T_1)$$

$$Q_v = \Delta U = (33 - 8.31)(100 - 20) = 1975.2\text{J}$$

La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constant.

La transformation étant isochore : pression constant nous avons :

$$Q_v = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p(T_2 - T_1)$$

$$Q_v = \Delta H = 2640J$$

Exercice d'application 2 :

On comprime adiabatiquement une mole de gaz parfait contenue dans un cylindre à piston avec un taux de compression de 10 fois.

1. Quelle est la température finale du gaz si la température initiale est de 30°C et la pression 1atm ?
2. Calculer le travail de la compression si elle est réversible est irréversible
3. Calculer la variation d'énergie interne du gaz

Solution :

$$\text{Taux comprssion} = \frac{P_{\text{finale}}}{P_{\text{initiale}}} = \frac{P_2}{P_1} = 10$$

Compression adiabatique réversible : $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$
 $PV = nRT$

$$P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma \Rightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\Rightarrow T_2 = (30 + 273) \left(\frac{1}{10} \right)^{\frac{1-1.3}{1.3}} = 514,56^\circ K$$

2- Travail de compression adiabatique réversible

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} ; \text{compression adiabatique} \Rightarrow Q_{12} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = W_{12} = n c_v (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta U = W_{12} = \frac{1 \times 8,31}{1,3 - 1} (514,56 - 30) = 5,863 KJ$$

Si la transformation est irréversible

$$\begin{aligned}\Delta W_{irrev} &= - \int_1^2 P dV = -P_{finale} \int_1^2 dV = -P_2(V_2 - V_1) \\ &= -P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) = -nR \left[T_2 - T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right]\end{aligned}$$

$$\Delta W_{irrev} = -nR \left[T_2 - T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right] = -1 \times 8,31 \times [514,56 - 303(10)] = 20,913 \text{ KJ}$$

3- Variation d'énergie interne pour la transformation réversible

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12}, \text{ avec } Q_{12} = 0 \Rightarrow \Delta U = W_{12} = 5,863 \text{ KJ}$$

**CHAPITRE IV: THERMOCHIMIE : APPLICATION DU PREMIER
PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A LA THERMOCHIMIE**

IV.1 Introduction

Nous avons vu plus haut que la chaleur associée à une réaction chimique se déroulant à température constante correspondait :

soit à la variation d'énergie interne si la transformation s'effectuait à volume constant

soit à la variation d'enthalpie si la transformation était effectuée à pression constante.

Le but de ce chapitre est de pouvoir calculer la chaleur fournie à un système dans lequel se produit une transformation . La majorité des réactions chimiques se déroulant à pression constante, il apparaît surtout important de savoir calculer les variations d'enthalpie associées à ces réactions.

IV.2 Chaleur de réaction Q_R

La thermochimie étudie les chaleurs de réaction, phénomène calorifique qui accompagnent les réactions chimiques, la détermination du pouvoir calorifique d'un combustible, de la chaleur énergétique d'un aliment, de la quantité de chaleur échangé avec l'extérieur dans une installation industrielle.

Une réaction chimique peut être de nature diverse : réaction de formation, de fusion , combustion, dissolution ..ect ..

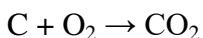
Les réactions chimiques sont très souvent accompagnées d'effet thermique.

Emission de chaleur dans le cas d'explosions ou combustion

Absorption de chaleur lors de dissolution de certains sels dans l'eau.

IV.3 Application du premier principe

Combustion du carbone dans l'oxygène dont le bilan s'écrit



La chaleur d'une réaction est la variation d'énergie accompagnent cette réaction à une température donnée (en générale 298°K).

Si variation d'énergie < 0 réaction exothermique (dégage de l'énergie)

Si variation d'énergie > 0 réaction endothermique (absorbe de l'énergie)

IV.3.1 Réaction à volume constant.

Réaction à volume constant : la variation d'énergie est donnée par la relation

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v - \int_{V_2}^{V_1} P dV = Q_v$$

La chaleur d'une réaction qui se développe à volume constant est égale à la variation d'énergie interne et ne dépend pas du chemin suivi $\Delta U = Q_v$

IV.3.2 Réaction à pression constante

Réaction à pression constante : la variation d'énergie interne est donnée par la relation :

$$\Delta U = Q_p + W = \Delta U = Q_p - P\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

La chaleur d'une réaction qui se développe à pression constante est égale à la variation d'enthalpie et ne dépend pas du chemin suivi. $\Delta H = Q_p$

IV.4 Relation entre ΔU et ΔH

Si la réaction met en jeu uniquement des phases condensées (solide, liquide)

$$\Delta H = \Delta U \text{ et } Q_p = Q_v$$

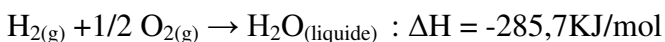
Si la réaction met en jeu des phases gazeuses (gaz parfait)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \text{ or } PV = n_g RT \quad n_g \text{ nombre de mole de gaz}$$

$$\Delta(PV) = \Delta n_g RT \text{ avec } \Delta n_g = n_g(\text{final}) - n_g(\text{initial})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

Exemple: à 298°K



$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = n_g(\text{final}) - n_g(\text{initial}) = 0 - (1 + 1/2) = -3/2$$

$$\Rightarrow \Delta U = -285,7 - (-3/2) \times 8,32 \times 298 \times 10^{-3} = -282 \text{ KJ/mol}$$

IV.5 Etat standard

C'est l'état physique sous lequel tout corps pur le plus stable à la pression atmosphérique (1atm) et pour une température donnée, généralement à 298°K.

La variation d'enthalpie d'une réaction n'a de sens que si l'état initial (réactifs) et l'état final (produits) sont bien définie : nature chimique, état physique, température et pression donc nécessaire de fixer un état standard.

L'état de référence d'un élément à une température donnée est l'état standard de son corps simple le plus stable, dans sa phase solide, liquide ou gaz la plus stable à la température donnée, généralement à 298°K.

Exemple : à 298°K , L'état standard de l'eau est l'état liquide $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$

Une variation d'enthalpie standard à une température T généralement à 298°K est notée ΔH_T°

Tableau IV.1 : Etat standard de quelques corps

Elément	Etat standard de référence à 25°C
Hydrogène	$H_2(gaz)$
Oxygène	$O_2(gaz)$
Azote	$N_2(gaz)$
Fluor	$F_2(gaz)$
Chlore	$Cl_2(gaz)$
Brome	$Br_2(liquide)$
Iode	$I_2(solide)$
Carbone	C_{solide} ou $C_{Graphite}$
Aluminium	$Al(solide)$
Mercure	$Hg(liquide)$

IV.6 Enthalpie standard de formation ΔH_f°

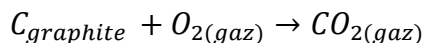
Dans les tables thermodynamique, on peut trouver directement la valeur de $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$

Pour certain réaction, en particulier les réactions d'oxydation (combustion). Les enthalpie sont les enthalpies standards de formation à partir desquelles il est possible de calculer $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$

Par définition on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donnée, la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation, dans les conditions standards d'une mole de ce corps pur à partir des corps simples pris également dans les conditions standards. Elle est symbolisée par ΔH_f° . Elle nulle pour un corps simple.

Ainsi $\Delta H_f^\circ(Na) = 0$ $\Delta H_f^\circ(Fe) = 0$

La variation de l'enthalpie standard de formation de l'anhydre carbonique CO_2 à l'état gazeux est égale à la variation d'enthalpie de la réaction



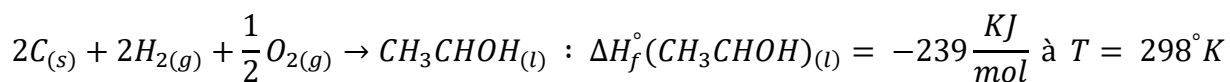
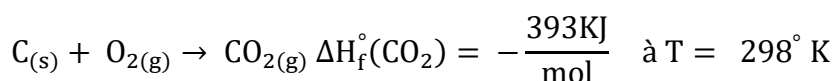
On écrit alors $\Delta H_f^\circ(CO_2)$ est sa valeur est de -94,05 Kcal/mol d'après les tables

$$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -94.05 \text{ Kcal/mol}$$

Dans le tableau suivant nous donnons les valeurs des enthalpies de formation de quelques composés.

La variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de composé à partir de ses élément à l'état standard à une température donnée généralement 298°K

Exemple :



Par définition l'enthalpie standard de formation d'un élément (carbone (C), fer (fe), soufre (S)) et d'un corps simple (O₂, H₂, N₂) à l'état standard est nulle : $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$

Dans le tableau suivant nous donnons les valeurs des enthalpies de formation standards quelques composés.

Tableau IV.2 : Valeurs des enthalpies de formation standards

Réactions	Composé formé	$\Delta H_f^\circ \left(\frac{Kcal}{mol} \right)$
$H_2 + 1/2 O_2 \dots\dots\dots$	H_2O_{gaz}	$\dots\dots-57.80$
$H_2 + 1/2 O_2 \dots\dots\dots$	$H_2O_{liquide}$	$\dots\dots-68.32$
$1/2H_2 + 1/2 Cl_2 \dots\dots\dots$	HCl_g	$\dots\dots-22,06$
$S_{solide} + O_2 \dots\dots\dots$	$SO_2(g)$	$\dots\dots-70.96$
$S_{solide} + 3/2 O_2 \dots\dots\dots$	$SO_3(g)$	$\dots\dots-94.4$
$N_2 + 3/2 H_2 \dots\dots\dots$	$NH_3(g)$	$\dots\dots-11,04$
$C_{graphite} + O_2 \dots\dots\dots$	CO_g	$\dots\dots-26,42$
$C + 2H_2 \dots\dots\dots$	$CH_4(g)$	$\dots\dots-94,05$
$2C_{graphite} + 3H_2 \dots\dots\dots$	$C_2H_6(g)$	$\dots\dots-17,89$
$2C_{graphite} + 2H_2 \dots\dots\dots$	$C_2H_4(g)$	$\dots\dots-24,82$
$2C_{graphite} + H_2 \dots\dots\dots$	$C_2H_2(g)$	$\dots\dots+12,50$
$2C_{graphite} + H_2 \dots\dots\dots$	$C_2H_2(g)$	$\dots\dots+54,19$
$6C_{graphite} + 3H_2 \dots\dots\dots$	$C_6H_6(g)$	$\dots\dots+11,72$
$S_{solide} + H_2 \dots\dots\dots$	H_2S_{gaz}	$\dots\dots-4,82$
$Pb_{solide} + O_2 \dots\dots\dots$	$PbO_2(s)$	$\dots\dots-66,12$
$Na_{solide} + 1/2 Cl_2 \dots\dots\dots$	$NaCl(s)$	$\dots\dots-98,23$

Les enthalpies de formation des corps simples étant nulles si l'enthalpie de formation d'un composé est négative ce composé est plus stable que ces éléments et si l'enthalpie de formation est positive le composé est moins stable. En comparant les composés entre eux le plus stable est celui qui aura l'enthalpie de formation la plus faible.

Exemple :

$$\Delta H_f^\circ(SO_2(g)) = -70.76Kcal/mol \text{ est moins stable que } \Delta H_f^\circ(SO_3(g)) = -94.45Kcal/mol$$

Le méthane $\Delta H_f^\circ(CH_4(g)) = -17,89Kcal/mol$ est plus stable que l'éthylène

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_4(g)) = +12,50Kcal/mol$$

IV.7 Enthalpie de dissociation

$A-B \rightarrow A_{gaz} + B_{gaz}$ l'énergie de dissociation d'une liaison covalente en phase gazeuse s'appelle l'enthalpie de dissociation de liaison $A-B$. On note souvent cette quantité D_{A-B} c'est une grandeur positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison covalente. Quelques exemples pour des liaisons fréquemment utilisées.

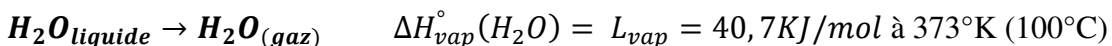
Tableau IV.3: Energie de dissociation de quelques liaisons covalente

Liaison	Enthalpie de dissociation (KJ/mol)
C-H	414
C-O	355
C-C	347
O-H	464
N-H	401
O-O	146
C=C	610
C=O	744

IV.8 Enthalpie de changement d'état physique

(ΔH_{fusion} , $\Delta H_{vaporisation}$, $\Delta H_{Sublimation}$..)

Elle correspond à la chaleur latente L de changement d'état si la température donnée est celle du changement d'état.



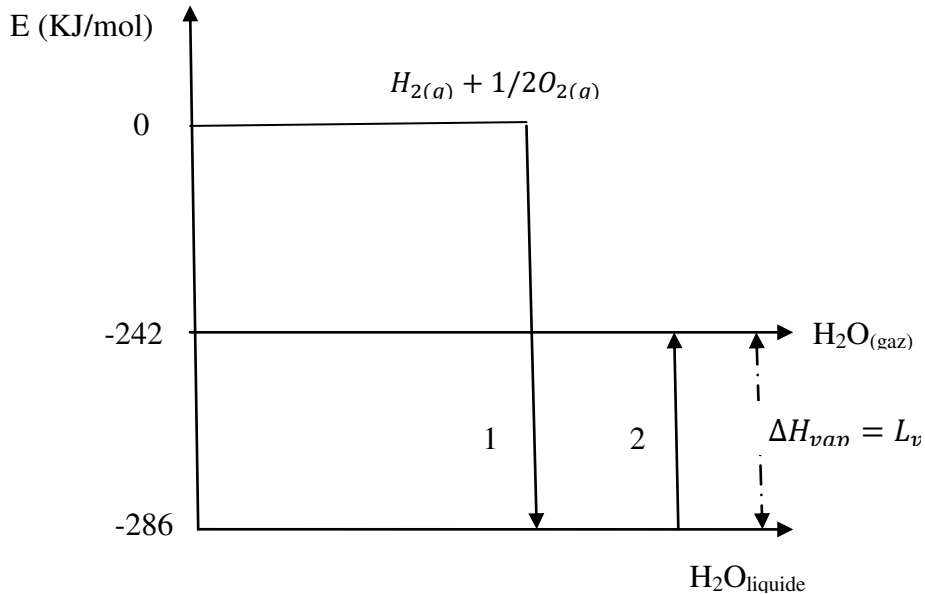
$$\Delta H_{vap}^{\circ}(H_2O) = 44KJ/mol \text{ à } 298^{\circ}K (25^{\circ}C)$$

Quantité d'énergie à fournir pour faire changer l'état physique d'un corps

Enthalpie de fusion (solide \rightarrow liquide) ΔH_f : L_f

Enthalpie de vaporisation (liquide \rightarrow gaz) ΔH_v : L_v

Enthalpie de sublimation (solide → gaz) ΔH_{sb} : L_{sb}



- 1) $\Delta H_f^\circ = -286 \text{ KJ/mol}$ est enthalpie de formation qui est la quantité d'énergie à fournir pour mettre les corps purs simples ensemble et former une molécule d'eau
- 2) $\Delta H_{vap} = +44 \text{ KJ/mol}$ est la quantité d'énergie fournie pour rendre l'eau sous forme gazeuse
Fourniture d'énergie > enthalpie augmente
- 3) $\Delta H_{H_2O(gaz)} > \Delta H_{H_2O(liquide)} = \Delta H_{liquidéfaction} = -44 \text{ KJ/mol}$

On remarque d'après tableau IV.2, que l'état physique du composé obtenu est précisé. On voit par exemple que

$$H_2O_{gaz} = -57,80 \text{ Kcal/mol} \text{ et } H_2O_{liquide} = -68,32 \text{ Kcal/mol}$$

La différence provient de l'état physique de l'eau.

$$H_2O_{liquide} \rightarrow H_2O_{gaz} \quad \Delta H = \Delta H_f^\circ(H_2O_{gaz}) - \Delta H_f^\circ(H_2O_{liquide})$$

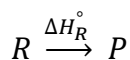
soit $\Delta H = -57,80 - (-68,32) = 10 \text{ Kcal/mol}$, il faut donc fournir 10 Kcal pour transformer une mole d'eau liquide en une mole d'eau vapeur (gaz).

IV.9 L'enthalpie standard d'une réaction chimique $\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K})$

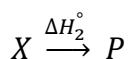
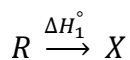
1-)Méthode indirecte

La méthode indirecte est basée sur l'enthalpie standard de la réaction principale et les enthalpies de la réaction standard secondaire

Soit la à calculer la $\Delta H_R^\circ(298^\circ\text{K})$ de la réaction principale



En donnant les réactions secondaires suivantes :



Pour calculer ΔH_R° de la réaction principale, il faut imaginer un cycle dans lequel ne figurent que les réactions secondaires et la réaction de formation P.

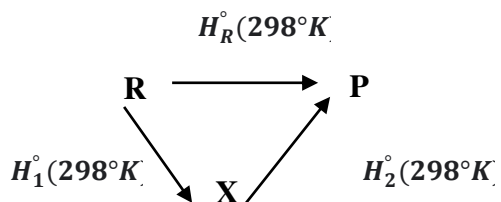
Par exemple, on peut concevoir le cycle ci-contre partant des corps simples et aboutissant aux produits final P.

Par la sommation des deux réactions secondaires on arrive à la réaction principale

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

L'application de la loi de Hess à des cycles judicieusement choisis permet de calculer la ΔH_R° de transformations par simple addition ou soustraction de chaleurs de réactions secondaires

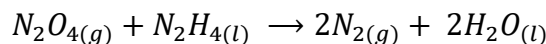
Où bien on appliquant le 1^{er} principe sur le cycle suivant :



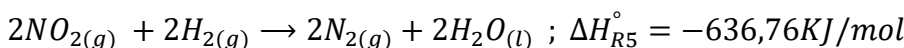
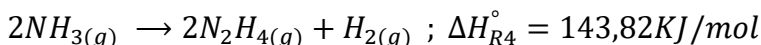
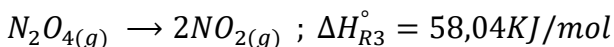
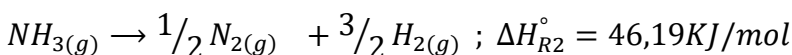
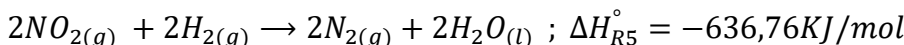
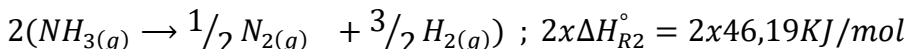
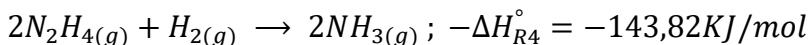
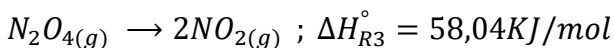
$$\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta H_R^\circ + \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_R^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_R^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

Exemple :

Calculer l'enthalpie $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$ de la réaction suivante :



en considérant les données des réaction suivantes :

**Solution**

Après le réarrangement des réactions secondaires, par simple addition et soustraction on obtient la réaction principale et par conséquent on calcul l'enthalpie $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$

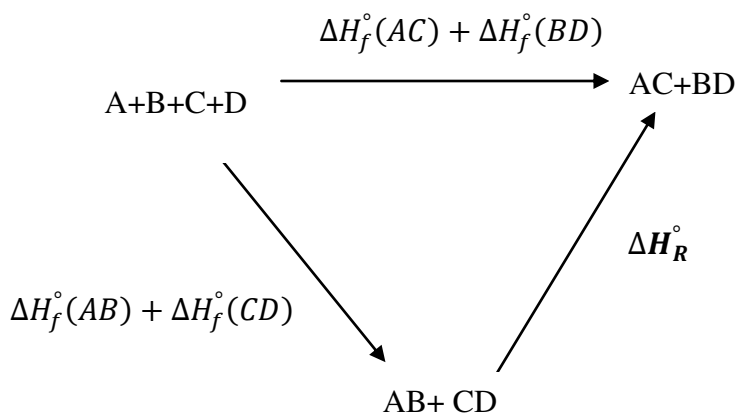
$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ(298^\circ K) &= \Delta H_{R3}^\circ - \Delta H_{R4}^\circ + 2x\Delta H_{R2}^\circ + \Delta H_{R5}^\circ \\ \Delta H_R^\circ(298^\circ K) &= 58,04 - 143,82 + 2x46,19 - 636,76 = -63,06 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

2)- Méthode directe

On peut utiliser deux méthodes pour la méthode directe pour déterminer l'enthalpies standard de réaction selon les données disponibles.

- **à partir de l'enthalpie standard de formation**

Méthode directe qui permet de calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$ à partir des enthalpies standard de formation ΔH_f° des produits et des réactifs.



Selon le premier principe

$\Delta H_{cycle} = 0$ (H est une fonction d'état)

$$\Delta H_f^\circ(AC) + \Delta H_f^\circ(BD) - \Delta H_R^\circ - \Delta H_f^\circ(AB) + \Delta H_f^\circ(CD) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ(298^\circ K) = \Delta H_f^\circ(AC) + \Delta H_f^\circ(BD) - \Delta H_f^\circ(AB) - \Delta H_f^\circ(CD)$$

Nous remarquons d'après l'expression de $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$ que l'enthalpie de la réaction est égale somme des enthalpies de formation des produits moins celle des réactifs ce qu'on peut exprimer par la relation générale.

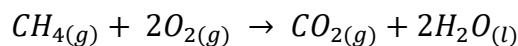
$$\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

qui est la **loi de HESS**

IV.9.1 Loi de Hess

L'enthalpie d'une réaction est indépendante du nombre et la nature des étapes intermédiaires

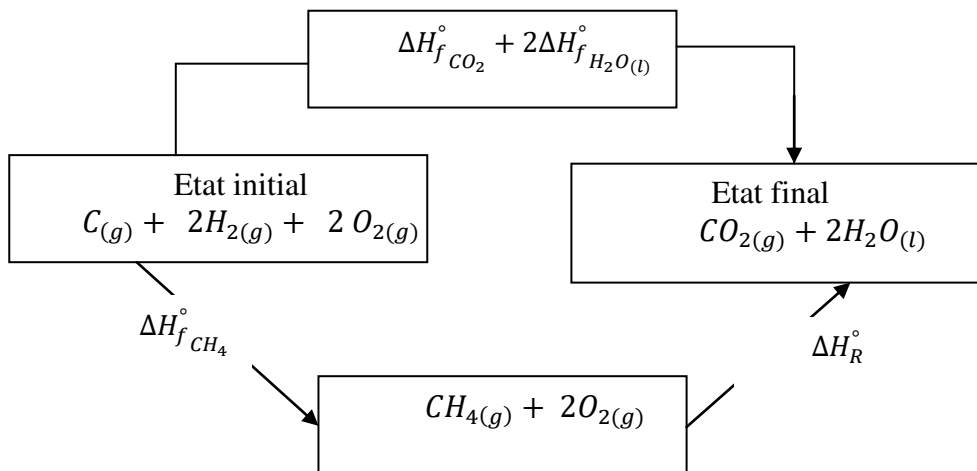
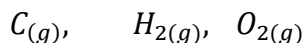
A partir des données du tableau IV.2 précédent, exprimons, à partir de l'étude d'une réaction, l'enthalpie de la réaction suivante :



Désignons par ΔH_r° , enthalpie de cette réaction, qu'on se propose de déterminer

Appliquons le principe de l'état initial et de l'état final en supposons que les produits obtenus

$CO_{2(g)}$ et $2H_2O_{(l)}$ peuvent être obtenus aussi à partir des éléments simples



On peut donc écrire d'après ce schéma

$$\Delta H_{f, CO_2}^\circ + 2\Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ = \Delta H_{f, CH_4}^\circ + \Delta H_R^\circ$$

D'où l'on tire

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{f, CO_2}^\circ + 2\Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ - \Delta H_{f, CH_4}^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = -94,05 - 2 \times 68,32 + 17,89 = -212,8 \text{ Kcal}$$

ΔH_x° s'écrit $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$ nous remarquons d'après l'expression de ΔH_x° ($\Delta H_{298^\circ K}^\circ$) que l'enthalpie de la réaction précédente est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celle des enthalpies de formation des réactifs ce qu'on peut exprimer par la relation générale

$$\Delta H_{298^\circ K}^\circ = \sum \Delta H_{f, \text{produits}}^\circ - \sum \Delta H_{f, \text{réactifs}}^\circ$$

qui est la loi de HESS

Les enthalpies de formation étant donnée pour une mole il y'a lieu de tenir compte des coefficients stœchiométriques qui interviennent dans les réactions chimiques. Dans l'exemple précédent nous avons pris $2\Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ$ car nous avons formation de deux moles H_2O_l

Exemple :

Pour la réaction : $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

On écrit : $\Delta H_{298^\circ K}^\circ = 2\Delta H_{f,CO_2(g)}^\circ + 2\Delta H_{f,H_2O(l)}^\circ - \Delta H_{f,C_2H_4(g)}^\circ - 3\Delta H_{f,O_2(g)}^\circ$

mais $\Delta H_{f,O_2(g)}^\circ = 0$ par définition

$$\Delta H_{298^\circ K}^\circ = 2\Delta H_{f,CO_2(g)}^\circ + 2\Delta H_{f,H_2O(l)}^\circ - \Delta H_{f,C_2H_4(g)}^\circ$$

Généralisation : Loi de HESS.

L'enthalpie d'une réaction est indépendante du nombre et la nature des étapes intermédiaires

L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies standard de formation des produits moins celle des enthalpies standard de formation des réactifs ce qu'on peut exprimer par la relation générale

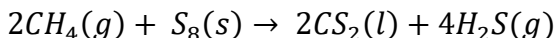
$$\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

Remarque :

Notons que la loi de HESS est valide pour toutes fonctions d'état.

Exemple :

Soit à calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Donnés :

$$\Delta H_f^\circ(CH_4) = -74 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_f^\circ(S_8) = 0 ; \Delta H_f^\circ(CS_2) = -89,70 \text{ KJ/mol} ;$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2S) = -20,17 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_R^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

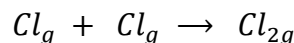
$$\Delta H_R^\circ = [2\Delta H_f^\circ(H_2S) + 4\Delta H_f^\circ(H_2S)] - [2\Delta H_f^\circ(CH_4) + 0]$$

$$\Delta H_R^\circ = [2(-89,70) + 4(-20,17)] - [2(-74,85) + 0] = -110,38 \text{ KJ}$$

IV.9.2 Energie de liaison ou enthalpie de liaison

L'énergie de liaison correspond à la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'une liaison.

Par exemple, l'énergie de la liaison $Cl \rightarrow Cl$ correspond à l'enthalpie de la réaction :



Pour laquelle $\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = -242,4KJ$

IV.9.2.1 Energie d'une liaison covalente

L'énergie d'une liaison covalente A-B est l'énergie qui apparait lors de la formation de cette liaison covalente à partir des atomes A et B supposés libres à l'état gazeux

Par définition elle est égale à la variation d'enthalpie ΔH_{A-B} nécessaire pour effectuer la réaction suivante : $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow A - B_{(gaz)}$ à $298^\circ K$ et sous une atmosphère

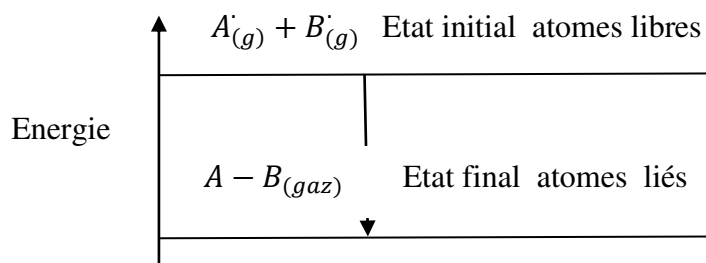
Ces énergies sont exprimées en Kcal. Le tableau suivant en donne quelques valeurs.

Tableau IV.3 : Energie ΔH_L de liaison covalente de quelques molécules.

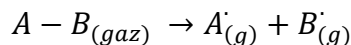
Liaison	H-H	C-H	C-C	C=C	O-O	O=O	C-O	C=O	C≡C
$\Delta H_L(Kcal/mole)$	-104	-99	-83	-147	-33	-118	-84	-172	-194

Le tableau ci-dessous montre que les énergies de liaison sont toujours négatives cela veut dire que les atomes pris à l'état gazeux se combinent entre eux en dégageant toujours de grosses quantités d'énergie $\Delta H < 0$

La figure x permet de comparer les niveaux énergétiques de l'état initial et de l'état final



Il est tout à fait évident qu'à la réaction inverse c'est-à-dire :

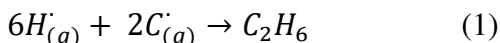


Va correspondre une variation d'enthalpie positive qu'on appelle enthalpie de dissociation.

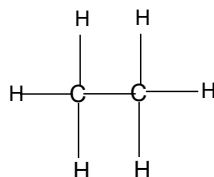
Il s'agit donc de l'énergie qu'il faut fournir à une mole pour rompre sa liaison covalente. Notons qu'elle est égale en valeur absolue à l'énergie de liaison.

Dans le cas des molécules polyatomiques on n'admet que la variation d'enthalpie de formation de ces molécules à l'état gazeux et à l'état atomique, est égale à la somme des énergies des liaisons formées.

Exemple : Calculer standard la variation d'enthalpie de la réaction suivante $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$



la variation d'enthalpie standard $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$ de la réaction suivante est égale à l'énergie d'une liaison C-C et six liaisons C-H, éthane s'écrit :

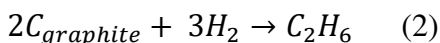


la variation d'enthalpie standard $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$ de la réaction (1) est égale à :

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{C-C} + 6\Delta H_{C-H}$$

Soit

$$\Delta H_{298}^\circ = -83 + 6(-99) = -677 \text{Kcal}$$



L'enthalpie de formation de C_2H_6 d'après cette réaction est égale à $\Delta H_{298}^\circ = -20.24 \text{Kcal}$

Les valeurs des enthalpies des réactions (1) et (2) sont donc différentes. Cela est dû à ce que la réaction (1) correspond à la formation de la molécule C_2H_6 à partir des atomes

$H_{(g)}$ et $2C_{(g)}$ la variation d'enthalpie de la réaction (1) est l'énergie lors de la formation d'une liaison C-C et six liaisons de C-H

La réaction (2) correspond à la formation de la même molécule C_2H_6 mais à partir des molécules $C_{graphite}$ et H_2 . La molécule étant une molécule géante un peu particulière.

IV.9.2.2 Détermination de l'enthalpie standard d'une réaction chimique $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$

- à partir des Energies de liaisons

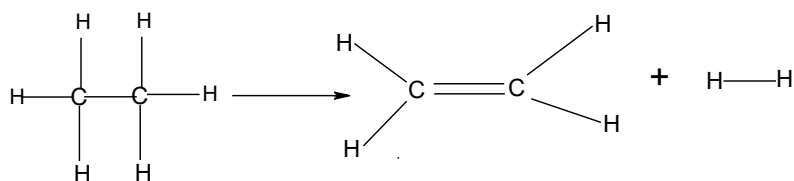
Les tables d'enthalpie standard de formation ne sont pas les seules sources d'information pour calculer des enthalpies de réaction. Il existe également des tables d'énergies de liaison.

On a déjà vu la méthode directe de détermination de l'enthalpie standard de réaction dans la section IV.9-a.

A partir du tableau IV.3 ci-dessous il sera possible de calculer l'enthalpie standard d'une réaction quelconque mettant en présence des corps purs à la liaison covalente. La relation qu'on applique est analogue à la relation de Hess déjà établie on aura dans ce cas :

$$\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = \sum \Delta H_{(A-B)}(\text{produits}) - \sum \Delta H_{(A-B)}(\text{réactifs})$$

ΔH_{A-B} signifie enthalpie de formation d'une liaison covalente, Soit à calculer $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$ de la réaction

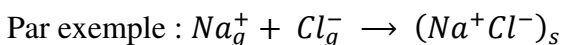


$$\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = \Delta H_{C=C} + 4\Delta H_{C-H} + \Delta H_{H-H} - \Delta H_{C-C} - 6\Delta H_{C-H}$$

$$\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = -147 - (4 \times 99) - 104 + 6 \times 99 = 40 \text{ Kcal}$$

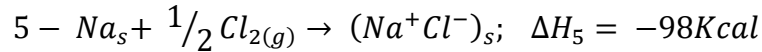
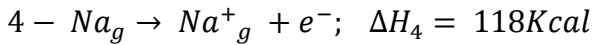
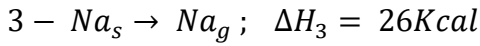
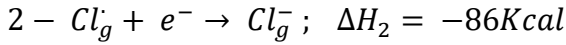
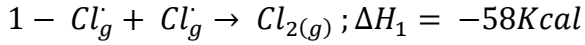
IV.9.2.3 Energie réticulaire : Cycle de Born-Haber

L'énergie réticulaire est l'énergie de formation d'une mole d'un corps à l'état de cristal ionique à partir des ions pris à l'état gazeux à $298^\circ K$ sous une pression une atmosphère



Cette énergie $\Delta H_{(Na^+ Cl^-)_s}$ n'est pas directement accessible expérimentalement.

Elle est calculée indirectement à partir des données thermodynamiques fournis par les tables thermodynamiques. On trouve par exemple

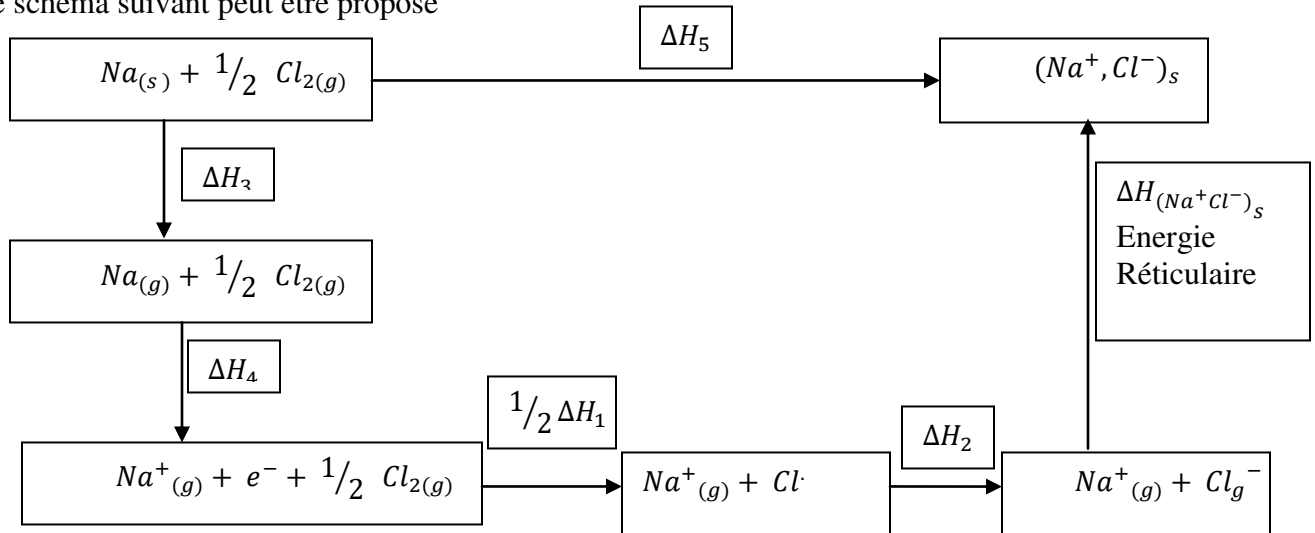


On peut obtenir $(Na^+ Cl^-)_s$ à partir de la réaction 5 dont $\Delta H_5 = -98Kcal$.

On peut prendre comme état initial $Na_s + 1/2 Cl_{2(g)}$ et comme état final $(Na^+ Cl^-)_s$

Il suffit d'établir deux transformations où la réaction en question $Na^+_g + Cl_g^- \rightarrow (Na^+ Cl^-)_s$ fait partie de l'une d'elles

Le schéma suivant peut être proposé



L'application du principe de l'état initial et de l'état final nous permet d'écrire :

$$\Delta H_5 = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \frac{1}{2} \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{(Na^+ Cl^-)}$$

D'où l'on tire

$$\Delta H_{(Na^+ Cl^-)_s} = \Delta H_5 - \Delta H_3 - \Delta H_4 + \frac{1}{2} \Delta H_1 - \Delta H_2$$

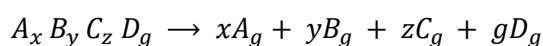
$$\Delta H_{(Na^+ Cl^-)_s} = -185Kcal/mol$$

Le sodium est sublimé par ΔH_3 puis ionisé par ΔH_4 alors que les molécules de chlore sont scindées par $\frac{1}{2}\Delta H_1$ puis le chlore est ionisé par ΔH_2 . La dernière étape correspond à la formation du cristal ionique à partir des ions Na^+_g et Cl^-_g . La variation d'enthalpie qui correspond à cette dernière est l'énergie réticulaire $\Delta H_{(Na^+ Cl^-)_s}$

IV.9.2.4 L'enthalpie de formation des atomes gazeux (atomes, gazeux)

C'est l'énergie à fournir pour casser toutes les liaisons d'une molécule gazeuse à 0°K

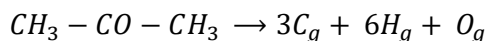
Soit la molécule gazeuse suivante qui se décompose en atomes gazeux :



Exemple :

Application au calcul d'une enthalpie d'atomisation :

Soit l'atomisation de l'acétone :



Donnée : Energie de dissociation D des liaisons

liaison	C-H	C-C	C=O
D(KJ/mol)	415	345	743

$$\Delta H_{\text{atomisation}}^\circ = 6D_{C-H} + 2D_{C-C} + D_{C=O} = 6 \times 415 + 2 \times 345 + 743 = 3923 \text{ KJ/mole}$$

IV.9.3 Loi de Kirchoff

IV.9.3.1 Variation des chaleurs de réaction avec la température

Dans l'hypothèse des gaz parfaits nous avons trouvés que les chaleurs de réaction $Q_v = \Delta U$ ou $Q_p = \Delta H$ ne dépend que de la température.

Soit une transformation faisant passer un système d'un état 1 à un état 2. Supposons par exemple qu'elle s'effectue à volume constant et à une température T où elle absorbe la quantité de chaleur Q (Figure IV.1)

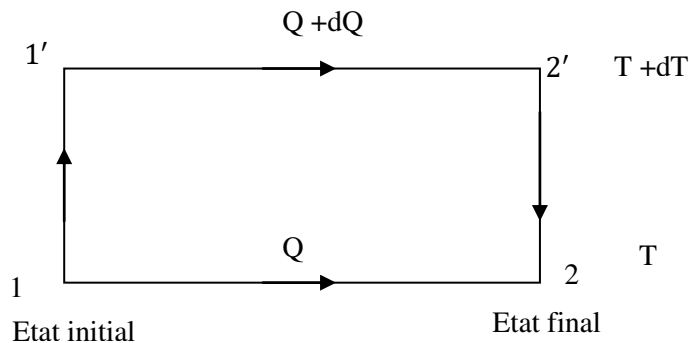


Figure IV.1 : Cycle de Hess

Effectué à la température $T+dT$ sous le même volume, elle absorbe une quantité de chaleur $Q+dQ$. Les états $1'$ et $2'$ diffèrent des états 1 et 2 par la température qui passe de T à $T+dT$.

On peut passer de 1 à 2 soit directement soit par l'intermédiaire des états $1'$ et $2'$. Désignons par $(C_v)_1$ et $(C_v)_2$ les capacités calorifiques du système à l'état 1 et à l'état 2 . On peut écrire :

$$(C_v)_1 dT + Q + dQ - (C_v)_2 dT = Q$$

Où le volume est constant

$$\frac{dQ}{dT} = (C_v)_2 - (C_v)_1$$

d'où

$$\frac{dQ}{dT} = \Delta C_v$$

A pression constante on établit une relation analogue

$$\frac{dQ}{dT} = (C_p)_2 - (C_p)_1$$

d'où

$$\frac{dQ}{dT} = \Delta C_p$$

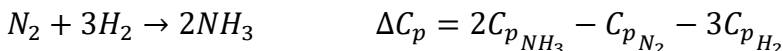
que l'on écrit plutôt :

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p$$

C'est la formule de Kirchoff

ΔC_v ou ΔC_p représente la différence entre les capacités calorifiques des produits et celle des réactifs pris en proportions stœchiométriques :

Exemple :

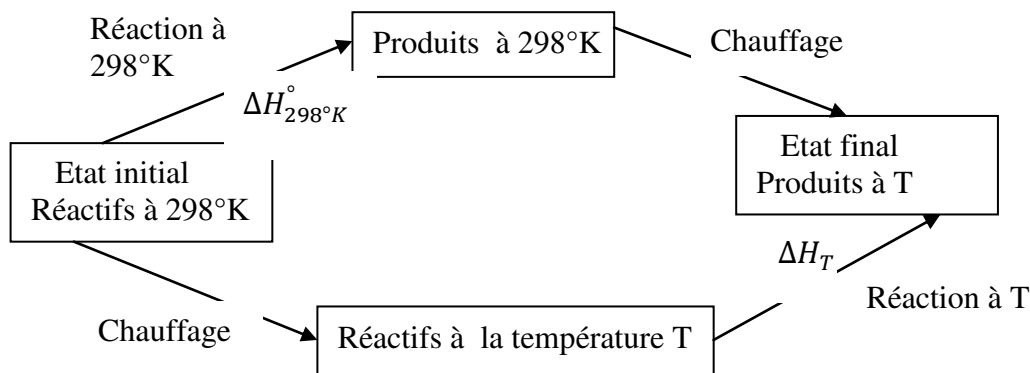


La relation de Kirchoff nous permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction à n'importe quelle température si on connaît la $\Delta H_R^\circ(298^\circ K)$ de cette réaction.

L'enthalpie de réaction à une température T quelconque peut donc être calculée à partir des enthalpies standards de réaction si l'on connaît les capacités calorifiques des produits et des réactifs.

Etablissons la relation entre ΔH_T et $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$ d'une manière empirique par application du principe de l'état initial et de l'état final.

On connaît par exemple $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$ d'une réaction et on veut calculer ΔH_T à une autre température. Il suffit d'imaginer deux transformations équivalentes, c'est-à-dire ayant même état initial et même état final, qui nous permettrons d'établir une relation entre ΔH_T et $\Delta H_{298^\circ K}^\circ$



D'après ce schéma on peut écrire

$$\Delta H_{298}^\circ + C_{p_{produits}}(T - 298) = C_{p_{reactifs}}(T - 298) + \Delta H_T$$

$$\text{et } \Delta H_T = \Delta H_{298^\circ K}^\circ + (C_{p_{produits}} - C_{p_{reactifs}})(T - 298) \quad \text{soit}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298^\circ K}^\circ + \Delta C_p \cdot \Delta T$$

Relation qu'on peut obtenir en intégrant la relation de Kirchoff :

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p$$

Cette relation est vérifiée quelque soit la température de référence à condition de prendre en considération les changements d'état physique éventuelle des corps en présence.

La relation établie plus haut suppose que l'on peut considérer les capacités calorifiques constantes dans l'intervalle de température ΔT . Il ne faut pas perdre de vue que C_p ou C_v

Varie avec la température et en toute rigueur on écrira :

$$Q_p = \Delta H = \int_{298}^T C_p dT$$

On peut aussi prendre des valeurs moyennes de C_p dans l'intervalle de température considéré est faire l'intégration :

$$Q_p = \Delta H = \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Des relations empiriques sont utilisées pour exprimer la capacité calorifique en fonction de la température :

$$C_p = a + bT + cT^2 \dots$$

A, b et c sont des constantes caractéristiques du corps pur et de l'intervalle de température.

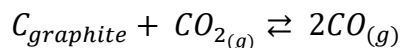
Si tel est le cas Q_p s'écrit :

$$Q_p = \Delta H = \int_{298}^T a dT + \int_{298}^T bT dT + \int_{298}^T cT^2 dT$$

$$Q_p = \Delta H = a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{c}{3}(T^3 - 298^3)$$

Exemple d'application :

Soit la réaction suivante



Calculer l'enthalpie de cette réaction à 800°C

Donnée :

$$\Delta H_R^\circ(298^\circ K) = 172.5 \text{ KJ/mol}$$

$$c_p \text{ (J/mol}^\circ\text{K)} : C_{\text{graphite}} = 8,5 ; CO_{2(g)} = 37,1 ; CO_{(g)} = 29,1$$

$$\Delta n c_p = 12,6 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_R^\circ(T) = 172,5 \times 10^3 + \int_{298}^{1073} 12,6 \, dT = 172,5 \times 10^3 + 12,6(1073 - 298) = 1822651 \text{ J/mol}$$

IV.9.4 Température de flamme et pression d'explosion

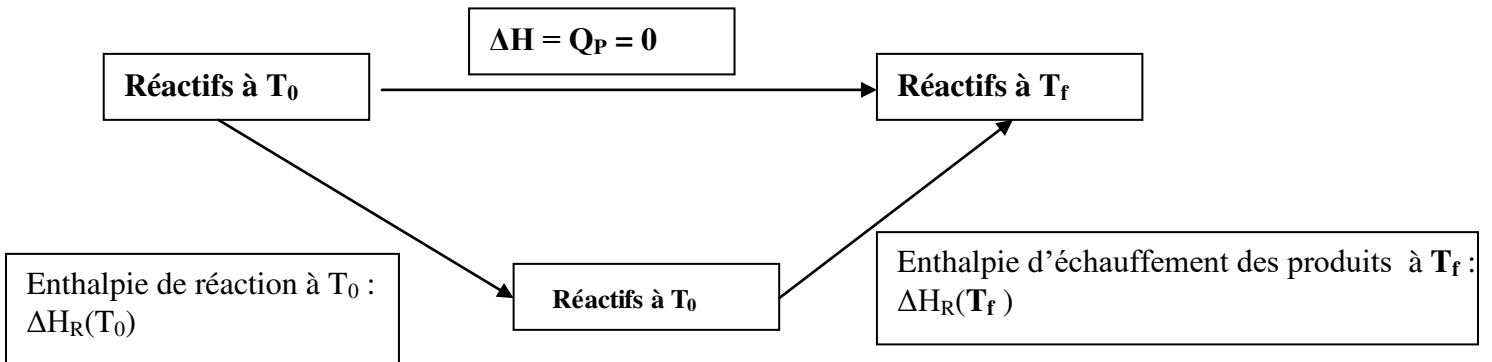
Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température.

Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières :

-la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante

-la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant.

Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_R(T_0)$$

Si C_p sont constantes et n_i les coefficients stœchiométriques :

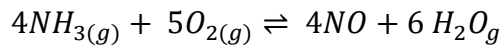
$$\Delta H_1 = \sum n_i C_{P(\text{produits finaux})} (T_f - T_0)$$

$$\Delta H_R(T_0) + n_i C_P T_f - n_i C_P T_0 = 0$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{n_i C_{P(\text{produits finaux})} T_0 - \Delta H_R(T_0)}{\sum n_i C_{P(\text{produits finaux})}}$$

Exemple :

On considère la réaction suivante en phase gazeuse



Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous pression constante de 5 bar ; le mélange initial stœchiométrique est introduit à 298°K

Calculer la température atteinte en fin de réaction ou de la flamme T_f

Données: $\Delta H_R(T_0 = 298^\circ K) = -1628,48 \text{ KJ/mol}$

$C_p(NO) = 29,89 \text{ J/}^\circ\text{K mole}$

$C_p(H_2O_g) = 37,13 \text{ J/}^\circ\text{K mole}$

Solution :

$$T_f = \frac{C_{P(\text{produits finaux})} T_0 - \Delta H_R(T_0)}{\sum C_{P(\text{produits finaux})}}$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{(4 \times 29,89 + 6 \times 37,13) \times 298 + 1628,48 \times 10^{-3}}{4 \times 29,89 + 6 \times 37,13} = 5055^\circ\text{K}$$

IV.9.5 Température d'explosion adiabatique

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.

Exemple :

Dans un calorimètre supposé parfait, indilatable et très solide de volume $V = 500\text{cm}^3$, on enferme à $T = 298^\circ\text{K}$ et sous pression de 1bar, un mélange équimolaire de CO et O_2 . Une étincelle provoque l'explosion. Déterminer la température finale dans la calorimètre.

Données : $\Delta H_{\text{Combustion}}(\text{CO}) = -228\text{KJ/mol}$

	CO_g	CO_2
$c_v(\text{J./}^\circ\text{K.mol})$	19,69	23,83

Solution :

$$T_f = \frac{c_{v(\text{produits finaux})}T_0 - \Delta U_R(T_0)}{\sum C_{v(\text{produits finaux})}} = \frac{(23,83 + 0,5 \times 19,69) \times 298 + 228,9 \times 10^3}{23,83 + 0,5 \times 19,69}$$

$$\Rightarrow T_f = 7095^\circ\text{K}$$

Chapitre V : Deuxième principe de la thermodynamique

Deuxième principe de la thermodynamique

V.1 Introduction

Pour pouvoir prédire les relations entre phénomènes mécaniques et phénomènes calorifiques, le premier principe ou principe de l'équivalence, est un guide très précieux mais c'est un guide insuffisant. Il ne nous donne pas d'indications sur le sens dans lequel se déroulent les phénomènes naturels.

Dans la nature les transformations physiques ou chimiques se font selon un sens bien déterminé. Si on prend par exemple un corps chaud mis en contact avec un corps froid, on observe que le corps chaud se refroidit et le corps froid s'échauffe. En d'autres termes la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre thermique, les deux corps sont à la même température, cette réaction est dite spontanée ou naturelle. La transformation inverse, c'est-à-dire le passage de la chaleur du corps froid au corps chaud n'a jamais lieu spontanément.

En chimie il est très important de connaître les critères d'évolutions d'une réaction chimique, de prévoir si une réaction peut se produire et de pouvoir établir son bilan énergétique et matière. Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie au cours d'une transformation quelconque. Il ne fait aucune distinction entre les diverses formes d'énergie, et n'impose aucune restriction quant au sens dans lequel chaleur et travail sont échangés. Ainsi un transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid s'effectue sans travail, mais pas l'inverse. Le second principe de la thermodynamique établit précisément un critère permettant de distinguer entre les transformations possibles et impossibles.

La thermodynamique repose sur deux principes essentiels :

Le premier principe, qui établit l'équivalence des différentes formes d'énergie, notamment la chaleur et le travail. C'est un principe de conservation, il implique que la somme des différentes énergies associées à un système se conserve même si ces énergies peuvent se transformer les unes dans les autres en fonction de leur équivalence. Le second principe, qui introduit en plus de l'énergie d'un système physique, une autre grandeur caractérisant le système. C'est un principe d'évolution, car il détermine jusqu'où et dans quel sens les différentes transformations de l'énergie sont possibles. Ainsi, certaines transformations

chimiques sont possibles et d'autres pas. De même toute la chaleur d'un corps, ne peut pas être transformée complètement en travail.

Ceci nécessite l'introduction d'un deuxième principe que nous envisageons d'un point de vue macroscopique. Il faut distinguer les transformations réversibles et les transformations irréversibles.

V.2 Irréversibilité et évolution des phénomènes naturels

La réversibilité et son complémentaire l'irréversibilité sont des concepts importants en thermodynamique. Les transformations réelles sont irréversibles à cause notamment de phénomènes dissipatifs. Le système ne peut pas « revenir en arrière » de façon spontanée.

L'irréversibilité est une caractéristique très générale des phénomènes d'évolution observés à notre échelle. Pour des conditions initiales données, un système évolue de manière irréversible lorsqu'il tend vers un état final unique, toujours le même, quel que soit son état initial. Il existe donc, dans ce cas, une direction d'évolution privilégiée qui ne peut être inversée sans l'action d'un agent extérieur au système.

Exemple : Un morceau de verre se brise sur le sol et il ne se reconstitue jamais de lui-même ;

Exemple : quand un sucre se dissout dans une tasse de café, la concentration en sucre est initialement très hétérogène (maximale dans le sucre, nulle partout ailleurs), puis totalement homogène dans la tasse une fois que la dissolution a pris fin. La recombinaison spontanée du morceau de sucre ne sera jamais observée.

Si l'on met un corps à température élevée en contact avec un corps plus froid, la chaleur passera spontanément du corps chaud vers le corps froid. Ce processus se poursuit jusqu'à l'état final correspondant à l'égalité des températures. Le passage spontané de la chaleur du corps froid vers le corps chaud est impossible.

En thermochimie, la notion d'irréversibilité est aussi présente de façon majeure. En effet, aucune transformation chimique n'est réversible.

Cela provient du fait que tout système physico-chimique évolue vers un état d'équilibre dans lequel la réaction chimique sera compensée par la réaction inverse, sauf dans le cas d'une rupture d'équilibre obtenue par exemple, soit en régénérant un réactif de départ, soit en

éliminant au fur et à mesure qu'il se forme, un produit de la réaction.... Avant d'aboutir à cet équilibre, les composants du système sont dans un état moins stable, et on ne peut imaginer que le système réactionnel revienne à l'état initial, sans une intervention du milieu extérieur.

Il est extrêmement simple d'obtenir de la chaleur par un travail mécanique c'est ainsi que nos ancêtres allumaient un feu, en frottant du bois sec, il apparaît beaucoup plus difficile de transformer ensuite cette même chaleur en travail on n'arrivera pas à faire bouger une baguette de bois sec en y mettant le feu par exemple). Il y a donc encore irréversibilité.

Le vieillissement biologique nous fournit une autre illustration bien tangible d'irréversibilité, liée ici aux réactions chimiques du métabolisme.

D'une manière générale, c'est l'existence de phénomènes irréversibles qui permet de fixer le sens d'écoulement objectif du temps.

Les principales causes d'irréversibilité sont les suivantes :

- **Le contact thermique entre deux objets** : La transmission de chaleur entre les corps se fait toujours du corps chaud vers le corps froid. Le premier principe de la thermodynamique n'interdit pas la transformation inverse. La transformation inverse est toutefois possible si on apporte de l'énergie.

- **La diffusion de particules** : La diffusion de deux gaz conduisant à leur mélange gazeux, se fait dans le sens de l'homogénéisation dans le volume total. Un mélange gazeux ne peut pas naturellement retrouver son état de gaz séparés. De la même façon, un mélange d'eau chaude et d'eau froide donne de l'eau tiède mais l'eau tiède ne peut pas se séparer spontanément en une partie froide et une partie chaude.

Les réactions chimiques : Le 1er principe permet de prédire quelle quantité d'énergie sera absorbée ou libérée. Par contre il ne permet pas de prédire l'état d'équilibre du système dans des conditions de température et de pression données.

Transformation réversible - Transformation irréversible

Quand un système évolue en fonction du temps, nous disons que la transformation qu'il subit est *réversible* lorsqu'à chaque instant de son évolution, l'état momentané du système peut être défini par des valeurs bien déterminées des variables macroscopiques. Ces valeurs des variables macroscopiques possèdent des valeurs sensiblement uniforme en tous les points

d'une phase homogène et restent infiniment voisines des valeurs qui correspondent à un état d'équilibre du système.

La transformation du système peut être considérée, à des infiniment petits près des variables, comme une succession continue d'états d'équilibre infiniment voisins. Ceci implique que la transformation envisagée soit infiniment lente. Dans ce cas, il suffit de modifier infiniment peu les facteurs qui déterminent le sens de l'évolution pour inverser le sens de la transformation. Ce type de transformation n'existe pas dans la réalité mais peut être pris comme modèle idéal. Une transformation réversible réelle ou irréversible.

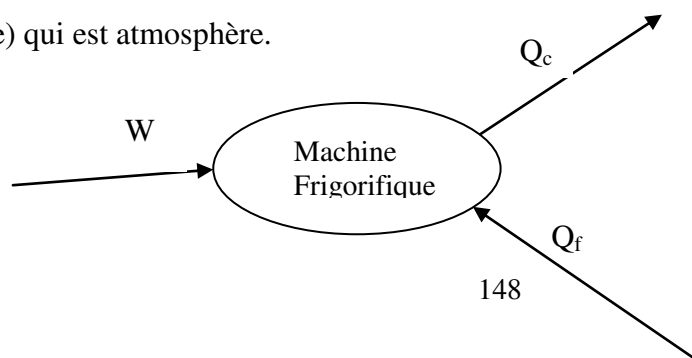
V.3 Énoncés du second principe de la thermodynamique

Le besoin historique d'un second principe de la thermodynamique s'est fait ressentir lors de la conception de moteurs thermiques. En effet, l'air qui nous entoure contient beaucoup d'énergie cinétique des particules qui serait amplement suffisante pour faire fonctionner une machine ou permettre le déplacement d'un véhicule. Or il n'est pas possible de récupérer directement cette énergie, il faut pour cela deux "sources" c'est à dire deux milieux extérieurs de température différente par exemple l'air extérieur et le gaz chaud issu de la combustion. C'est ce constat qui a amené Lord Kelvin et Clausius à donner les énoncés du second principe.

V.3.1 Premier énoncé (de Clausius)

Le Passage de la chaleur d'un corps froide à un corps chaud n'a jamais lieu *spontanément* n'a jamais lieu sans *compensation*. *Spontanément* ou *compensation* veut dire qu'une telle transformation n'est possible que si elle est liée à une modification qui a eu lieu en même temps dans le milieu extérieur.

Exemple: Dans une machine frigorifique il faut fournir du travail pour faire passer de la chaleur du corps froid à l'intérieur de l'armoire frigorifique au corps chaud (extérieur de la machine) qui est atmosphère.

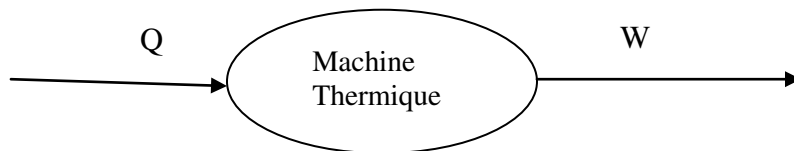


V.3.2 Deuxième énoncé (de Lord Kelvin)

A l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail.

On appelle source de chaleur tout corps capable de fournir ou d'absorber de la chaleur, tout en restant à température constante.

Exemple : Lac, glace fondante ou eau bouillante.



Ces deux énoncés sont cités pour montrer que la thermodynamique débouche sur l'étude des machines thermiques.

Pour voir les conséquences de ces deux énoncés, nous allons étudier un moteur. On va considérer un modèle très simplifié de moteur. On suppose que notre moteur prend une quantité de chaleur Q_1 à une source chaude, et en redonne une partie Q_2 à une source froide. Dans le moteur à explosion qui fait rouler les voitures, on peut imaginer que Q_1 correspond à la chaleur obtenue lors de la combustion de l'essence, et Q_2 correspond à la chaleur recrachée dans l'atmosphère, point de basse température, par les gaz d'échappement. D'autre part, on considère que les sources chaudes et froides appelés aussi les réservoirs de température ont une grosse capacité calorifique, ce qui nous assure que leurs températures ne varient pas lorsqu'elles échangent une quantité de chaleur Q avec le moteur.

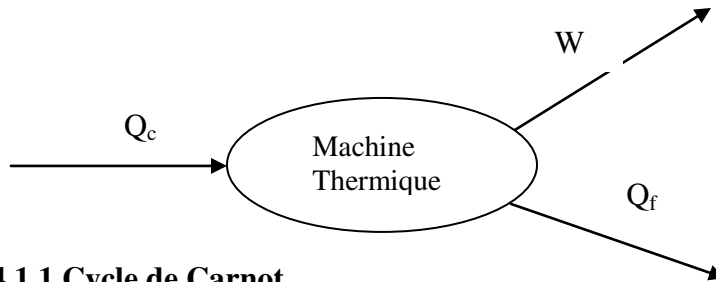
V.4 Machine thermique: Cycle de Carnot

Machine thermique est un dispositif cyclique qui convertit l'énergie thermique en travail qu'il cède à l'extérieur. On distingue les machines de transfert de chaleur et les moteurs thermiques. Le cycle de Carnot est un cycle idéal qui ne correspond à aucun moteur réalisable, fonctionnant selon un cycle réversible. C'est le cycle le plus efficace pour obtenir du travail à partir de deux sources de chaleur de températures constantes ; le cycle inverse est

le moyen le plus efficace de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude à partir d'une source de travail.

V.4.1 Principe de machine de Carnot

Pour qu'une machine effectue régulièrement un travail (lors d'un cycle) à partir d'énergie thermique, il faut disposer d'une source chaude (Q_c) et une source froide (Q_f).



V.4.1.1 Cycle de Carnot

La machine de Carnot est une machine dithermes. Elle fonctionne selon un cycle composé de deux transformations isothermes (T_1 : source chaude et T_2 : source froide) et de deux transformations adiabatique (transformation BC et DA)

Le diagramme de Clapeyron ($P=f(V)$) pour le cycle de Carnot est donné dans la figure suivante :

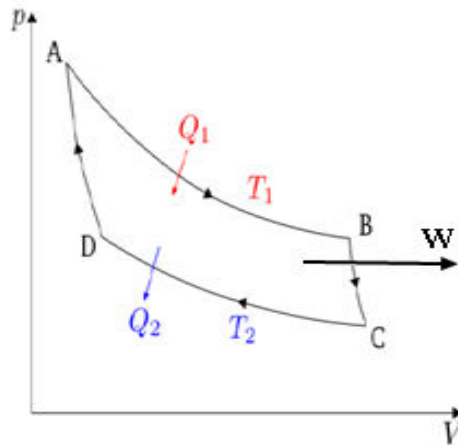


Figure V.1 : Cycle de Carnot sur le diagramme de Clapeyron P,V,

On définit le rendement d'un moteur thermique par :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1}$$

Car $W < 0$

$$\Delta U_{cycle} = 0 \Rightarrow W + Q = W + Q_1 + Q_2 \Rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Le moteur reçoit la quantité de chaleur Q_1 de la source chaude et en restitue une partie Q_2 (ici négative puisque le moteur la perd) à la source froide.

Le rendement η du moteur se définit comme le rapport de la quantité de chaleur utile pour fournir du travail, sur la quantité de chaleur consommée pour le fonctionnement du moteur :

$$\Delta U_{AB} = 0 \Rightarrow W_{AB} = -Q_{AB} \text{ (car } T_{AB} = T_1 = Cte \text{)}$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U_{CD} = 0 \Rightarrow W_{CD} = -Q_{CD} \text{ (car } T_{CD} = T_2 = Cte \text{)}$$

$$\Rightarrow Q_{CD} = Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

Donc

Les transformations BC et DA sont adiabatiques : $TV^{\gamma-1} = Cte$

$$T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1} \dots\dots\dots 1$$

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \dots\dots\dots 2$$

$$\frac{1}{2} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \Rightarrow \ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Donc

$$\begin{aligned} \frac{Q_2}{Q_1} &= \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{-T_1 \ln \frac{V_A}{V_B}} = -\frac{T_2}{T_1} \\ \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} &= 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \end{aligned}$$

L'égalité de Clausius pour un cycle réversible

Le rendement du cycle de Carnot est:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

V.4.1.2 Théorème de Carnot

"Tous les cycles de Carnot évoluant entre les deux isothermes T_1 et T_2 ont le même rendement. Ce rendement est uniquement fonction des températures T_1 de la source chaude et T_2 de la source froide. C'est le rendement maximal que peuvent avoir les machines".

Toute cause d'irréversibilité augmente l'énergie perdue et diminue le rendement. Donc pour les machines réelles:

$$\eta_{réel} \leq \eta_{carnot}$$

Pour une machine réelle, ce rendement constitue une limite théorique qu'il est impossible de dépasser : soient Q'_1 et Q'_2 les quantités de chaleur échangée entre le moteur et les 2 sources de chaleur, on a :

$$\Rightarrow \frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} < 0$$

Avec η' le rendement de la machine réelle :

C'est l'inégalité de Clausius

$$\eta' = 1 + \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

et finalement : $\eta' < \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$

“Tout moteur fonctionnant entre les températures T_1 et T_2 , et recevant une quantité de chaleur Q_1 , fournit moins (ou autant) de travail qu'un moteur réversible.” On peut également exprimer ça sous la forme : “Le rendement d'un moteur irréversible est inférieur ou égal à celui d'un moteur réversible, fonctionnant aux mêmes températures”

$$\eta_{réel} \leq \eta_{carnot}$$

$$\eta_{irréversible} \leq \eta_{réversible}$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$

Rappelons que la machine à n source plus les n moteurs dithermes fonctionne comme une machine monotherme. Elle ne peut pas fournir de travail à l'environnement, de sorte que :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

C'est l'inégalité de Clausius

A partir du théorème de Carnot nous pouvons remplacer les rendements par leur expression en fonction des températures :

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{irrev} = 1 + \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

$$Q_1 \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} < \frac{Q_1}{T_1}$$

Soit l'inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0$$

On peut écrire :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \int \frac{\delta Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q_2 = \int \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

Pour un cycle ditherme irréversible, l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} < 0$$

Pour un cycle ditherme réversible, l'inégalité de Clausius devient :

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Transformation cyclique réversible

D'après le théorème de Carnot :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0$$

Transformation cyclique irréversible

D'après le théorème de Carnot :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} = 0$$

Le résultat, des équations précédentes déjà établie, nous amène à la construction d'une autre variable d'état, l'entropie.

V.5 Notion d'entropie

Montrons que pour une transformation ouverte la quantité $\int \frac{\delta Q}{T}$

Ne dépend pas du chemin suivi :

Considérons les deux cycles réversibles suivants

A (1) B (3) A

A (2) B (3) A

Pour chacun des deux cycles appliquons le deuxième principe :

*Cycle A (1) B (3) A :

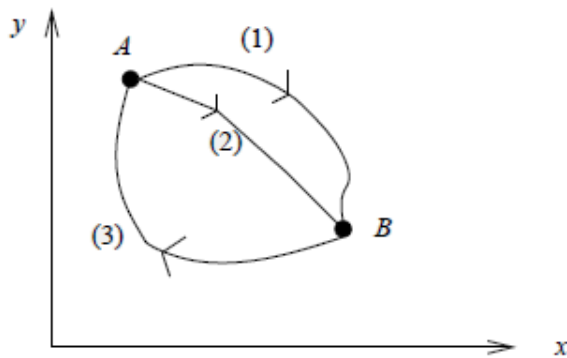


Figure V.2 : Principe de l'état initial et de l'état final

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev(1)} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev(3)} = 0$$

*Cycle A (2) B (3) A :

De même :

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev(2)} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev(3)} = 0$$

Il en résulte que :

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev(1)} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev(2)}$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

L'intégrale $\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$ est indépendante du chemin suivi et n'est fonction que de l'état initial et de l'état final. Cette fonction d'état est nommée entropie S :

Pour une transformation infinitésimale réversible au cours de laquelle une quantité de chaleur δQ_{rev} est échangée par le système, la variation d'entropie s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Pour calculer la variation d'entropie d'un système passant d'un état initial (1) à un état final (2), il suffit d'intégrer :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

V.5.1 Transformation non cyclique irréversible

Considérons une transformation irréversible de l'état (A) vers l'état (B) et soit une transformation réversible de l'état (B) vers l'état (A) :

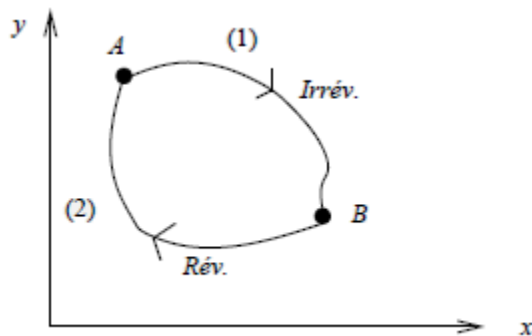


Figure V.3 : Transformation non cyclique irréversible

D'après le théorème de Carnot :

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} < 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} + S_A - S_B < 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} < S_B - S_A$$

Expression mathématique du deuxième principe : conclusion

Transformation *réversible* cyclique

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Transformation *réversible* non cyclique

$$\Delta S = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Transformation cyclique *irréversible*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Transformation *irréversible* non cyclique

$$\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right) < \Delta S$$

V.5.2 Introduction de la fonction entropie S d'un système

D'après Carnot, Clausius par son l'inégalité, a montré que le rapport :

$$\frac{Q}{T}$$

où Q est la quantité de chaleur reçue par un système thermodynamique et T sa température thermodynamique est inférieur ou égal à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie, notée S, et dont l'unité est le joule/ °K

V.5.2.1 Propriétés de la fonction entropie S

1. L'entropie S est définie à une constante près. On ne peut calculer que les différences d'entropie.

2. Pour les transformations adiabatiques réversibles : $\Delta S = 0$

On dit que la transformation est isentropique.

3. L'entropie d'un système mesure l'état de désordre de ce système. Plus l'entropie augmente, plus le désordre augmente.

V.5.3 Expression générale du second principe de la thermodynamique

V.5.3.1 Autre énoncés:

Pour tout système, il existe une fonction d'état différentielle totale exacte appelée **entropie** représentée par S dont le bilan s'écrit pour un **système fermé** :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \delta S_{Crée}$$

Pour calculer la variation d'entropie d'un système passant d'un état initial (1) à un état final (2), il suffit d'intégrer :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \Delta S_{Crée} = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{Crée}$$
$$\Delta S = \Delta S_{échangée} + \Delta S_{Crée}$$

$\Delta S_{échangé}$: entropie reçue, en valeur algébrique, du milieu extérieur qu'on appelle aussi le terme *d'échange*.

$\Delta S_{Crée}$: entropie créée à l'intérieur du système appelée aussi terme de *source*

L'entropie est une grandeur extensive. Le bilan entropique décrit plus haut est connu sous le nom d'égalité de Jouguet.

Nous savons que pour toute fonction d'état F sa variation au cours d'un cycle est $\Delta F_{cycle} = 0$

L'entropie étant une fonction d'état sa variation au cours d'un cycle s'écrit : $\Delta S_{cycle} = 0$

On peut montrer comme nous l'avons fait pour ΔU que pour une transformation amenant un système d'un état 1 à un état 2 différent, la variation d'entropie est indépendante du chemin suivi.

Désignons par 1 l'état initial et 2 l'état final d'un système. On peut passer de 1 à 2 par différents chemins A, B, C. On a donc :

$$\Delta S_A = \Delta S_B = \Delta S_C \dots$$

La variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi et nous pouvons ajouter, que la transformation réversible ou irréversible.

Précisons la signification des différents termes du bilan entropique.

V.5.3.2 Terme d'échange :

Par définition le terme d'échange est égal à la quantité de chaleur Q reçue, algébriquement, par le système divisé par la température absolue de la source de chaleur $T_{\text{échange}}$ qui est la température du milieu extérieur, avec lequel le système est en contact.

$$\Delta S_{\text{échangé}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{extérieur}}}$$

V.5.3.2.1 Le terme source :

Le terme source Du bilan entropique est un terme positif ou nul selon que la transformation est irréversible ou réversible

Si $\Delta S_{\text{Crée}} < 0$ La transformation est impossible.

Nous voyons donc que le signe du terme de **source** nous permet de dire si une transformation est possible ou impossible, il suffit donc de calculer l'entropie créée $\Delta S_{\text{Crée}}$ en évaluant le terme $\Delta S_{\text{échangée}}$, entropie effectivement échangée, et ΔS soit :

$$\Delta S_{\text{Crée}} = \Delta S - \Delta S_{\text{échangée}}$$

Pour calculer ΔS on utilise une transformation pour laquelle $\Delta S_{\text{Crée}} = 0$ c'est-à-dire une transformation réversible identique à la transformation étudiée. Ceci on est en droit de la faire puisque nous avons précisé que l'entropie est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final que le chemin soit réversible ou irréversible.

Citons les transformations réversibles qu'on peut rencontrer dans ce cours :

$$\delta Q = mc dT \quad dS = \frac{\delta Q}{dT} = mc \frac{dT}{T} \quad \text{Soit : } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

Si on considère la chaleur spécifique c constante dans l'intervalle de température,

l'expression précédente est égale à : $\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$

V.5.3.3 Transformation isotherme réversible

Rappelons que pour un gaz parfait qui subit une transformation isotherme :

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ on donc } Q = -W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{Car } P_1 V_1 = P_2 V_2 = Cte$$

La variation d'entropie ΔS s'écrit :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_{final}}{V_{initial}} = nR \ln \frac{P_{initial}}{P_{final}}$$

V.5.3.4 Transformation adiabatique réversible

Dans ce cas aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur : $Q = 0$

$$\Delta S = 0$$

En résumé nous retenons :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{Crée}}$$

ΔS : Variation d'entropie du système, C'est la variation d'une fonction d'état. Ne dépend pas des conditions d'évolution du système

$\Delta S_{\text{échangée}}$:

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{extérieur}}} \quad \text{S'évalue donc à partir des conditions d'évolution du système}$$

La chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur à la température $T_{\text{extérieur}}$ dépend du mode de transformation.

$\Delta S_{\text{Crée}}$: Terme qui mesure l'**irréversibilité** du système (énergie dissipée, frottement).

Si $\Delta S_{\text{Crée}} > 0$: La transformation est possible, il s'agit d'une transformation **irréversible** ou **réelle**

Si $\Delta S_{\text{Crée}} = 0$ il s'agit d'une transformation idéale ou réversible. Dans ce cas le terme

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \Delta S = \text{fonction d'état.}$$

Si $\Delta S_{\text{Crée}} < 0$ La transformation est impossible dans les conditions fixées.

V.5.3.5 Transformation adiabatique irréversible

Dans ce cas, le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur mais la transformation est spontanée. Donc $\Delta S_{\text{échangée}} = 0$ et $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{Crée}} > 0$

Unité d'entropie

Pour l'unité d'entropie, d'après les définitions précédentes, l'entropie a les dimensions d'énergie divisées par une température elle va donc s'exprimer en : Joule/°K ou Calorie/°K
L'entropie est compté positivement si elle reçue par le système, négativement si elle est cédée par le système (comme la quantité de chaleur).

V.5.3.6 Nouvelles expressions de l'entropie

Ces expressions seront obtenues par combinaisons du premier principe et du deuxième principe de la thermodynamique. Nous choisissons pour établir ces nouvelles relations un processus réversible. S'agissant de la variation d'une fonction d'état le chemin choisi importe peu qu'il soit réversible ou irréversible. Rappelons que pour un processus réversible $\Delta S_{\text{Crée}} = 0$ et la température du système est la même que la température du milieu extérieur

V.5.4 La fonction entropie S dépend de p et de T; $S = f(P, T)$

Pour établir les relations suivantes on implique le premier et le deuxième principe de la thermodynamique

Selon le premier principe, pour un processus quelconque,

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

Si le processus est réversible, le seul travail qui se fait est configurationnel, et

$$dW = -PdV ;$$

Aussi pour un processus réversible

$$dQ = TdS$$

On a donc

$$dU = TdS - PdV$$

Cette relation est très importante, et est connu sous le nom d'identité thermodynamique.

Même si nous sommes arrivés à cette équation en considérant un processus réversible, comme c'est une relation entre des variables d'état, cette relation (comme la précédente) est valide pour n'importe quel processus. Par contre, l'identification de δQ avec TdS et δW avec $-PdV$ n'est valide que pour un processus réversible.

V.5.4.1 Entropie en fonction des variables T et P

$$dH = TdS + VdP = \frac{c_P}{T} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_P}{T} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

L'entropie S en fonction de T et P

V.5.4.2 Entropie en fonction des variables T et V

Le premier principe s'exprime par l'égalité: $dU = \delta Q + \delta W$

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

pour un processus réversible et $\delta W = -PdV$ d'où on tire $dU = TdS - PdV$

$$TdS = dU + PdV = c_V dT + PdV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

L'entropie S en fonction de T et V

V.5.5 L'entropie des solides et des liquides

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

Pour un processus réversible et $\delta W = -PdV$ d'où on tire $dU = TdS - PdV$

Les solides et les liquides sont des phases condensées peu compressibles et peu dilatables, c'est-à-dire dont le volume est peu sensible respectivement à la pression et à la température. Il est donc possible de considérer que le volume V est quasiment constant lors de variations sur de courtes plages de P ou T

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

La relation

$$dS = \frac{c_P}{T} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

se réduit à :

$$dS = \frac{c_P}{T} dT$$

De même pour une transformation dans laquelle on suit la température et le volume, la différentielle :

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

en considérant : $dV = 0$

se réduit à :

$$dS = \frac{c_V}{T} dT$$

En conséquence, pour une phase condensée idéalement incompressible ou indilatable le volume ne variant pas lors des transformations dans lesquelles la pression ou la température varie, en notant c la capacité thermique molaire :

$$c = c_P = c_V$$

L'entropie des solides et des liquides peut être exprimés par la relation suivante :

$$dS = n \frac{c_V}{T} dT = n \frac{c_P}{T} dT = n \frac{c}{T} dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{c}{T} dT$$

V.5.6 Entropie d'un gaz parfait

Si le système est gazeux (gaz parfait) cette expression s'écrit puisque $dU = C_V dT$

$C_V dT = TdS - PdV$ en remplaçant $P = \frac{RT}{V}$ pour une mole de gaz parfait

$$\Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

S étant une fonction d'état cette nouvelle expression de l'entropie est valable que la transformation soit réversible ou irréversible. On voit donc que l'entropie liée à une variation de volume à température constante va être donnée par :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad dS = R \frac{dV}{V} \quad \text{à Volume constant}$$

V.5.6.1 Entropie en fonction des variables T et P

On peut exprimer l'entropie en fonction de S et P

$$H = U + PV \quad \text{et} \quad dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Pour un système gazeux (gaz parfait) on trouve que : $dH = C_p dT$ soit

$$C_p dT = TdS + VdP \Rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad \text{Car } V = \frac{RT}{P} \quad \text{pour une mole de gaz parfait}$$

La variation d'entropie liée à une variation de pression à température constante sera donnée

$$\text{par : } dS = -R \frac{dP}{P} \quad \text{et} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} \quad \text{si la pression reste constante}$$

V.5.6.2 Entropie en fonction des variables V et P

Considérons les deux nouvelles expressions de dS établies plus haut et supposons qu'il s'agit du même système (une mole de gaz parfait) on peut établir une relation de l'entropie en fonction des variations V et P

$$\text{S'agissant du même système on peut écrire } dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Soit $R \frac{dV}{V} = (C_p - C_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$

$C_p - C_v = R$ (relation de Mayer)

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

Remplaçant la valeur de $\frac{dT}{T}$ trouvée dans l'une ou l'autre des expressions de dS, il vient

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_p \frac{dP}{P} - R \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

Remarque

Cette dernière relation nous permet d'établir sans difficulté l'équation d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

Pour une transformation adiabatique réversible on a

$\Delta S = 0$ ou $dS = 0$ on aura donc en posant $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

$$0 = \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad \text{dont l'intégration donne} \quad \gamma \ln V + \ln P = Cte$$

d'où $PV^\gamma = Cte$

On combinant la relation précédente avec l'équation des gaz parfait $PV = RT$ pour une mole de gaz parfait on établit d'autres relations :

$$\frac{T^\gamma}{P^{1-\gamma}} = Cte \text{ en éliminant } V \quad \text{et} \quad T V^{\gamma-1} = Cte \text{ en éliminant } P$$

Ces relations montrent par exemple que si l'on comprime adiabatiquement un gaz parfait sa température augmente.

En résumé pour l'entropie d'une mole de gaz parfait, nous retenons les relations trouvées

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \text{en fonction des variables } T \text{ et } V$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + R \frac{dP}{P} \quad \text{en fonction des variables } T \text{ et } P$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} \quad \text{en fonction des variables } V \text{ et } P$$

De ces relations on tire

Pour une transformation isobare : La pression P est constante :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_{finale}}{T_{initiale}} = C_p \ln \frac{V_{finale}}{V_{initiale}}$$

Pour une transformation isochore : Le volume V est constant :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_{finale}}{T_{initiale}}$$

Pour une transformation isotherme : La température T est constante :

$$\Delta S = R \ln \frac{V_{final}}{V_{initiale}} = R \ln \frac{P_{initiale}}{P_{finale}}$$

Pour une transformation adiabatique réversible :

$$\Delta S = 0, PV^\gamma = \text{constante} \quad \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

V.5.7 Entropie de mélange de gaz parfait.

V.5.7.1 Cas de deux gaz supposés parfait et différents

Soit un cylindre divisé en deux compartiments par une cloison médiane. L'un des compartiments contient par exemple n_1 moles de gaz d'oxygène à la pression P à la température T et occupe le volume V_1 . L'autre compartiment contient n_2 moles de gaz carbonique à la même température et à la même pression et occupe le volume V_2 . On casse la cloison médiane, les deux gaz vont diffuser et forment au bout d'un certain temps une phase homogène (gaz parfait) à la température T et à la pression P.

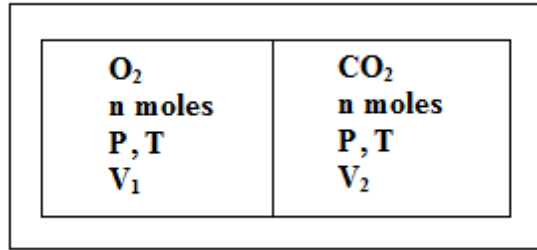


Figure V.4 Cylindre avec une cloison médiane contenant deux gaz parfait et différents

L'opération qui a conduit à mélanger ces deux gaz est une opération spontanée (réelle). Le cylindre étant calorifugé, nous nous trouvons en présence d'un système isolé.

D'après ce que nous avons vu, l'entropie de ce système ne peut que croître. Donc

$$\Delta S > 0$$

La détente est réelle (irréversible) et isotherme. Nous avons montré que dans ce cas là, la variation d'entropie de chaque gaz est la même que s'il effectuait une détente isotherme réversible. Le volume final étant $V_1 + V_2$

La variation d'entropie de l'oxygène est :

$$\Delta S_{\text{oxygène}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

La variation d'entropie du dioxyde de carbone est :

$$\Delta S_{\text{CO}_2} = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

L'entropie, grandeur extensive, de tout le système est :

$$\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{oxygène}} + \Delta S_{\text{CO}_2} \text{ soit}$$

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad \text{On peut écrire}$$

$$\Delta S = n_1 R \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right)$$

Puisque la température et la pression étant les même pour chacune des gaz de départ

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Delta S = n_1 R \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1}\right) + n_2 R \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2}\right)$$

V.5.7.2 Cas où les deux gaz sont identiques

On reprend la même expérience que précédemment mais au que les deux gaz soient différents on met dans chaque compartiment le même gaz par exemple de l'oxygène.

On trouverait en principe la même expression pour la variation d'entropie du système globale après mélange. Au fait $\Delta S_{\text{système}} = 0$ Si $\Delta S_{\text{système}} = 0$

Il n'y a donc aucune variation d'entropie. L'entropie est liée au désordre s'agissant du même gaz la température et la pression n'ayant pas varié le système finale n'est pas plus désordonné que le système initial. Etat initial est le même que l'état final (même température, même pression, même gaz) on peut ajouter même volume car la pression et la température n'ayant pas varié l'espace qu'occupe chaque portion de gaz est la même. Il suffit en effet de remplacer la cloison médiane pour reconstituer le système initial.

V.5.7.3 Cas de deux gaz identique mais à température différentes

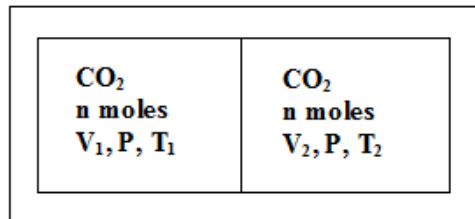


Figure V.5 Cylindre avec une cloison médiane contenant deux gaz parfait identiques

Dans le dispositif de la figure xx, nous mettons chaque compartiment du gaz carbonique par exemple. L'état initial du système est indiqué sur la figure même. La pression est la même dans les deux compartiments et on suppose que nous avons le même nombre de moles dans chaque compartiment. Le dispositif est calorifugé et le gaz supposé parfait.

Il s'agit de corps de même nature la température finale d'équilibre thermique est

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Dans ce cas, l'état initial est l'état final sont différents puisque les états sont définis par

Etat initial : gaz CO₂ à T₁, p, n moles + gaz CO₂ à T₂, P, n moles

Etat final : gaz CO₂ à T et P.

La variation d'entropie va être liée à la variation de température

Pour les gaz carbonique contenu dans le comportement gauche sa variation d'entropie est

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T}{T_2}$$

La variation d'entropie du système

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

$$\Delta S = nC_p \left(\ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{T}{T_2} \right) = \Delta S = nC_p \left(\ln \frac{T^2}{T_1 T_2} \right)$$

Remarque

La variation d'entropie pour une transformation à pression constante est bien de la forme

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_{\text{finale}}}{T_{\text{initiale}}}$$

Ces relations ont été établies précédemment rappelons que si on exprime ΔS en fonction des variables T et P on a :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad \text{et} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} \quad \text{si P constante}$$

V.5.8 Entropie de changement d'état

Lors d'un changement d'état physique d'un corps pur la température et la pression peuvent rester constante et égale à leurs valeurs dans le milieu extérieur.

Exemple :

Fusion de la glace à la pression atmosphérique

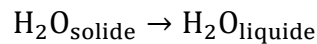
Puisque la température et la pression du système (corps pur) sont à tous moment égale à la température et la pression du milieu extérieur on peut considérer que la transformation est **réversible**. C'est donc un cas particulier d'une transformation réelle à caractère réversible. L'entropie est donc égale à l'entropie reçue c'est-à-dire.

$$\Delta S = \Delta S_e = \frac{Q}{T}$$

On écrit T sans préciser puisque la température du système est la même que celle du milieu extérieur.

La quantité de chaleur étant échangée à pression constante, il s'agit de l'entropie de changement d'état. $Q = \Delta H$

La chaleur de fusion d'une mole de glace à 273°K sous la pression d'une atmosphère



$$\Delta H_{\text{fusion}} = 1440 \text{ cal/mol}$$

La variation d'entropie est $\Delta S = \frac{1440}{273} = 5,27 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$

Cette entropie étant positive ce qui signifie que l'état liquide est plus désordonné que l'état solide. En effet, les molécules d'eau ont beaucoup plus de liberté de mobilité dans l'état liquide que dans l'état solide. L'entropie croit lors de la fusion décroît lors de la solidification.

On peut montrer que lors du passage à l'état gazeux, l'entropie croit beaucoup plus c'est-à-dire que le désordre est plus important. En effet, pour l'eau, la chaleur de vaporisation est $\Delta H_{\text{vaporisation}} = 9666 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$ à 373°K, la variation d'entropie est alors.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vapeur}}}{373} = \frac{9666}{373} = 26 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$$

V.5.9 L'entropie des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles

V.5.9.1 Transformation adiabatique réversible

Dans ce cas aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur : $Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

V.5.9.2 Transformation adiabatique irréversible

Dans ce cas, le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur mais la transformation est spontanée. Donc $\Delta S_{\text{échangée}} = 0$ et $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{Crée}} > 0$

Nous utilisons dans le cadre de cours d'autres énoncés sous forme *de bilan*.

V.5.10 Création d'entropie due aux transformations irréversible

V.5.10.1 Création d'entropie lors d'un échange de chaleur liée à une variation de température

Le calcul du terme $\Delta S_{\text{Crée}}$ entropie créée, permet l'évaluation de l'irréversibilité d'une transformation. Le calcul du terme $\Delta S_{\text{échangée}}$ ne présente aucune difficulté, il s'agit terme du terme d'échange, entropie reçue en valeur algébrique.

Il est égal par définition au rapport de la quantité de chaleur échangé par le système avec le milieu extérieur et de la température du milieu extérieur et de la température du milieu

extérieur à savoir : $\Delta S_{\text{échangé}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{extérieur}}}$

V.5.10.2 Transformation irréversible (réelle)

Exemple :

Un litre d'eau à 98°C est mis en contact brutalement avec une atmosphère à 20°C. Cette eau en se refroidissant va céder une certaine quantité de chaleur au milieu ambiant, cet échange va donc entraîner une variation d'entropie.

$$\Delta S_e = \frac{Q}{T} = \frac{mc\Delta T}{T} = \frac{1000(1)(20 - 98)}{293} = \frac{-78000}{293} = -266,16 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

V.5.10.3 Transformation réversible (idéale)

Exemple :

Prenons le même exemple et essayons comment on peut concevoir une transformation réversible ou comment on peut rendre réversible la transformation précédente.

Au lieu de mettre l'eau brusquement en contact avec l'atmosphère on peut imaginer le processus suivant : On met cette eau en contact avec une infinité de source de chaleur dont la température varie de 98°C à 20°C (une source à 98-ε puis 98-2ε98-N ε jusqu'à arriver à 20°C). N très grand, le nombre d'opérations élémentaire devient donc infini. A chaque instant la température du système (eau) est la même que la température du milieu extérieur. Au cours de cet échange réversible, la variation d'entropie est :

$dS = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{mcdT}{T}$ et pour une transformation finie amenant le système de la température 98°C à 20°C soit de 371°K à 293°K on a :

$$\Delta S = \int_{371}^{293} mc \frac{dT}{T} = 1000(1) \ln \frac{293}{371} = -240 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

Dans le cas de la réversibilité aucune énergie n'est dissipée le terme $\Delta S_{\text{Crée}} = 0$

On peut calculer par contre le terme $\Delta S_{\text{Crée}}$ (entropie créée) de la transformation irréversible par comparaison des deux processus précédents.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{Crée}} \Rightarrow \Delta S - \Delta S_{\text{échangée}} = \Delta S_{\text{Crée}}$$

$$\text{soit } \Delta S_{\text{Crée}} = -240 - (-266,16) = +26,16 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

L'entropie créée est bien positive, le refroidissement de l'eau est une opération réalisable dans la nature. La valeur de $\Delta S_{\text{Crée}}$ trouvé mesure le degré d'irréversibilité d'une transformation réelle (irréversible) en d'autre terme l'énergie dissipée.

Cette exemple nous montre un cas de création d'entropie lors d'un échange de chaleur, la pression étant supposée constante.

V.5.10.4 Création d'entropie liée à une variation de pression à température constante

Prenons le cas d'une mole de gaz parfait dont la pression passe de P_1 à P_2 . Envisageons le cas d'une transformation irréversible puis le cas d'une transformation réversible.

V.5.10.4.1 Transformation irréversible

La température du milieu extérieur est supposée constante. On met le gaz brutalement en contact avec une atmosphère à la pression P_2 l'état initial du gaz étant à la pression P_1 . On peut réaliser cette transformation par l'intermédiaire d'un piston par exemple. La transformation est donc rapide et s'effectue à la pression extérieure P_2

Le travail reçu par le système a pour expression :

$$W = -P_2(V_2 - V_1) \quad \text{d'après} \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

La température restant invariable l'énergie interne de cette mole de gaz supposée parfait est :

$$\Delta U = C_v \Delta T = 0 ; \Delta U = W + Q \quad \text{On a donc} \quad W = -Q = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow Q = P_2(V_2 - V_1)$$

$$\Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{P_2(V_2 - V_1)}{T_{\text{ext}}}$$

L'entropie reçue par le système (1mole de gaz) en passant de l'état 1(P_1) à l'état 2(P_2) est donnée par l'expression ci-dessus.

Supposons qu'on doit ramener le système à son état initial. Il suffit alors de mettre le système à la pression P_2 brusquement en contact avec une atmosphère à la pression P_1

Un raisonnement analogue au précédent nous permet d'écrire

$$\Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} = \frac{P_1(V_1 - V_2)}{T_{\text{ext}}}$$

On peut d'ailleurs évaluer le terme ΔS_C ($\Delta S_{\text{Crée}}$) de la transformation cyclique $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Pour une transformation cyclique $\Delta S = 0$ par définition d'une fonction d'état. Le bilan entropique s'écrit pour chacune des transformations $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} \quad \text{et} \quad \Delta S_{2 \rightarrow 1} = \Delta S_{e(2 \rightarrow 1)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)}$$

et pour le cycle $\Delta S_{cycle} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 1} = \Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{e(2 \rightarrow 1)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)}$

On peut poser $\Delta S_{C(cycle)} = \Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)}$

Pour le cycle on a puisque $\Delta S_{cycle} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{C(cycle)} = -\Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} - \Delta S_{e(2 \rightarrow 1)}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{C(cycle)} = -\frac{P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_1 - V_2)}{T_{ext}} = \frac{(V_1 - V_2)(P_2 - P_1)}{T_{ext}}$$

Si $P_2 > P_1$ donc $V_1 > V_2$ on a $(P_2 - P_1) > 0$ et $(V_1 - V_2) > 0$

C'est-à-dire $\Delta S_{C(cycle)} > 0$

Si $P_2 < P_1$ donc $V_1 < V_2$ on a dans ce cas $(P_2 - P_1) < 0$ et $(V_1 - V_2) < 0$

Et là encore $\Delta S_{C(cycle)} > 0$

Quelque soit la valeur des pressions P_1 et P_2 ΔS_C entropie créée est toujours positive. Nous avons donc création d'entropie caractéristique d'une transformation réelle ou irréversible

V.5.10.4.2 Transformation réversible

Pour rendre réversible la transformation procède, on procède de la manière suivante :

Au lieu de mettre le système (1molr de gaz parfait) en contact brutalement avec une atmosphère à la pression P_2 le système est mis en contact avec une pression extérieur très légèrement différent de P_1 par exemple $P_1 + \varepsilon$. Dès que l'état d'équilibre est atteint, le système est mis en contact avec une pression très légèrement différent de P_1 soit $P_1 + \varepsilon$ et ainsi de suite jusqu'à atteindre la pression finale P_2 à la suite d'une infinité d'opérations identiques à celle que nous venons de décrire.

Le travail au cours d'une étape élémentaire est :

$$\delta W = -(P_1 + \varepsilon)dV = -PdV$$

Dans le cas d'un gaz parfait on sait comment varie P avec V et le travail est donné par la relation :

$$W = - \int P dv = -RT \int \frac{dV}{V} = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

A T= Cte on a PV= RT = Cte pour une mole

$$\text{Soit } W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

La température étant constante $\Delta U = 0$ et $Q = -W$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{et} \quad \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Il est possible aussi d'envisager une transformation inverse de la transformation précédente. Dans ce cas, on trouve que la quantité de chaleur échangé lors de la transformation inverse est égale et de signe contraire à la chaleur échangé au cours d'une transformation directe.

L'entropie reçue au cours de la transformation inverse aura pour expression

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = -\frac{Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

La transformation $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ est une transformation cyclique, l'entropie est nulle $\Delta S_{cyclique} = 0$ par définition on a donc pour chacune des transformations

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} \quad \text{et} \quad \Delta S_{2 \rightarrow 1} = \Delta S_{e(2 \rightarrow 1)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)}$$

$$\text{et pour le cycle } \Delta S_{cycle} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 1} = \Delta S_{e(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{e(2 \rightarrow 1)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)}$$

$$\text{Posons } \Delta S_{C(cycle)} = \Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)}$$

On a alors :

$$\Delta S_{cyclique} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_2}{V_1} + \Delta S_{C(cycle)} = 0$$

Ce qui revient à écrire $\Delta S_{C(cycle)} = 0$ C'est-à-dire $\Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)} = 0$

Et puisque $\Delta S_{Crée} \geq 0$

Pour que l'égalité ci-dessus soit vérifiée ceci implique que

$$\Delta S_{C(1 \rightarrow 2)} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S_{C(2 \rightarrow 1)} = 0$$

Chacune des transformations étant réversible on trouve bien une valeur nulle pour l'entropie créée

V.5.10.5 Création d'entropie lors de l'expansion isotherme d'un gaz parfait

Nous reprenons l'expression de la détente dans le vide d'un gaz parfait. Cette expression nous a permis de conclure que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Nous allons calculer la variation d'entropie lors de cette détente.

Un gaz est fermé dans le comportement 1 d'un cylindre calorifique Figure V.6

On suppose que $V_1 = V_2$ ce gaz subit une détente par suppression de la séparation médiane. On remarque que la température ne varie pas (détente isotherme et conduite d'une manière adiabatique)

$Q = 0$ (Cylindre calorifugé)

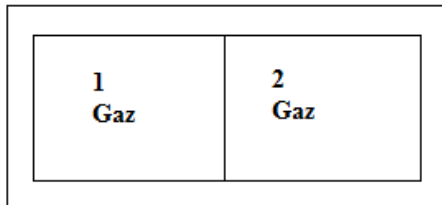


Figure V.6 Cylindre calorifugé

L'entropie reçue est donc nulle puisque :

$$\Delta S_e = \frac{Q}{T_{ext}} = 0$$

et la variation d'entropie est $\Delta S_e = \Delta S_C$ C'est une détente irréversible liée à la variation de volume et la variation d'entropie a pour expression

$$\Delta S = \Delta S_C = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

pour une mole de gaz

On applique la même relation que celle trouvée pour une transformation réversible d'un gaz parfait qui se détend.

Comment peut-on appliquer une relation établie lors d'une détente réversible à la détente de Joule (Hirn) qui est une détente irréversible ? Le système de la figure xx est un système isolé. On a vu que pour un système isolé qui subit une transformation son entropie est positive ou nulle.

On a trouvé que $\Delta S = \Delta S_C > 0$ pour une transformation spontanée

L'entropie du système ne peut qu'augmenter dans ce cas. Si on considère les deux sous-système 1 et 2. Prenons par exemple 1 comme système et 2 comme milieu extérieur. Ces deux sous-système 1 et 2 ne peuvent échanger entre eux que de la chaleur (le gaz qui se détend se comprime de l'autre côté), le travail échangé entre le vide est nul.

La température reste constante au cours de l'expérience on peut montrer que ces conditions ($T = \text{Cte}$) l'échange de chaleur se fait d'une manière réversible.

La variation d'entropie d'un gaz qui a subi une détente isotherme réelle (irréversible) est la même qu'au cours d'une détente isotherme réversible. Essayons de retrouver la condition impérative qui doit exister pour qu'un échange de chaleur s'effectue réversiblement entre deux systèmes.

$$\Delta S_1 = \Delta S_{e1} + \Delta S_{C1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_{e2} + \Delta S_{C2}$$

Supposons l'échange de chaleur réversible et supposons alors que chacun des sous-système est respectivement à la température T_1 et T_2 . On peut alors rechercher la relation entre ces deux températures T_1 et T_2 .

Soit Q la quantité de chaleur reçue (en valeur algébrique) par le système 1 et $-Q$ la quantité de chaleur reçue par le système 2.

On peut écrire

$$\Delta S_{e1} = \frac{Q}{T_2} \quad \text{et} \quad \Delta S_{e2} = -\frac{Q}{T_1}$$

Le milieu extérieur à 1 est le sous système 2 de même le "milieu extérieur" au sous-système 2 est le système 1

L'entropie est une grandeur additive .L'entropie de l'ensemble du système (sous-système 1 et sous-système 2) est :

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ soit en tenant compte des expressions de ΔS_1 et ΔS_2 du haut

$$\Delta S = \Delta S_{e1} + \Delta S_{C1} + \Delta S_{e2} + \Delta S_{C2}$$

Pour le système dans son ensemble (système isolé) on a vu que $\Delta S = \Delta S_C > 0$

Puisqu'on suppose que la transformation est réversible, on doit avoir simultanément

$$\Delta S_C = 0 \quad \Delta S_{C1} = 0 \quad \Delta S_{C2} = 0 \quad \text{donc}$$

$$\Delta S_{e1} + \Delta S_{e2} = 0 \quad \text{soit}$$

$$\frac{Q}{T_2} + \left(-\frac{Q}{T_1}\right) = 0$$

$$\text{d'où } T_1 = T_2$$

Pour un système isolé un échange de chaleur réversible implique que les deux "corps" Soient à la même température. La réciproque est vraie : si deux corps échangent de la chaleur à température constante la température est réversible c'est-à-dire que l'entropie créée est nulle. Nous avons maintenant $T_1 = T_2$.Pour montrer que la transformation est réversible , imaginons un cycle (chemin aller et chemin retour) on doit montrer ou retrouver que la quantité de chaleur échangé au retour est la même que la quantité de chaleur échangé à aller .Désignons par $A \rightarrow B$ le chemin aller par $B \rightarrow A$ le chemin retour et par ABA la transformation cyclique. Ecrivons pour chacune de ses transformations le bilan entropique.

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{Q_{AB}}{T} + \Delta S_{C(A \rightarrow B)} \quad \text{La température est supposée constante.}$$

$$\Delta S_{B \rightarrow A} = \frac{Q_{BA}}{T} + \Delta S_{C(B \rightarrow A)} \quad T_1 = T_2 = T$$

et pour le cycle (ABA)

$$\Delta S_{ABA} = \Delta S_{A \rightarrow B} + \Delta S_{B \rightarrow A} = \frac{Q_{AB}}{T} + \Delta S_{C(A \rightarrow B)} + \frac{Q_{BA}}{T} + \Delta S_{C(B \rightarrow A)}$$

$\Delta S_{ABA} = 0$ pour un cycle d'où on tire $\frac{Q_{AB}+Q_{BA}}{T} + \Delta S_{C(A \rightarrow B)} + \Delta S_{C(B \rightarrow A)} = 0$
S'agissant d'un échange de chaleur la somme des quantités de chaleur est nulle

donc $Q_{AB} + Q_{BA} = 0$ donc $Q_{AB} = -Q_{BA}$ il en résulte

$\Delta S_{C(A \rightarrow B)} + \Delta S_{C(B \rightarrow A)} = 0$ Puisque $\frac{Q_{AB}+Q_{BA}}{T} = 0$

$\Delta S_C \geq 0$ Cette condition impose dans ce cas $\Delta S_{C(A \rightarrow B)} = 0$ et $\Delta S_{C(B \rightarrow A)} = 0$

La transformation est donc réversible

Remarque

Ce problème aurait pu être résolu d'une autre manière et beaucoup plus simple. En effet, nous avons établi plus haut de nouvelles expressions de l'entropie en fonction des variables T, V, et P et V et P. S'agissant d'une transformation isotherme

On applique la relation déjà établie

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \text{qui devient si } T = \text{Cte}$$

$$dS = R \frac{dV}{V} \quad \text{ou} \quad \Delta S = R \ln \frac{V_{final}}{V_{initial}}$$

V.5.11 Bilan entropique

En résumé nous retenons :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{Crée}}$$

ΔS : Variation d'entropie du système, C'est la variation d'une fonction d'état. Ne dépend pas des conditions d'évolution du système

$\Delta S_{\text{échangée}}$:

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{extérieur}}}$$

S'évalue donc à partir des conditions d'évolution du système

La chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur à la température $T_{\text{extérieur}}$

dépend du mode de transformation.

$\Delta S_{\text{Crée}}$: Terme qui mesure l'irréversibilité du système (énergie dissipée, frottement).

Si $\Delta S_{\text{Crée}} > 0$: La transformation est possible, il s'agit d'une transformation irréversible ou réelle

Si $\Delta S_{\text{Crée}} = 0$ il s'agit d'une transformation idéale ou réversible. Dans ce cas le terme $\Delta S_{\text{échangée}} = \Delta S =$ fonction d'état.

Si $\Delta S_{\text{Crée}} < 0$ La transformation est impossible dans les conditions fixées.

Exercice d'application :

Deux mole d'un gaz parfait monoatomique, initialement à 35°C sont contenues dans un récipient indilatable aux parois diathermes (laissent passer la chaleur). Le récipient est plongé dans un thermostat de température uniforme et constante égale à 2°C.

Calculer la variation d'entropie du gaz, l'entropie échangée et l'entropie créée lors de cette évolution. La transformation est-elle irréversible ?

Solution :

$$\Delta S_S = \Delta S_C + \Delta S_\epsilon \Rightarrow \Delta S_C = \Delta S_S - \Delta S_\epsilon$$

Calcul de la variation d'entropie du système ΔS_S

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}$$

Au cours de cette transformation le volume est constant $V = \text{cst} \Rightarrow dV = 0$

$$\Rightarrow dS = nc_V \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_S = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nc_V \frac{dT}{T} = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Le gaz est monoatomique $\Rightarrow c_V = \frac{3}{2}R$; $T_1 = 303^\circ K$; $T_2 = 275^\circ K$

$$\Delta S = 2x \frac{3}{2} 8,31 \times \ln \frac{275}{303} = -2,42 J \cdot K^{-1}$$

Calcul de la variation d'entropie du système ΔS_ϵ

$$S_\epsilon = \frac{Q_\epsilon}{T_\epsilon} = \frac{Q_{irr}}{T_\epsilon} ; T_\epsilon = \text{Cst} = T_2 = 275^\circ K$$

$$Q_{\dot{e}} = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT = n c_V (T_2 - T_1) = 2 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (275 - 303) = -689,04 J$$

$$S_{\dot{e}} = \frac{-689,04}{275} = -2,54 J \cdot K^{-1}$$

$$\text{Entropie créée } S_C = \Delta S - S_{\dot{e}} = -2,42 - (-2,54) = 0,12 J \cdot K^{-1}$$

$S_C > 0 \Rightarrow$ La transformation est irréversible

V.5.12 Critères d'évolution d'un système isolé $\Delta S_{Crée} \geq 0$

Dans ce cas, pas d'échange de chaleur

$$\Delta S_{\text{échangé}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{extérieur}}} = 0 \text{ le bilan entropique s'écrit :}$$

$$\Delta S = \Delta S_{Crée} \geq 0$$

$\Delta S > 0$ transformation spontanée ou irréversible

$\Delta S = 0$ transformation réversible

L'univers est un exemple de système isolé, le second principe peut alors s'énoncer dans le d'un système isolé :

L'entropie de l'univers reste constante dans un processus réversible.

L'entropie de l'univers croît dans un processus irréversible (réel).

V.5.12.1 Enoncé du second principe cas des systèmes isolés

L'entropie de l'univers ne peut jamais décroître. Pour un système non isolé on peut trouver une entropie négative, c'est-à-dire l'entropie peut croître. Dans ce cas, c'est l'entropie du milieu extérieur qui va croître. On peut démontrer ceci en considérant l'ensemble (système + milieu extérieur) comme un système isolé dont l'entropie est égale à l'entropie totale du système et de celle du milieu extérieur.

$$\Delta S (\text{Totale du système isolé}) = \Delta S (\text{système}) + \Delta S (\text{milieu extérieur})$$

D'après ce qui précède $\Delta S (\text{Totale du système isolé}) \geq 0$

Si l'entropie du système décroît on a $\Delta S (\text{système}) < 0$ et $-\Delta S (\text{système}) < 0$ et

$\Delta S (\text{système}) + \Delta S (\text{milieu extérieur}) \geq 0$ on tire

$-\Delta S(\text{ystème}) \leq \Delta S(\text{milieu extérieur})$ et si $-\Delta S(\text{ystème}) > 0$ on en déduit

$\Delta S(\text{milieu extérieur}) > 0$

On voit que la diminution d'un système non isolé est compensée par une augmentation de l'entropie du milieu extérieur (qui lui est au moins égale)

Exercice d'application

Calculer le travail (W), la quantité de chaleur(Q), la variation d'énergie interne et la variation d'entropie ΔS d'un mole de gaz parfait diatomique qui subit les transformations réversibles suivantes (les trois transformations sont indépendantes):

- Isotherme ($P_1 = 1,23 \text{ atm}$; $V_1 = 20\text{L}$; $V_2 = 50\text{L}$)
- Isobare ($T_1 = 298^\circ\text{K}$; $T_2 = 350^\circ\text{K}$)
- Adiabatique (isentropique) ($P_1 = 2\text{atm}$; $V_1 = 30\text{L}$; $V_2 = 60\text{L}$)

Solution :

- Transformation isotherme

Calcul du travail W :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Transformation isotherme $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT \Rightarrow W = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Rightarrow W = -1,23 \times 10^5 \times 20 \times 10^{-3} \ln \frac{50}{20} = -22,5410^2 \text{J}$$

Calcul de la quantité de chaleur Q

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation isotherme $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q \Rightarrow Q = +22,5410^2 \text{J}$

Calcul de la variation de l'entropie ΔS

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{-\delta W}{T} = \frac{-nRT \frac{dV}{V}}{T} = -nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = -1 \times 8,31 \times \ln \frac{50}{20} = 7,61 \text{ Joule}$$

b) Transformation isobare

Calcul du travail W :

$$P_1 = P_2 = P$$

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

$$W = P \left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P} \right) = -nR(T_2 - T_1)$$

$$W = -1 \times 8,31 \times (350 - 298) = -432,12 \text{ J}$$

Calcul de la quantité de chaleur Q

$$Q = Q_p = nc_p(T_2 - T_1)$$

Gaz monoatomique

$$\Rightarrow c_p = \frac{5}{2}R ; c_p - c_v = R \Rightarrow c_v = \frac{3}{2}R ; \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,66 = \gamma$$

$$Q_p = 1 \times \frac{5}{2} (350 - 298) = 1080,3 \text{ J}$$

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 (350 - 298) = 648,18 \text{ J}$$

Calcul de la variation de l'entropie ΔS

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 1 \times \frac{5}{2} \ln \frac{350}{298} = 3,34 \text{ J}$$

c- Transformation adiabatique

Calcul du travail W :

Première méthode

Adiabatique réversible

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

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = -K \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -K \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{K}{\gamma-1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1})$$

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

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

$$\Rightarrow P_2 = 2 \times \left(\frac{30}{60} \right)^{1,66} = 0,6328 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow W = \frac{1}{1,66-1} (0,6328 \times 10^5 \times 60 \times 10^{-3} - 2 \times 10^5 \times 30 \times 10^{-3}) = -33,38 \times 10^2 \text{ J}$$

Deuxième méthode

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation adiabatique $\Rightarrow Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W = nc_v (T_2 - T_1)$

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{2 \times 30}{1 \times 0.082} = 731,70^\circ\text{K}$$

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

$$T_2 = 731,70 \times \left(\frac{30}{60} \right)^{1,66-1} = 463,077^\circ\text{K}$$

$$\Rightarrow \Delta U = W = 1 \times \frac{3}{2} (463,077 - 731,70) = -3348,38\text{J}$$

Calcul de la variation de l'entropie ΔS

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

V.6 Machines thermiques

L'une des applications les plus importantes de la thermodynamique est la conversion d'énergie thermique en travail. On peut dire sans exagérer que cet objectif a inspiré la découverte de nombreux résultats fondamentaux de la thermodynamique y compris le deuxième principe. Une simple dilatation d'un gaz fournirait du travail. Pour qu'on ait une source continue de travail, il nous faut un processus cyclique, où le système répète le cycle de nombreuses fois.

V.6.1 Introduction

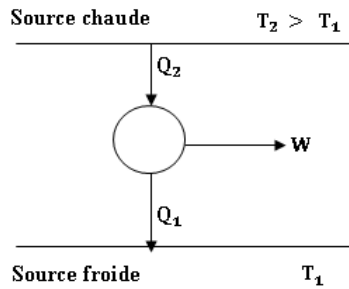
Les machines thermiques fonctionnent généralement grâce à un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie avec le milieu extérieur : le système reçoit (algébriquement) du travail et de la chaleur.

C'est une machine qui prélève de la chaleur à la source chaude et en restitue une partie à la source froide, et produit du travail avec la différence. D'après le 2ème principe de la thermodynamique, une machine thermique avec une seule source thermique ne peut, après un cycle de son évolution, fournir du travail au milieu extérieur. Puisqu'il est impossible, d'après

ce deuxième principe, de prélever de la chaleur d'une seule source de chaleur et de la transformer intégralement en travail, une machine thermodynamique doit donc nécessairement fonctionner entre au moins deux sources de chaleur. La transformation de chaleur en travail ($Q \rightarrow W$) à partir d'une source chaude n'est donc possible qu'à la condition de rejeter une partie de la chaleur à une autre source froide (cycle ditherme). Cette chaleur rejetée est donc perdue et influera sur les performances de la machine thermique: d'où la notion de rendement thermique.

A partir de ce schéma à deux sources (une source chaude ou froide), on définit deux types de machines thermiques : les machines thermodynamiques TD et les machines dynamothermiques DT, dont le principe de fonctionnement est illustré sur les figures V.7 et V.8.

V.6.2 Machines thermo-dynamiques

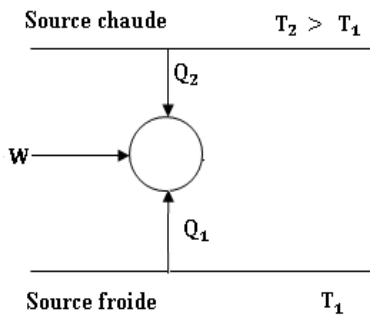


Premier principe : $Q_2 = W + Q_1$

Deuxième principe : notion de rendement η

$$\eta = \frac{W_{fourni}}{Q_{prélevée}} = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Figure V.7: Principe de fonctionnement des machines thermodynamiques



Premier principe : $Q_2 = W + Q_1$

Deuxième principe : notion de rendement η

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$$

Figure V.8: Principe de fonctionnement des machines dynamothermiques

Les **machines thermodynamiques** sont des machines thermiques produisant du travail (machines motrices), c'est le cas :

- des machines à vapeur (locomotives à vapeur, bateaux à vapeur...)
- des moteurs à combustion à essence ou diesel
- des centrales thermiques ou nucléaires (production d'électricité). Les **machines dynamo-thermiques** sont par contre des machines de transfert de chaleur, exemple
- les machines frigorifiques ou les pompes à chaleur
- les liquéfacteurs de gaz

V.6.2 .1 Applications du cycle de Carnot

On appelle cycle de Carnot le cycle réversible décrit par une machine ditherme : ce cycle est constitué de deux portions d'isothermes, de températures égales aux températures des sources, et deux portions d'adiabatiques séparant les deux isothermes. C'est le seul cycle moteur ditherme réversible. Pour être réversible, il faut en effet être (au moment de chaque échange) à la même température que la source avec laquelle on échange de la chaleur, et lorsqu'on n'est pas en contact avec les thermostats (c.à.d. adiabatique), la réversibilité entraîne l'isentropie. D'où l'allure sur les diagrammes ci-dessous, diagramme de Clapeyron P,V, et diagramme T,S.

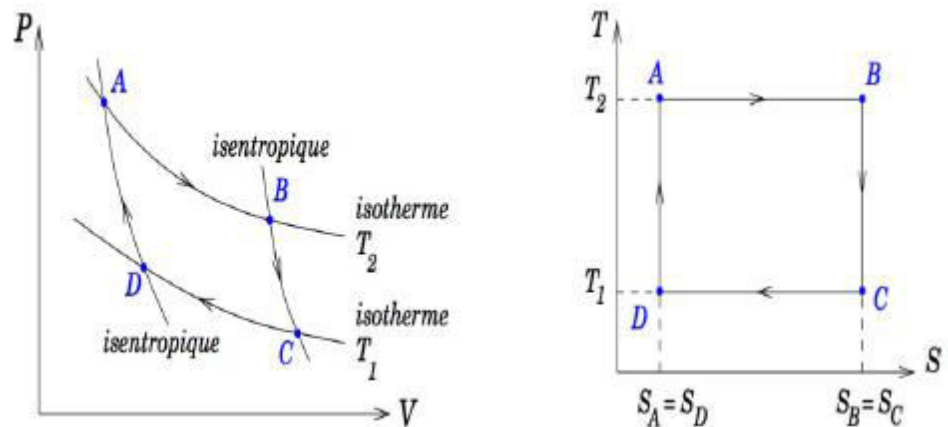


Figure V.9 Cycle de Carnot sur le diagramme de Clapeyron P,V, et diagramme T,S.

L'application du 2^{ème} principe à une machine thermique réversible idéale montre que le rendement d'un moteur (convertissant de la chaleur en travail mécanique) est toujours

inférieur à 100%. Dans les moteurs thermiques réels, exemple les moteurs des voitures automobiles, les frottements et les turbulences ne sont jamais tout à fait absents. D'où le caractère irréversible des processus qui se déroulent dans ces engins et des rendements encore plus bas.

Cette propriété des moteurs thermiques fut découverte par Sadi Carnot en 1824 et appelée théorème de Carnot.

La démonstration du théorème de Carnot est basée sur la considération d'un moteur thermique réversible appelé moteur de Carnot ou cycle de Carnot.

Ce cycle consiste en une suite de 4 processus réversibles illustrés dans la figure suivante :

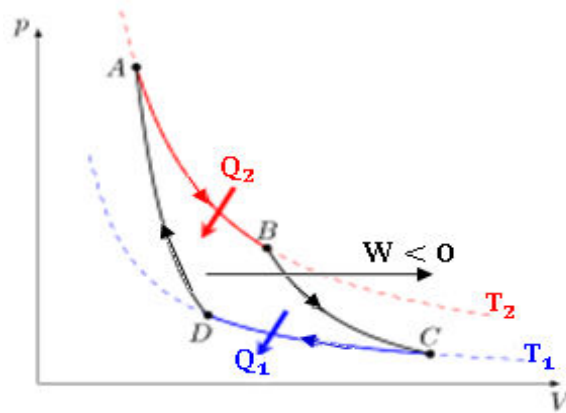


Figure V.10: Cycle de Carnot avec quatre processus illustrés sur le diagramme de Clapeyron P,V.

- le chemin AB est une détente isotherme pendant laquelle le système absorbe de la chaleur Q_2 cédée par un réservoir de chaleur à T_2 .
- le chemin BC est une détente adiabatique.
- le chemin CD est une compression isotherme à $T_1 < T_2$ pendant laquelle une quantité de chaleur Q_1 quitte le système.
- le système retourne à son état initial en subissant une compression adiabatique DA.

Pendant la détente du chemin ABC :

Le gaz effectue un travail qui est égal à l'aire au-dessous de la courbe ABC

Pendant la compression du chemin CDA :

Le système reçoit du travail du milieu extérieur qui égal à l'aire au-dessous de la courbe CDA. Le travail net fourni par le système pendant un cycle complet est égal à l'aire de la surface délimitée par le chemin ABCDA.

Comme le système a retrouvé son état initial : $\Delta U = 0$

$$\Delta U = -W + Q_2 + Q_1 = 0 \Rightarrow W = Q_2 - Q_1$$

Le cycle de Carnot est réversible donc $\Delta S_{totale} = 0$

Pour le réservoir à T_2 : $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$

Pour le réservoir à T_1 : $\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Le rendement du moteur thermique est le rapport du travail cédé par le moteur et la chaleur absorbé Q_2 par le système

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

avec $W = Q_2 - Q_1$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Est toujours inférieur à 1

Exemple :

Un moteur de Carnot opère entre 100°C et 0°C. Calculer son rendement.

$$\eta = 1 - \frac{273}{373} = 0,268$$

Seulement 26,8 % de la chaleur fournie est convertie en travail. Le reste est rejeté vers le réservoir froid.

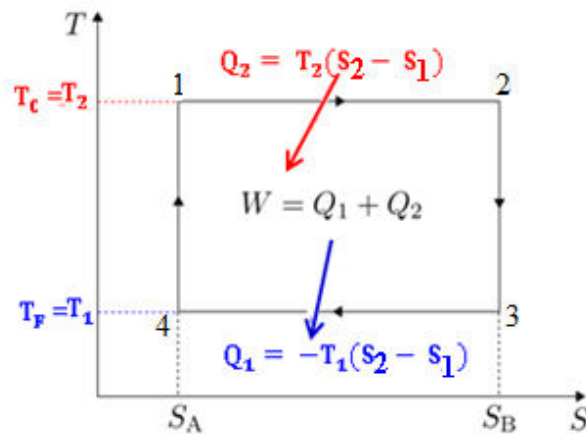


Figure V.11: Cycle de Carnot avec quatre processus illustrés sur le diagramme T,S.

T_C est la température de la source chaude,

T_f est la température de la source froide.

Le processus 1-2 est une transformation isentropique $\Delta S = 0$.

C'est une compression qui élève la température du système de T à T_C .

Le processus 2-3 est une transformation isotherme accompagnée d'un apport de chaleur Q_C qui permet de garder cette température T_C constante et égale à la température de la source chaude le long de ce processus 2-3.

Le processus 3-4 est une transformation isentropique $\Delta S = 0$.

C'est une détente qui baisse la température du système de T_C à T_f

C'est en ce moment que le système fournit du travail à l'extérieur.

Le processus 4-1 qui ferme le cycle est une transformation isotherme accompagnée d'un rejet de chaleur Q_C qui permet de garder cette température T_f constante et égale à la température de la source froide le long de ce processus 4-1.

Nous avons:

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1$$

$$\Delta S_{2-3} = S_3 - S_2 = \frac{Q_C}{T_C} \Rightarrow Q_C = T_C(S_3 - S_2)$$

$$\Delta S_{3-4} = S_4 - S_3 = 0$$

$$\Delta S_{4-1} = S_1 - S_4 = \frac{Q_F}{T_F} \Rightarrow Q_F = T_F(S_1 - S_4) \text{ qui est négative ; d'une part,}$$

$$\text{D'autre part, } \Delta S_{2-3} = -\Delta S(4-1)$$

C'est à dire:

$$\frac{Q_C}{T_C} = -\frac{Q_F}{T_F} \Rightarrow \frac{Q_F}{Q_C} = -\frac{T_F}{T_C} = \frac{|Q_F|}{Q_C} = \frac{T_F}{T_C}$$

Le rendement de cette machine idéale est :

$$\eta = \frac{Q_C - |Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

V.6.2.2 Moteurs thermiques

Un **moteur** est une machine thermique qui **produit du travail** en utilisant la chaleur provenant de la source chaude, mais une partie de cette chaleur part vers la source froide.

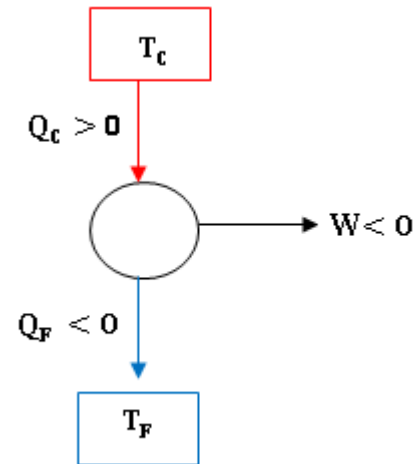
Moteur – Cas Général

Rendement :

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie fournie à la machine}} = \frac{-W}{Q_C}$$

$$W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

En appliquant le premier principe $W + Q_C + Q_F = 0$



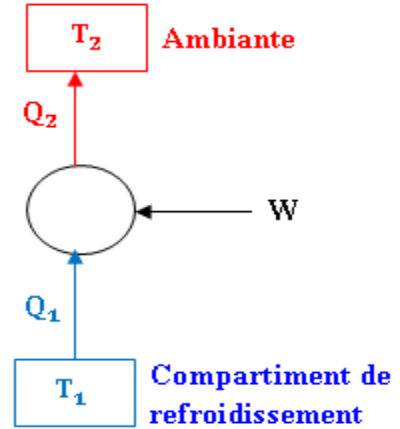
V.6.2.3 Machines frigorifiques

Une machines frigorifiques - ou une pompe à chaleur - est une machine thermique qui prend de la chaleur Q_1 à la source froide pour en fournir à la source chaude Q_2 . Puisqu'un tel transfert ne peut se faire spontanément, on doit fournir du travail W à la machine thermique. Elles pompent de la chaleur d'un corps froid et la transmettent à un corps chaud grâce à un compresseur et à un détendeur qui permettent cette opération. Ce cycle nécessite de l'énergie motrice et ne peut donc être parcouru que dans le sens trigonométrique (absorption de travail). On peut calculer le rendement théorique sur l'exemple d'un cycle de Carnot. Le rôle d'une machine frigorifique comme par exemple : réfrigérateur, congélateur est d'enlever de la chaleur Q_1 à une source à basse température (le compartiment de refroidissement et de

libérer une chaleur Q_2 à un réservoir à température plus élevée T_2 l'ambiance ou la pièce où se trouve la machine. Cette machine effectue un cycle identique à celui de Carnot mais en consommant du travail W .

Premier Principe: $\Delta U = W + Q_1 - Q_2 \Rightarrow W = Q_2 - Q_1$

Deuxième Principe: $\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$



V.6.2.4 Le rendement thermique d'une machine

V.6.2.4.1 Introduction

On définit l'efficacité, ou souvent appelée le rendement par :

$$\eta = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce que cela nous coûte}}$$

Il faut absolument deux sources de chaleur au minimum pour avoir un moteur (un moteur monotherme étant impossible à réaliser). Le moteur ditherme est donc le moteur "minimal" qui échange de la chaleur entre deux sources. Cet échange de chaleur (qui correspond globalement à une absorption de chaleur sur un cycle) permet une perte de travail, c'est-à-dire l'énergie motrice fournie à l'extérieur.

Les moteurs dithermes prennent de la chaleur Q_2 d'un corps chaud pour la convertir en énergie motrice W . Ils perdent pendant une partie de cette chaleur Q_1 qu'ils rejettent à la source froide. Ils possèdent donc un rendement η défini par :

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_2} \right|$$

Dans le cas d'un *moteur* cela correspond à :

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} \leq \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

L'égalité est réalisée dans le cas d'un fonctionnement *réversible*.

Dans le cas d'un récepteur : Pour un réfrigérateur ou climatiseur (Chaleur Q_1 positive) :

$$\eta = \frac{Q_1}{W} \leq \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Pour une pompe à chaleur (Chaleur Q_2 négative) :

$$\eta = \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

V.6.2.5 Application à quelques cycles moteurs

V.5.2.5.1 Introduction

On distingue principalement deux types de machines thermiques :

Les machines dans lesquelles une masse déterminée d'un mélange gazeux monophasé subit un cycle.

Les machines dans lesquelles la masse de fluide qui subit le cycle est constituée de deux phases, l'une gazeuse et l'autre liquide.

Bien que le cycle de Carnot ne soit pas le cycle idéal d'une machine fonctionnant entre deux sources, il permet de comprendre le fonctionnement de tous les cycles réels.

V.5.2.5.2 Cycle de Joule (ou cycle de Brayton)

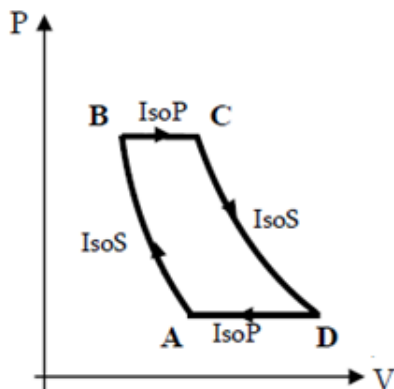


Figure V.12: Cycle de Joule avec quatre processus illustrés sur le diagramme de Clapeyron P, V.

Le cycle de Joule comporte un compresseur qui comprime l'air aspiré, une chambre de combustion pour augmenter la température du mélange air-carburant, la turbine qui recueille l'énergie du gaz comprimé et chauffé afin de fournir un travail mécanique, et enfin un système d'échappement qui rejette les gaz brûlés.

- Le processus $A \rightarrow B$ représente la compression isentropique.
- Le processus $B \rightarrow C$ représente la combustion isobare.
- Le processus $C \rightarrow D$ représente la détente isentropique.
- Le processus $D \rightarrow A$ représente l'échappement isobare.

Le rendement théorique de cette machine a été calculé de la façon suivante :

La chaleur est fournie lors de la combustion $Q_C = Q_{BC}$

On définit le taux de compression $a = \frac{P_B}{P_A}$

Le premier principe $W + Q_C + Q_F = 0$

$$W = -Q_C - Q_F$$

BC Transformation isobare :

$$Q_C = Q_{BC} = C_P (T_C - T_B)$$

DA Transformation isobare :

$$Q_F = Q_{DA} = C_P (T_A - T_D)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{C_P (T_A - T_D)}{C_P (T_C - T_B)} = 1 + \frac{(T_A - T_D)}{(T_C - T_B)}$$

$$\text{AB Isentropique : } T_A^\gamma P_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma P_B^{1-\gamma} \Rightarrow T_A = T_B a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\text{CD Isentropique : } T_C^\gamma P_C^{1-\gamma} = T_D^\gamma P_D^{1-\gamma} \Rightarrow T_D = T_C a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\eta = 1 + a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \left(\frac{T_A - T_C a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_C a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_A} \right)$$

$$\eta = 1 - a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

V.6.2.5.3 Cycle d'Otto (ou cycle de Beau de Rochas)

C'est un cycle moteur à combustion interne dont l'allumage est effectué grâce à des éclateurs appelés bougies.

En pratique, on fait subir à une masse d'air et de carburant (essence) un cycle constitué de *deux isentropiques* et de *deux isochores*.

Le cycle est décrit en quatre temps : Le cylindre admet le mélange à travers la soupape d'admission dans un volume V_A

Les soupapes étant fermées, le mélange est comprimé isentropiquement jusqu'au volume V_B (portion $A \rightarrow B$) jusqu'à l'explosion du mélange qui augmente la pression (portion $B \rightarrow C$).

Les soupapes étant toujours fermées, les produits de la combustion se détendent isentropiquement en repoussant fortement le piston (portion $C \rightarrow D$) jusqu'à une position extrême.

La soupape d'échappement s'ouvre, ce qui diminue brutalement la pression ($D \rightarrow A$) et les gaz brûlés sont évacués.

Le rendement η du moteur à explosion est obtenu en faisant le rapport de l'opposé $-W$ du travail reçu sur la chaleur Q_{BC} que le moteur reçoit de la source chaude, le long de la portion

$$B \rightarrow C : \eta = \frac{-W}{Q_{BC}}$$

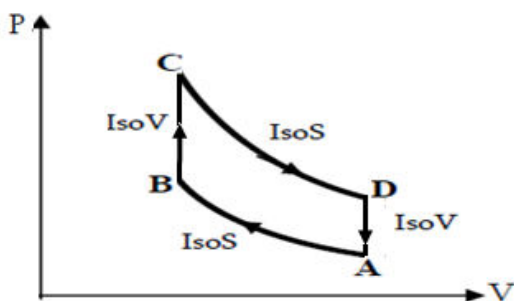


Figure V.13: Cycle d'Otto avec quatre processus illustrés sur le diagramme de Clapeyron P,V.

La chaleur est fournie lors de la combustion $Q_C = Q_{BC}$

On définit le taux de compression $a = \frac{V_A}{V_B}$

Le premier principe $W + Q_C + Q_F = 0$

$$W = -Q_C - Q_F$$

BC Transformation isochore :

$$Q_C = Q_{BC} = C_V (T_C - T_B)$$

DA Transformation isochore :

$$Q_F = Q_{DA} = C_V (T_A - T_D)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{C_V (T_A - T_D)}{C_V (T_C - T_B)} = 1 + \frac{(T_A - T_D)}{(T_C - T_B)}$$

$$\text{AB Isentropique : } T_A^\gamma P_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma P_B^{1-\gamma} \Rightarrow T_B = T_A \alpha^{1-\gamma}$$

$$\text{CD Isentropique : } T_C^\gamma P_C^{1-\gamma} = T_D^\gamma P_D^{1-\gamma} \Rightarrow T_C = T_D \alpha^{1-\gamma}$$

$$\eta = 1 + \left(\frac{T_A - T_C \alpha^{1-\gamma}}{T_C - T_A \alpha^{1-\gamma}} \right) = \eta = 1 + \alpha^{1-\gamma} \left(\frac{T_A \alpha^{\gamma-1} - T_C}{T_C - T_A \alpha^{\gamma-1}} \right) = 1 - \alpha^{1-\gamma}$$

V.6.2.5.4 Cycle Diesel

Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage n'est pas assuré par une bougie mais par une compression élevée, ce que l'on réalise sans risque d'inflammation en comprimant l'air seul et en injectant le carburant au point B du diagramme.

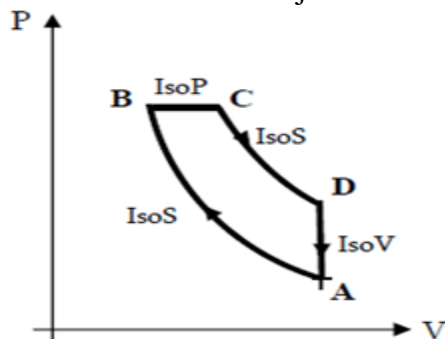


Figure V.14: Cycle Diesel avec quatre processus illustrés sur le diagramme de Clapeyron P,V.

A → B Les soupapes étant fermées, l'air est comprimé isentropiquement jusqu'au volume V_B .

B → C Les soupapes étant toujours fermées, on introduit le combustible en B et la combustion a lieu.

C → D Les produits de la réaction se détendent isentropiquement en repoussant fortement le piston jusqu'à la position extrême.

D → A La soupape d'échappement s'ouvre, ce qui diminue brutalement la pression.

Le rendement η du moteur Diesel est obtenu en faisant le rapport de l'opposé $-W$ du travail reçu sur la chaleur Q_{BC} que le moteur reçoit le long de la portion B → C :

$$\eta = \frac{-W}{Q_{BC}}$$

La chaleur est fournie lors de la combustion $Q_C = Q_{BC}$

On définit le taux de compression

$$\alpha = \frac{V_A}{V_B} \text{ et } \beta = \frac{V_A}{V_C} = \frac{V_D}{V_C}$$

Le premier principe $W + Q_C + Q_F = 0$

$$W = -Q_C - Q_F$$

BC Transformation isobare :

$$Q_C = Q_{BC} = C_P (T_C - T_B)$$

DA Transformation isochore :

$$Q_F = Q_{DA} = C_V (T_A - T_D)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{C_V (T_A - T_D)}{C_P (T_C - T_B)} = 1 + \frac{(T_A - T_D)}{\gamma (T_C - T_B)}$$

$$\text{AB Isentropique : } T_A^\gamma V_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma V_B^{1-\gamma} \Rightarrow T_B = T_A \alpha^{1-\gamma}$$

$$\text{BC isobare } P_B = P_C \Rightarrow \frac{T_C}{T_B} = \frac{V_C}{V_B} = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\text{CD Isentropique : } T_C V_C^{1-\gamma} = T_D V_D^{1-\gamma} \Rightarrow T_C = T_D \beta^{1-\gamma}$$

$$\text{DA isochore : } V_A = V_D$$

$$\eta = 1 + \left(\frac{T_B \alpha^{1-\gamma} - T_C \beta^{1-\gamma}}{\gamma(T_C - T_A)} \right) = 1 + \alpha^{1-\gamma} \left(\frac{\alpha^{\gamma-1} - \frac{T_C}{T_B} \beta^{1-\gamma}}{\gamma \left(\frac{T_C}{T_B} - 1 \right)} \right) \Rightarrow$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{\alpha^{-\gamma} - \beta^{-\gamma}}{\gamma(\alpha^{-1} - \beta^{-1})} \right)$$

V.6.2.5.5 Cycle de Stirling

Le moteur de Stirling a la caractéristique principale de former un système fermé: le fluide est contenu dans une enceinte fermée et est chauffée par une source thermique. La combustion est donc externe, ce qui est en fait un des avantages de ce moteur : la diversité des combustibles utilisables pour son fonctionnement. Son deuxième avantage est son efficacité, qui peut être optimal en théorie. C'est l'objectif de cet exercice de le démontrer. Un cycle de Stirling est formé de deux isothermes et de deux isochores alternées, ainsi que représenté sur la figure suivante :

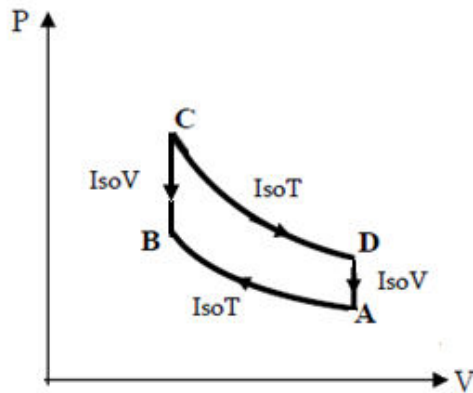


Figure V.15: Cycle Stirling avec quatre processus illustrés sur le diagramme de Clapeyron P,V.

Le moteur de Stirling est un moteur à combustion externe, ce qui fait une grosse différence avec les autres moteurs Diesel ou essence.

La chaleur est donc fournie par la source chaude sur deux évolutions

BC et CD. Ainsi : $Q_C = Q_{BC} + Q_{CD}$

On définit le taux de compression $\alpha = \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$

Le premier principe $W + Q_C + Q_F = 0$

$$W = -Q_C - Q_F$$

Isochore et isotherme

$$Q_C = Q_{BC} + Q_{CD} = C_V (T_C - T_B) - W_{CD}$$

Isochore et isotherme

$$Q_F = Q_{DA} + Q_{AB} = C_V (T_A - T_D) - W_{AB}$$

Travaux :

$$W_{AB} = 0 = W_{DA}$$

$$W_{BC} = nRT_A \ln \alpha$$

$$W_{CD} = -nRT_C \ln \alpha$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = \frac{-C_V (T_C - T_A) + W_{CD} - C_V (T_A - T_C) + W_{AB}}{C_V (T_C - T_A) + nRT_C \ln \alpha}$$

$$W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = - \int_A^B \frac{nRT_A dV}{V} = nRT_A \ln \alpha$$

$$W_{BC} = 0 = W_{DA}$$

$$W_{CD} = - \int_C^D P dV = - \int_A^B \frac{nRT_C dV}{V} = nRT_C \ln \alpha$$

BC : Isochore

$$Q_{BC} = C_V (T_C - T_B)$$

CD : Isotherme

$$Q_{CD} = -W_{CD} = nRT_C \ln \alpha$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = \frac{nR (T_C - T_A) \ln \alpha}{C_V (T_C - T_A) + nRT_C \ln \alpha}$$

Exercice d'application :

Pour faire fonctionner une moissonneuse-batteuse, on utilise n moles d'un gaz parfait qui décrit le cycle de Beau de rochas :

Les transformations DA et BC sont des adiabatiques alors que les transformations CD et AB sont des isochores. On désigne par a le rapport des volumes ou le taux de compression:

$$a = \frac{V_D}{V_A}; \quad c_v \text{ est supposé constant pendant tout le cycle.}$$

- 1- Exprimer la quantité de chaleur reçue par le gaz pendant l'explosion AB en fonction de T_A et T_B
- 2- Déterminer le travail W fourni pendant le cycle en fonction des températures.
- 3- En déduire le rendement du cycle en fonction des températures.
- 4- Montrer que ce rendement s'exprime simplement en fonction de a et γ
- 5- Donner l'expression de la variation d'entropie au cours des différentes transformations

Données : $a = 9$; $\gamma = 1,4$

Solution :

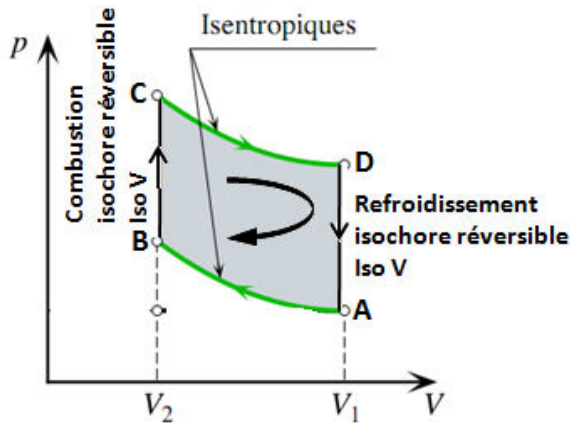


Figure V.16 : Cycle Otto ou cycle Beau rochas

$$a = \frac{V_D}{V_A}$$

1- Q_{AB} chaleur fourni = $Q_{chaud} > 0$

$$Q_{AB} = \int_A^B n c_v dT = n c_v (T_B - T_A); \quad c_v = \frac{R}{\gamma - 1};$$

2- $W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$; $W_{AB} = W_{CD} = 0$

$$\Rightarrow W_{cycle} = n c_v (T_C - T_B) + n c_v (T_A - T_D)$$

$$\Rightarrow W_{cycle} = \frac{n R}{\gamma - 1} [(T_C - T_B) + (T_A - T_D)] < 0$$

3- $\eta_{Beau Rochas} = \frac{-W}{Q_{chaud}} = \frac{Q_{chaude} + Q_{froide}}{Q_{chaude}} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{n c_v (T_D - T_C)}{n c_v (T_B - T_A)}$

$$\eta_{Beau Rochas} = 1 + \frac{(T_D - T_C)}{(T_B - T_A)}$$

4- $T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \Rightarrow T_A = T_D \alpha^{\gamma-1}$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = T_C \alpha^{\gamma-1}$$

$$\eta_{Beau Rochas} = 1 + \frac{T_A \alpha^{1-\gamma} - T_C}{T_C \alpha^{1-\gamma} - T_A} = 1 + \frac{(T_A \alpha^{1-\gamma} - T_C)}{\alpha^{1-\gamma}(T_C - T_A \alpha^{\gamma-1})} = 1 - \alpha^{1-\gamma}$$

Donc $\eta_{Beau Rochas} = 1 - 9^{1-1,4} = 0,58 = 58 \%$

5- Calcule d'entropie pour le cycle ABCD

$$\Delta S_{cycle} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA}; \quad \Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0$$

$$\Delta S_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S_{CD} = \int_{T_C}^{T_D} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_D}{T_C}$$

Chapitre VI : Troisième Principe de la thermodynamique

Troisième principe de la thermodynamique et entropie absolue

VI.1 Introduction

Le troisième principe de la thermodynamique, qui implique l'impossibilité de refroidir un système jusqu'au zéro absolu ($-273,15\text{ °C}$)

Le troisième principe de la thermodynamique a été formulé de diverses façons

Les deux premiers principes, conservation de l'énergie, irréversibilité des phénomènes physiques avec échange thermique, reposaient sur des fondations robustes, il n'en était pas autant du troisième principe.

De plus, la vitesse de transfert diminue à mesure que la température se rapproche du zéro absolu, de sorte qu'il est impossible d'atteindre le zéro absolu.

L'énoncé du troisième principe de la thermodynamique a été confirmé en consolidant et en généralisant sa démonstration.

VI.2 Enoncé du troisième principe et entropie absolue

Le troisième principe appelé aussi principe de Nerst et Planck s'énonce ainsi :

L'entropie de tout corps pur cristallisé sous sa forme la plus stable, est nulle au zéro absolu, par définition on pose : $S(0\text{°K}) = 0$

Ce postulat a été suggéré à Nerst par ses études sur les chaleurs spécifiques des solides à basse température. Ces études ont montré que les chaleurs spécifiques des solides diminuent considérablement à basse température. Avec les progrès des basses températures le postulat de Nerst s'est confirmé par la suite.

VI.2.1 Conséquences

Les chaleurs spécifique de tous les corps soit à pression constante soit à volume constant, tend vers zéro lorsque la température s'approche du zéro absolu.

L'entropie d'un corps à $T = 0\text{°K}$ est indépendante de son état allotropique c'est-à-dire avec deux formes cristallines. Une chaleur de changement d'état à 0°K est toujours nulle.

VI.2.2 Entropie en valeurs absolues

Le troisième principe permet de calculer une entropie absolue de tous les corps purs à l'aide de relation déjà établies.

Prenons une mole d'un corps pur à pression constante et supposons que nous partions de zéro absolu jusqu'à une température T où ce corps est à l'état gazeux.

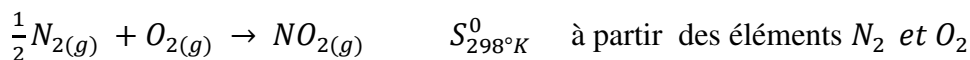
Au zéro absolu ce corps est à l'état solide où règne un ordre parfait c'est-à-dire cristal parfait. La valeur nulle de l'entropie correspond à un état macroscopique réalisé pour un seul état microscopique.

VI.3 L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S_{298^{\circ}K}^0$

On utilise l'enthalpie standard absolue $S_{298^{\circ}K}^0$ d'un composé et non pas son entropie standard de formation ΔS_f^0 car contrairement aux autres énergies l'entropie absolue d'un composé est accessible car on dispose pour cette grandeur un référence $S_{298^{\circ}K}^0$

L'enthalpie standard absolue $S_{298^{\circ}K}^0$ est l'entropie absolue molaire standard de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température considéré

$$S_{298^{\circ}K}^0 - S_{0^{\circ}K}^0 = S_{298^{\circ}K}^0 - 0 = \int_{0^{\circ}K}^{298^{\circ}K} \frac{c_p dT}{T}$$

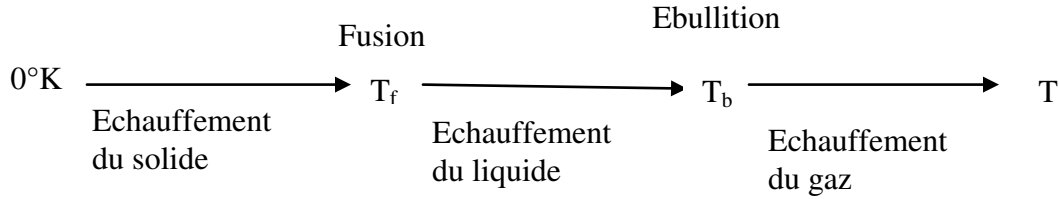


pris à T = 25°C standard $S_{298^{\circ}K}^0(NO_2) = 240,06J/mole^{\circ}K$

VI.4 L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (T°K)

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie absolue à tous les corps purs, considérés à n'importe quelle température.

Supposons que nous élevions la température d'une mole d'un corps pure à pression constante, du zéro absolu où il est à l'état cristal parfait jusqu'à une température T où il est à l'état gazeux. Il nous faut effectuer les transformations suivantes :



La variation d'entropie, $\Delta S = S_T - S_0$, est égale à :

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{T_f} \frac{c_p \text{ solide}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{c_p \text{ liquide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{c_p \text{ gaz}}{T} dT$$

Puisque l'entropie du corps cristallisé, au zéro absolu, est nulle $S_0 = 0$ on a :

$$S_T = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{T_f} \frac{c_p \text{ solide}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{c_p \text{ liquide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{c_p \text{ gaz}}{T} dT$$

S_T est appelée l'entropie absolue du corps pur, à la température T, sous pression d'une atmosphère.

VI.5 L'entropie absolue molaire standard d'un (solide, liquide, gaz) pur

On peut, à toute température T, calculer l'entropie absolue d'un corps pur si l'on en connaît les capacités calorifiques à l'état solide, liquide, gazeux ainsi que les variations d'entropie lors des changements d'état, fusion vaporisation, sublimation.

$$S_T = \int_{0^{\circ}\text{K}}^{T_f} \frac{c_p \text{ solide}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{c_p \text{ liquide}}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{c_p \text{ gaz}}{T} dT$$

Pour calculer $\int_{0^{\circ}\text{K}}^{T_f} \frac{c_p \text{ solide}}{T} dT$ on ne peut considérer c_p constant dans cet intervalle de température; en particulier pour les températures inférieures à 20°K la capacité calorifique suit la loi de Debye : $c_p = kT^2$;

Les valeurs des entropies sont en générale données dans les tables pour une température de 298°K et une pression de 1atm (conditions standard) et elles sont exprimées en cal/mole $^{\circ}\text{K}$

Tableau VI.1 : Entropies absolues à 298°K, sous la pression d'une atmosphère, en calories/mole°K

S° en cal/mol °K à 298°K		
Solides	solides	liquides
Ag.....10,20	AgCl.....23	Br ₂36,4
Al.....6,77	AgBr.....25,6	H ₂ O16,73
B.....1,7	AgI.....16,8	Hg.....18,17
Ba.....15,1	BaO.....16,8	
C(graphite).....1,37	BaCO ₃26,8	
C(diamant).....0,6	BaSO ₄31,6	
Ca.....9,95	CaO.....9,5	
Cu.....7,97	Ca(OH) ₂17,4	
Fe.....6,49	CaCO ₃22,2	
I ₂27,76	CuO.....10,4	
Na.....12,2	Cu ₂ O.....24,1	
S(rhomb.).....7,62	Fe ₂ O ₃21,5	
Si.....4,51	SiO ₂10,0	
Zn.....9,95	ZnO.....10,5	
Gaz Monoatomiques	Gaz Diatomiques	Gaz polyatomiques
H _e30,13	H ₂31,21	H ₂ O45,1
Ne34,95	D ₂34,6	CO ₂30,13
Ar36,98	F ₂48,6	SO ₂59,4
Kr39,19	Cl ₂53,3	H ₂ S49,1
Xe40,53	Br ₂58,6	NO ₂57,5
CO47,3	CO47,3	N ₂ O52,6
H27,39	NO50,3	NH ₃46,0
F37,92	N ₂45,7	O ₃58,6
Cl39,46	O ₂49,0	
Br41,80	CO47,3	
I43,18	HF41,5	
N36,61	HCl44,6	
C37,76	HBr47,4	

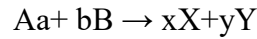
On remarque pour les solides, la valeur de l'entropie absolue est en moyenne de 10 à 15 Cal/mole°K. Pour le diamant, la valeur de 0,6 calories/mole°K confirme qu'il s'agit 'une structure ordonnée extrêmement rigide. Pour les liquides et les gaz la valeur de l'entropie augmente et elle est comprise entre 15 et 90 Cal/ mole°K

Tableau VI.2 : Entropies absolues à 298°K, sous la pression d'une atmosphère, en calories/ mole°K (suite du tableau VI.1)

S° en cal/mol °K à 298°K	
Composés organiques	
Méthane, CH_4 44,5 Ethylène, C_2H_4 52,8	Isobutane, C_4H_{10} 70,4 <i>Trans</i> -Butène-2, C_4H_8 70,9
Ethane, C_2H_6 54,8 Acétylène, C_2H_2 49,99	n-Pentane, C_5H_{12} 83,4 Isobutène, C_4H_8 70,2
Propane, C_3H_8 64,5 Butène-1, C_4H_8 73,48	Isopentane, C_5H_{12} 82,1 Butadiène-1,3 C_4H_8 66,62
n-Butane, C_4H_{10} 74,10 <i>Cis</i> -Butène-2, C_4H_8 71,9	Néopentane, C_5H_{12} 73,2 Chlorure de méthyle, CH_3Cl55,97
Liquides	
Méthanol.....30.3 Ethanol.....38.4 Acide acétique.....38.2	Benzène C_6H_641.3 Chloroforme $CHCl_3$48.5 Tétrachlorure de Carbone CCl_451.2

VI.6 Calcul de la variation d'entropie standard d'une réaction chimique ΔS_R^0

Soit la réaction chimique suivante :



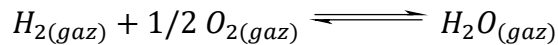
La variation d'entropie ΔS_T° de cette réaction en fonction des entropies molaires de chacun de constituants A, B, X et Y s'écrit.

$$\Delta S_T^\circ = xS_T^\circ(X) + yS_T^\circ(Y) - aS_T^\circ(A) - bS_T^\circ(B)$$

$$\Delta S_T^\circ = \sum S_T^\circ(\text{produits}) - \sum S_T^\circ(\text{réactifs})$$

Exemple 1

Soit à calculer l'entropie standard de la réaction suivante :



D'après ce qui précède et les valeurs numériques données dans le tableau ci-dessus on a :

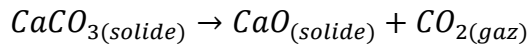
$$\Delta S_{298^\circ K}^\circ = S_{298^\circ K}^\circ(H_2O) - S_{298^\circ K}^\circ(H_{2(gaz)}) - \frac{1}{2} S_{298^\circ K}^\circ(O_{2(gaz)})$$

$$\Delta S_{298^\circ K}^\circ = 45,1 - 31,2 - \frac{49}{2} = -10,6 \text{ Cal}/^\circ K$$

La réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie (-10Cal/°K) le signe de la variation pouvait être prévu puisque d'après la réaction chimique nous avons 1 mol et demie de réactifs alors qu'il ne se forme qu'une seule mole de H₂O. Cette diminution du nombre de molécule correspond à une diminution du nombre d'état microscopique du système. L'état final est plus ordonné que l'état initial. Si on considère la réaction inverse on trouverait naturellement $\Delta S_{298^\circ K}^\circ = +10,6 \text{ Cal}/^\circ k$

Exemple 2

Pour la réaction suivante:



$$\Delta S_{298^{\circ}K} = S_{298^{\circ}K}(CaO_{(s)}) + S_{298^{\circ}K}(CO_{2(g)}) - S_{298^{\circ}K}(CO_{2(g)})$$

$$\Delta S_{298^{\circ}K} = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ Cal/}^{\circ}K$$

La variation d'entropie est positive et sa valeur est grande, on est parti en effet d'un réactifs solide et l'un des produits formé est gazeux. L'état final est moins ordonné que l'état initial.

VI.7 La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T $\Delta S_R(T)$

a) Cas sans changement d'état

Si entre $T = 298^{\circ}K$ et T_2 aucune transition de phase n'a pas lieu à pression constante :

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

Par intégration entre $T_0 = 298^{\circ}K$ et T , on obtient la relation de Kirchhoff :

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

$$\Delta C_p = \sum n_{produits} c_{produits} - \sum n_{réactifs} c_{réactifs}$$

Si ΔC_p indépendant de T alors : $\Delta S_T = \Delta S_{298^{\circ}K} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$

b) Cas avec changement d'état

Dans ce cas il y'aura des termes supplémentaires dus aux variations d'entropie accompagnant

les changements d'état physique à T_e , le changement d'état est réversible $\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_e}$

Une transformation où la variation d'entropie est positive traduit un passage d'un état ordonné vers un état moins ordonné : cas de la fusion, la vaporisation et la sublimation

Exercice d'application

Déterminer la variation d'entropie lorsque 90g de glace à -10°C se transforme totalement en eau à 25°C sous la pression atmosphérique

$$L_f(\text{glace}) = \Delta H_f = 1440 \text{ cal/mol}; \quad c_p(\text{glace}) = 9 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}^{\circ}\text{K}; \quad c_p(\text{liquide}) = 18 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S = n c_p(\text{glace}) \int_{-10}^0 \frac{dT}{T} + \frac{n \Delta H_f}{T_f} + n c_p(\text{eau liquide}) \int_0^{25} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \frac{90}{18} \times 9 \times \ln \frac{273}{263} + \frac{90}{18} \times \frac{1440}{273} + \frac{90}{18} \times 18 \times \ln \frac{298}{273} = 35,9 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

VI.8 Enthalpie libre ou enthalpie de GIBBS

La fonction entropie permet de prévoir l'évolution d'un système. Pour un système isolé, l'entropie est positive ou nulle. Elle est positive si la réaction est spontanée, elle est nulle si la transformation est réversible ($\Delta S \geq 0$) pour un système isolé. En dehors des systèmes isolés l'utilisation de l'entropie est peu commode il est bon de définir des critères liés aux systèmes étudiés eux-mêmes et non aussi à leurs environnement comme le cas des transformations chimiques.

VI.8.1 Enthalpie libre lors d'une réaction chimique

La notion d'enthalpie libre est une signification physique particulière dans le cas d'une transformation à température et à pression constantes.

On suppose que la réaction chimique utilise des réactifs à l'état pur et donne des produits à l'état pur. La variation d'enthalpie libre correspondant à une réaction chimique dépend donc de l'état physique des réactifs et des produits et aussi des conditions de température et de pression qui doivent être défini.

La condition de spontanéité

Entropie de l'univers augmente toujours

$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} > 0$, peut s'écrire sous la forme

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{ext}}}{T} = - \frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Syst}} - \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{T} > 0 \Rightarrow T \Delta S_{\text{Syst}} - \Delta H_{\text{Syst}} > 0$$

$$T \Delta S_{\text{Syst}} - \Delta H_{\text{ext}} > 0 \quad \text{Irréversible spontané}$$

$\Rightarrow \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst} < 0$ Transformation spontané

On pose $\Delta G = \Delta H_{syst} - T\Delta S_{syst}$

Alors pour une transformation spontanée on a : $\Delta G < 0$

On définit alors une fonction d'état appelée enthalpie libre ou fonction de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Si $\Delta G < 0$ Transformation irréversible ou Transformation spontané ou Transformation possible

$\Delta G > 0$ Transformation réversible ou Transformation non spontané ou Transformation impossible

$\Delta G = 0$ Etat d'équilibre

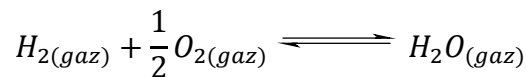
VI.8.2 Enthalpie libre standard ou enthalpie de GIBBS

Les conditions standard ont été définies lors de l'étude du premier principe.

Les tables thermodynamique donnent les valeurs de l'enthalpie libre de formation $\Delta G_f^\circ(298^\circ K)$ des corps purs, c'est-à-dire la variation d'enthalpie libre qui intervient dans un système où se forment à $298^\circ K$ sous une pression d'une atmosphère d'une mole du corps pur à partir des éléments nécessaires pris eux aussi dans ces conditions.

La formation des éléments à partir d'eux même implique que pour tout élément ou corps simple. $\Delta G_f^\circ = 0$

L'enthalpie libre de formation de H_2O à $298^\circ K$ $\Delta G_f^\circ(H_2O_{(gaz)})$ est égale à la variation d'enthalpie lors de la réaction suivante effectuée à $298^\circ K$ sous une pression atmosphérique



L'enthalpie libre étant une fonction d'état la variation d'enthalpie libre lors de cette réaction chimique est égale à la différence entre l'enthalpie libre des produits et celle des réactifs.

$$\Delta G_R^\circ(298^\circ K) = \Delta G_f^\circ(H_2O_{(gaz)}) - \Delta G_f^\circ(H_{2(gaz)}) - \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ(O_{2(gaz)})$$

d'où l'on tire $\Delta G_R^\circ(298^\circ K) = \Delta G_f^\circ(H_2O_{2(gaz)})$

On peut démontrer cette relation en utilisant la méthode habituelle faisant appel au principe de l'état initial et de l'état final. On peut former les réactifs à partir des éléments ou des corps

simple ($\Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$) on fait ensuite réagir ces réactifs $\Delta G_{\text{Réaction}}^\circ$ pour obtenir les produits. Ces produits peuvent eux même être obtenus à partir des éléments ou corps purs simple ($\Delta G_f^\circ(\text{produits})$).

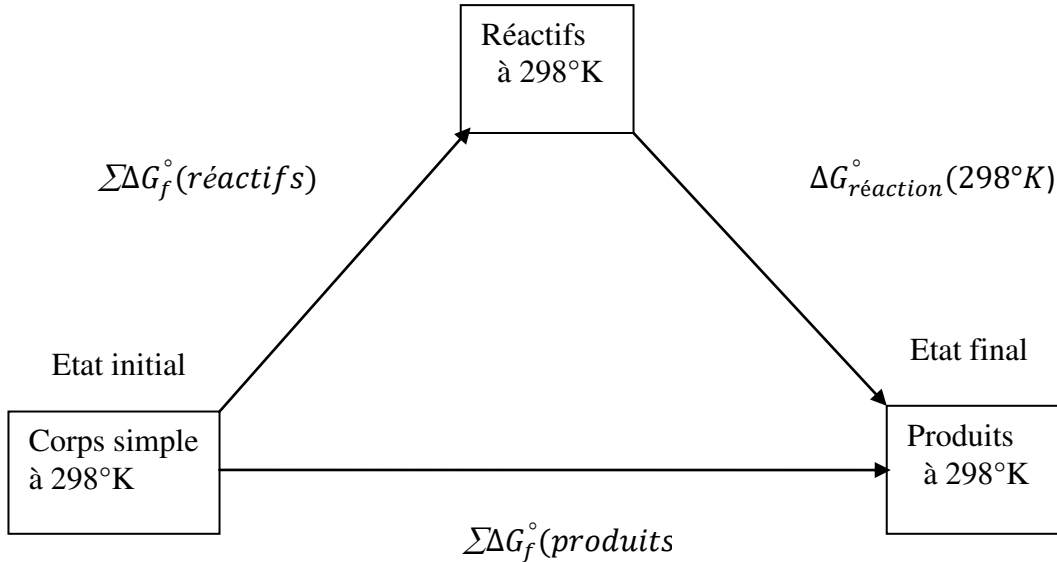


Figure VI.1 : Schéma illustrant ces considérations

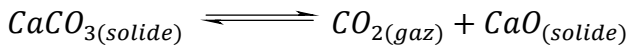
On peut donc écrire:

$$\Sigma \Delta G_f^\circ(\text{réactifs}) + \Delta G_{\text{Réaction}}^\circ(298^\circ\text{K}) = \Sigma \Delta G_f^\circ(\text{produits})$$

d'où l'on tire

$$\Delta G_{\text{Réaction}}^\circ(298^\circ\text{K}) = \Sigma n \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \Sigma n \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

Ainsi la variation d'enthalpie libre de la réaction suivante :



$$\Delta G_{\text{Réaction}}^\circ(298^\circ\text{K}) = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2(\text{gaz})) + \Delta G_f^\circ(\text{CaO}(\text{solide}))$$

On peut donc à partir de la valeur des enthalpies libres standards de formation des composés déterminer la variation d'enthalpie libre qui accompagne une réaction chimique en appliquant l'équation encadrée ci-dessus.

Tableau VI.3 : Enthalpie libre standards à 298°K, sous la pression d'une atmosphère, en Kcalories / mole

Enthalpie libre de formation ΔG_f° en Kcal.mol ⁻¹ à 298°K	
Gaz	Solides
H ₂ O.....-54,64	AgCl.....-26,22
H ₂ O ₂-24,7	AgBr.....-22,39
O ₃-39,6	AgI.....-15,81
HCl.....-22,77	BaO.....-126,3
HBr.....-12,72	BaSO ₄-350, 2
HI.....-0,31	BaCO ₃-272,2
SO ₂-71,79	CaO.....-144,4
SO ₃-88,52	CaCO ₃-269,8
H ₂ S.....-7,89	Ca(H ₂ O).....-214,3
N ₂ O.....-24,9	SiO ₂-192,4
NO.....-20,72	Fe ₂ O ₃-177,1
NO ₂-12,39	Al ₂ O ₃-376, 8
NH ₃-3,97	CuO.....-30,4
CO.....-32,81	Cu ₂ O.....-34,98
CO ₂-94,26	ZnO.....-76,05

Tableau VI.4 : Enthalpie libre standards à 298°K, sous la pression d'une atmosphère, en Kcalories /mole (Suite tableau VI.3)

Enthalpie libre de formation ΔG_f° en Kcal.mol⁻¹ à 298°K	
Composés organique	
Méthane CH ₄-12,14	Ethylène C ₂ H ₂+16,28
Ethane C ₂ H ₆-7,86	Acétylène C ₂ H ₄+50,00
Propane C ₃ H ₈-5,61	Butène-1 C ₄ H ₈+17,09
n-Butane C ₄ H ₁₀-3,75	Cis- Butène-2 C ₄ H ₈+15,74
Isobutane C ₄ H ₁₀-4,3	Trans-Butène-2 C ₄ H ₈+15,05
n-Pentane C ₅ H ₁₂-2,0	Isobutène C ₄ H ₈+13,88
Isopentane C ₅ H ₁₂-3,5	Butadiène-1,3 C ₄ H ₆+36,01
Néopentane C ₅ H ₁₂-3,6	Chlorure de méthyle CH ₃ Cl+14,00
Liquides	
Méthanol CH ₃ OH.....-39,73	Benzène C ₆ H ₆+29, 76
Ethanol C ₂ H ₅ OH.....-41,77	Chloroforme CHCl ₃-17, 1
Acide acétique	Tétrachlorure de carbone
CH ₃ COOH.....-93,8	CCl ₄-16,4

VI.8.3 Enthalpie libre d'une réaction à température quelconque

Les corps qui réagissent sont pris à l'état pur sous une pression d'une atmosphère mais la température est quelconque on connaît $\Delta G_f^\circ(298^\circ K)$, comment calculer $\Delta G_{\text{Réaction}}(T)$.

Le plus simple est d'utiliser la relation même qui définit G. : $G = H - TS$ qui donne :

$$G_{\text{Réaction}}(T) = \Delta H_{\text{Réaction}}(T) - T\Delta S_{\text{Réaction}}(T)$$

Nous savons calculer $\Delta H_{\text{Réaction}}(T)$ et $\Delta S_{\text{Réaction}}(T)$

Rappelons que $\Delta H_{\text{Réaction}}(T) = \Delta H_{\text{Réaction}}^\circ(298^\circ K) + \Delta nC_p(T-298)$

$$\Delta S_{\text{Réaction}}(T) = \Delta S_{\text{Réaction}}^{\circ}(298^{\circ}\text{K}) + \Delta n C_p \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta n C_p = \sum n_P C_p(\text{Produits}) - \sum n_R C_p(\text{Réactifs})$$

En considérant les différents C_p constante dans l'intervalle de température considéré.

$$\Delta G_T^{\circ} = \sum n \Delta G_f^{\circ}(\text{Produits}) - \sum n \Delta G_f^{\circ}(\text{Réactifs})$$

Soulignons que ΔG_T° est calculée à partir des tables, ΔG_T° a donc une valeur constante puisqu'il s'agit de la variation d'enthalpie libre de cette même réaction lorsque les réactifs et les produits sont pris à des pressions partielles égales pour chacun d'eux à une atmosphère (état standard).

VI.8.4 Critère d'évolution du système

Nous allons essayer de tirer les conclusions en commentant la formule de définition de G :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Nous examinerons le signe de ΔG en fonction du signe de ΔH et de ΔS .

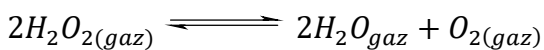
a- Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$ on a $\Delta G < 0$

Il s'agit d'une transformation spontanée qui dégage de la chaleur c'est-à-dire une transformation exothermique et qui s'effectue avec une augmentation d'entropie. C'est le cas par exemple de la décomposition d'une molécule en plusieurs molécules.

Le nombre de moles de départ (réactifs) est inférieur au nombre de moles des produits. Il s'agit donc d'une augmentation du désordre. L'exemple de la décomposition de l'eau oxygénée à 298°K illustre ce cas :

Exemple 1

La décomposition de l'eau oxygénée à 298°K illustre ce cas :



2 moles

3 moles

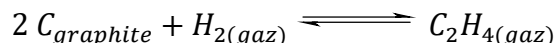
Avec : $\Delta H = -50,5 \text{Kcal}$; $\Delta S = +31 \text{Cal/}^{\circ}\text{K}$ $\Rightarrow \Delta G = 50500 - 298 \times 31 = -59738 \text{ Cal}$

Exemple 2:

La décomposition de toute substance organique.

b- Si $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$ on a $\Delta G > 0$

La réaction est endothermique $\Delta H > 0$ et s'effectuerait avec diminution d'entropie. Ces réactions sont impossible spontanément. Citons par exemple la réaction suivante :



Avec : $\Delta H = +12,5 \text{Kcal/mol}$; $\Delta S = 52,45 - 21,37 - 2 \times 31,21 = -12,71 \text{Cal/}^\circ\text{K}$

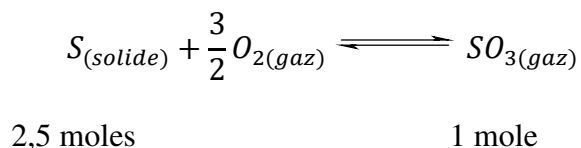
$$\Rightarrow \Delta G = 1200 - 298 \times (-12,71) = +16.3 \text{ Kcal}$$

Réaction impossible dans ces conditions ($P = 1 \text{atm}$, $T = 298^\circ\text{K}$).

c- Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$ il s'agit de réaction exothermique qui s'effectue avec diminution d'entropie. Pour que ΔG soit négatif il faut que le terme ($\Delta H < 0$) l'emporte sur le terme ($-T\Delta S > 0$). C'est en effet aux basses températures que le terme $T\Delta S$ devient moins important. Le terme ΔH varie aussi avec la température mais varie peu. Ce type de réaction est plus probable aux base température.

Exemple 3:

Pour la réaction d'oxydation du soufre en trioxyde de soufre nous avons :



Avec : $\Delta H = - 94,45 \text{Kcal/mol}$; $\Delta S = 61,3 - 7,62 - 1,5 \times 49 = -19,82 \text{ Cal/}^\circ\text{K}$

$$\Delta G = - 94450 - 298 \times (-19,32) = -88544 \text{ Cal.}$$

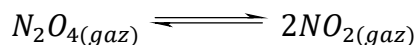
d- Si $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$ C'est le cas de réaction endothermique qui s'effectue avec une augmentation d'entropie. Pour que la réaction se produise dans ce cas ($\Delta G < 0$) il faut

que le terme $T\Delta S$ de l'égalité $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ l'emporte sur le terme positif ΔH .

Ces réactions sont probables à haute température où le terme $T\Delta S$ peut emporter sur ΔH

Exemple 4:

A 298°K sous une pression atmosphère la réaction :



aurait une variation d'enthalpie libre positive ; en effet $\Delta H = 13,9 \text{ Kcal}$.

$\Delta S = 42 \text{ Cal}/^\circ\text{K}$ d'où $\Delta G = 1,3 \text{ Kcal}$.

A 398°K ΔG devient négatif et la réaction a lieu spontanément.

Le tableau suivant résume l'ensemble de cette étude $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Tableau VI.5 : Récapitulation de critère d'évolution du système

	Signe			Observations
	ΔH	ΔS	ΔG	
a	< 0	> 0	< 0	Transformations spontanée
b	> 0	< 0	> 0	Transformations non spontanée
c	< 0	< 0	< 0	Transformations spontanée à basse température
d	> 0	> 0	< 0	Transformations spontanée à haute température

VI.8.4 Enthalpie libre de réaction à une pression quelconque

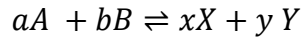
Nous avons vu que la variation d'enthalpie libre ΔG qui accompagne une mole de gaz parfait dont la pression varie de P_1 à P_2 à une température constante était donnée par la relation :

$$\Delta G = RT \operatorname{Log} \frac{P_{finale}}{P_{initiale}}$$

Et pour une phase condensée dont la pression de P_1 à P_2 on :

$$\Delta G = V(P_2 - P_1) = V\Delta P$$

Soit un mélange de deux gaz parfaits A et B pouvant réagir l'un sur l'autre suivant la réaction suivante :



Puisque :

$$\begin{aligned} P_{totale\ finale} &= P_X + P_Y \\ P_{totale\ initiale} &= P_A + P_B \end{aligned}$$

On intégrant l'équation suivante déjà établi:

$$dG = VdP$$

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ + RT \operatorname{Log} \frac{P_{totale\ finale}}{P_{totale\ initiale}}$$

$$\Delta G_T^\circ = \sum \nu_p \Delta G_{produits}^\circ - \sum \nu_R \Delta G_{réactifs}^\circ$$

ν_p et ν_R sont les coefficient stœchiométrique des produits et des réactifs respectivement

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

Introduction

Nous allons ici développer une expression de la constante d'équilibre pour K applicable à toute réaction d'équilibre et examiner comment nous pouvons également prédire la direction du changement net étant donné une quantité donnée de réactifs et de produits. Equilibres chimiques ont pour objectifs : Exprimer une constante d'équilibre chimique Déterminer la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre Prévoir les déplacements d'équilibre La thermodynamique nous permet de prévoir si une réaction chimique va se produire. ($\Delta G^\circ < 0$). En d'autres termes de prédire si les réactifs (état initial) vont se transformer spontanément en produits (état final). Prévoir la composition d'un mélange réactionnel. Relier cet état d'équilibre aux lois thermodynamiques. En étudiant les variations d'enthalpie libres ΔG en fonction du mélange réactionnel. L'enthalpie libre totale va varier au cours de la réaction chimique en fonction de la quantité de matière des réactifs et produits : Critère de spontanéité : $\Delta G < 0$. Les trois types d'évolution chimique. (a) Cette réaction ne se produit pas $\Delta G > 0$. (b) équilibre atteint pour mélange de produits et réactifs (cas le plus courant). (c) Réaction totale (Il n'y a plus de réactifs) $\Delta G < 0$: Un mélange réactionnel tend à modifier sa composition jusqu'à ce que : son enthalpie libre soit minimale. Les changements de pression, température, de concentration des réactifs ou des produits ont une influence sur l'équilibre d'une réaction. Réponse des équilibres aux conditions expérimentales : Principe de Le Chatelier : Quand un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il se déplace dans le sens qui tend à s'opposer à cette perturbation pour revenir à son état d'équilibre. Effet de l'ajout d'un constituant : Si on augmente la quantité d'un constituant présent dans la réaction chimique, l'équilibre se déplace dans le sens de sa diminution. Effet de la température : Une faible variation de température peut avoir des effets létaux sur des organismes vivants, il est important de connaître comment une variation de température peut affecter un processus biologique. Selon le principe de Le Chatelier : une réaction doit fournir de la chaleur au milieu si la Température baisse et inversement. Si la température du milieu baisse, la réaction se déplacera dans le sens où elle libérera de la chaleur donc dans le sens où elle est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). Si la température du milieu augmente, la réaction se déplacera dans le sens endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). ΔG° et K sont modifiés par cette perturbation puisque ces

paramètres dépendent de la température. Loi de Van't Hoff. Effet de la pression : Il y a deux façons de modifier la pression totale du système: Ajout d'un gaz inerte : il ne modifie pas les pressions partielles donc ne modifie pas la composition à l'équilibre. Augmentation de la pression par compression de volume : on modifie les pressions partielles des gaz, la réaction se déplacera dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz

ΔG° et K restent constants

Ces paramètres ne sont pas modifiés par cette perturbation

VII.1 Réaction spontanée. Equilibre

D'après le second principe nous avons appris à distinguer les transformations réversibles, c'est-à-dire transformations idéales et les transformations irréversibles ou transformations réelles

Pour un processus réversible $\Delta S_{crée} = 0$ et le second principe s'exprime sous forme différentielle par l'égalité :

$$dS = \frac{dQ_{réversible}}{dT} \Rightarrow TdS = dQ_{réversible} \text{ et si la transformation effectuée à température}$$

et pression constantes, on aura

$$dQ_p - TdS = dH - TdS = 0$$

Avec :

$dH - TdS = dG$ à température et pression constantes

$$dH - TdS = dG = 0$$

Donc pour un processus réversible l'enthalpie libre présente un maximum

$$dG = 0$$

Pour un processus irréversible $\Delta S_{crée} > 0$

Et le bilan entropie s'écrit alors

$$dS = dS_{échangé} + \delta S_{Crée}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{irréversible}}{T} + \delta S_{Crée}$$

Puisque $\delta S_{Crée} > 0$

$\Rightarrow TdS > \delta Q_{irréversible}$ et si la transformation est effectuée à température et pression constantes on aura :

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

$\delta Q_p - TdS < 0$ où d'après $dH - TdS < 0$ soit $dG < 0$

On peut dire que l'évolution spontanée à T et P constante se produit de telle sorte que G diminue l'équilibre correspond au minimum de la fonction d'enthalpie libre G

Donc les critères de spontanéité sont définis telle que $dG < 0$ et les critères d'équilibre par $dG = 0$

Si $dG > 0$ le processus ne peut se produire spontanément dans les conditions données et c'est la réaction inverse qui aura lieu.

Une réaction spontanée correspond donc à une diminution de l'enthalpie libre G

Toute évolution de système tend vers un état d'équilibre $dG = 0$ où son enthalpie libre G est minimale.

Lorsqu'un système atteint un état d'équilibre il ne peut quitter spontanément cet état d'équilibre car cela correspondrait à une variation d'enthalpie libre positive.

La figure VII.1 illustre la variation d'enthalpie libre G d'un système au cours d'une réaction chimique.

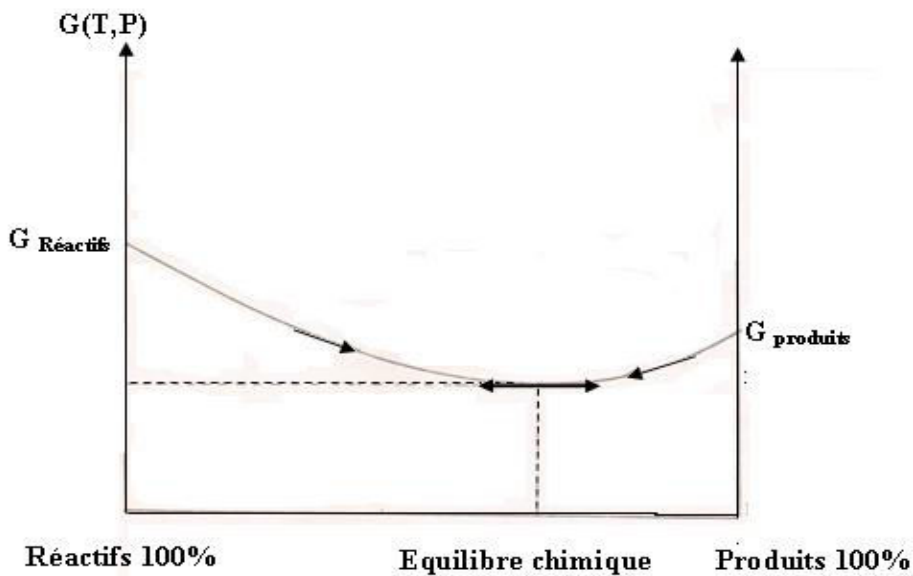
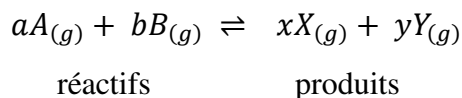


Figure VII.1 : Allure de la courbe G(T, P) d'un système chimique

VII.2 Lois d'action de masse et les constantes d'équilibre

Supposons qu'un gaz A réagisse sur un gaz B selon la réaction



Au cours de l'évolution de cette réaction les pressions partielles sont modifiées et la variation de l'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ + RT \log \frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

P_X, P_Y, P_A, P_B sont les pressions partielles respectivement des composés X, Y, A, B.

L'équilibre est caractérisé par une variation d'enthalpie libre nulle

$$\Delta G = 0 \quad \text{d'où :}$$

$$\log \frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Rappelons que : $\Delta G_T^\circ = x \Delta G_{f(x)}^\circ + y \Delta G_{f(y)}^\circ - a \Delta G_{f(A)}^\circ - b \Delta G_{f(B)}^\circ$

Ces valeurs de ΔG_f° sont tirées des tables thermodynamique. A la température T et sous la pression d'une atmosphère le terme ΔG_T° est constant de même que le rapport $-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$.

Il en résulte que le terme en logarithme est constant et bien entendu le rapport :

$$\frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

on pose alors

$$K_p(T) = \frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

K_p est la constante d'équilibre à la température T. Cette constante d'équilibre se calcule par la relation

$$\text{Log} K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

On voit donc que K_p est fonction uniquement de la température. Les pressions partielles peuvent s'exprimer en fonction de la concentration. La concentration d'un composé est

la quantité de ce composé présent par unité de volume. Elle est souvent exprimée en moles par litre. Si par exemple on introduit une mole d'un composé dans un récipient de cinq litres, la concentration de ce composé est $1/5 = 0.20$.

Pour un gaz A par exemple on a $P_A V = n_A RT$ la concentration de A s'écrit [A] et a pour expression

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT} \quad \text{soit} \quad P_A = [A] \cdot RT$$

VII.2.1 Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes

Pour la réaction en phase gazeuse

$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons xX_{(g)} + yY_{(g)}$ On peut exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations de A, B, X, Y à l'état d'équilibre

$$K_p = \frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[X]^x (RT)^x [Y]^y (RT)^y}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot RT^{(x+y)-(a+b)}$$

$$K_p = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b} RT^{(x+y)-(a+b)}$$

d'après cette expression on voit que pour une température donnée et une réaction donnée le terme $RT^{(x+y)-(a+b)}$ est une constante. Le rapport :

$$\frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p \cdot RT^{-\Delta n} \quad \text{est constant on pose } \Delta n = (x + y) - (a + b)$$

On définit alors une constante d'équilibre K_C telle que :

$$K_{C(T)} = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Ces différentes relations expriment la loi d'action de masse de Guldberg et Waage

Si on tien compte des fractions molaires on peut exprimer les pressions partielles en fonction des fractions molaires d'après les définitions

$$P_i = x_i P$$

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

P_i pression partielle du composé gazeux i , x_i sa fraction molaire et P la pression totale. On établira aisément la relation

$$K_P = \frac{x_X^x \cdot x_Y^y}{x_A^a \cdot x_B^b} P^{\Delta n}$$

Si on désigne par K_x le rapport

$$K_x = \frac{x_X^x \cdot x_Y^y}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

$$K_{x(T,P)} = \frac{x_X^x \cdot x_Y^y}{x_A^a \cdot x_B^b} = K_P \cdot P^{-\Delta n}$$

La relation liant ces différentes constantes d'équilibre est donc :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} = K_X P^{\Delta n}$$

Si $\Delta n = 0$, réaction sans variation du nombre de mole

$K_P = K_C = K_X$ La pression n'a aucune influence sur l'état d'équilibre.

La loi d'action de masse marque donc l'influence de la quantité de matière de chacun des constituants sur l'équilibre.

Le second principe nous permet de préciser le sens de l'évolution d'une réaction et avec l'introduction de la loi d'action de masse aux équilibres nous avons le moyen de déterminer quantitativement les concentrations à l'équilibre.

Le tableau suivant donne quelques exemples de l'écriture de K_P en fonction de K_C pour un certain nombre de réaction

Equilibre	Valeur de K_P à l'équilibre	Valeur de K_P en fonction de K_C
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$	$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}$	$K_P = K_C(RT)^0 = K_C$
$N_2O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$	$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2O_2}}$	$K_P = K_C(RT)^{2-1} = K_C RT$
$CaCO_{3solide} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{solide}$	$K_P = P_{CO_2}$	$K_P = K_C RT$

La constante d'équilibre est un nombre sans dimension puisqu'il est défini par le rapport de la même grandeur

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

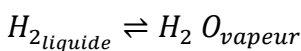
Pour le choix des unités de pression, il est tradition en thermodynamique de prendre l'atmosphère. L'état standard est lui-même défini pour une pression de 1 atmosphère et les valeurs de $\Delta G_{f(298^{\circ}K)}^{\circ}$ données par les tables ont été établies pour une pression d'une atmosphère. Par définition $\text{Log}K_p = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT}$ cette égalité montre bien qu'il s'agit des valeurs de ΔG à une pression d'une atmosphère. Il en résulte qu'il faut exprimer R, constante des gaz parfaits, en L.amt/°K.mol. Les concentrations sont exprimées généralement en moles par litre. On retrouve la valeur de R en tenant compte qu'à la température T = 273°K et à la pression de une atmosphère le volume d'une mole d'un gaz est 22,4litres.

$$\text{Pour une mole } R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22,4}{273} = 0,082 \text{ l. atm/}^{\circ}\text{K. mol}$$

Les lois réagissent les équilibres chimiques ont été établies sur des équilibres homogènes (gaz). Les résultats seront valables pour des systèmes hétérogènes à conditions de les appliquer à la phase gazeuse (équilibre solide-gaz ou liquide-gaz ou à la phase liquide si nous sommes en présence d'un équilibre liquide-solide.

Un exemple d'équilibre solide-gaz a été mentionné dans le tableau ci-dessous. Nous compléterons ces exemples :

Equilibre liquide-gaz

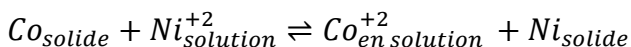


L'expression montre que la concentration de la vapeur d'eau est fonction de la température seule

$$K_{C(T)} = [H_2 O_{\text{vapeur}}]$$

Equilibre liquide-solide

Soit la réaction suivante :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{c(T)} = \frac{[Co^{+2}]}{[Ni^{+2}]}$$

Elle ne fait pas intervenir les phases solides.

En effet l'expérience permet de considérer que l'enthalpie libre en solution, à condition qu'elles soient très diluées, suit des lois semblables à celles des gaz parfait (solutions idéales).

La loi s'exprime évidemment en fonction des concentrations.

Exemple :

Soit par exemple $HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$

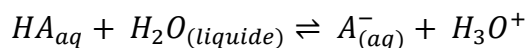
La constante d'équilibre a pour expression :

$$K_c = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]} = K_a$$

K_a s'appelle *constante d'acidité*

VII.2.2 Coefficient de dissociation ou degré de dissociation α

Lorsqu'on dissout un acide dans solvant tel que l'eau, susceptible d'avoir un comportement basique, il établit l'équilibre :



La constante d'équilibre a pour expression :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Pour définir l'état d'équilibre auquel conduit la réaction ci-dessus, on utilise souvent le taux ou le degré de dissociation α de l'acide, nombre fractionnaire compris entre 0 et 1 défini par :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'acide dissocié}}{\text{quantité initiale d'acide mis en solution}}$$

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

Dans une solution d'une solution d'un acide HA, de concentration C_0 , la concentration des ions A^- et H_3O^+ est égale à $C_0\alpha$ et celle des molécules non dissociées HA est égale à

$$C_0 - C_0\alpha = C_0(1 - \alpha)$$

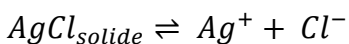
En portant ces valeurs dans la relation de la constante d'équilibre, on obtient une nouvelle expression de la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Fréquemment, dans la cas des acides faibles aux concentrations usuelles, α est très petit, de sorte que $1 - \alpha = 1$ et $K_a = C_0\alpha^2$

Dissociation d'un sel

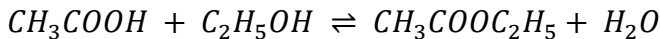
Dans le cas de la mise en solution d'un sel on a :



$$K_C = [Ag^+].[Cl^-] = K_S$$

K_S est le *produit de solubilité*

Certain mélange liquides organiques non ionisés se conduisent comme des solutions idéales (très diluées) quelques que soit les proportions relatives du mélange. Citons comme exemple la réaction d'estérification qui a lieu entre liquides :



Acide alcool ester eau

La constante d'équilibre exprimé en fonction des concentrations s'écrit :

$$K_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5].[H_2O]}{[CH_3COOH].[C_2H_5OH]}$$

Si on connaît la valeur de K_C on peut définir les proportions des différents constituants en supposant qu'on est parti d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, par exemple

VII.2.3 Application de la loi d'action de masse en milieu gazeux

Le problème type que l'on aura à résoudre dans ce paragraphe est le suivant :

Une réaction chimique tend un équilibre on connaît par exemple les concentrations des différents constituants à l'équilibre. Nous savons déjà que les concentrations des corps à l'équilibre sont reliées par la constante d'équilibre. La connaissance de la constante d'équilibre d'une équation chimique permet de faire le bilan de matière à l'état d'équilibre. Il faut donc définir l'état initial et l'état final.

VII.2.3.1 Avancement de la réaction

L'avancement de la réaction est la variable qui permet d'exprimer la variation du nombre de moles de chaque espèce au cours du déroulement d'une réaction chimique. La variation du nombre de moles de chaque constituant impliqué dans une réaction chimique n'est pas indépendante. Si l'on connaît la variation du nombre de mole de l'une des espèces chimiques, tous les autres s'en déduisent. Ainsi à 250°C le pentachlorure de phosphore se dissocie selon l'équation :

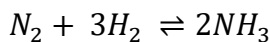


On voit donc que chaque mole de $PCl_{5(g)}$ qui se dissocie produit une mole de $PCl_{3(g)}$

Et une mole de $Cl_{2(g)}$. Si l'on part de n moles de $PCl_{5(g)}$ et x moles de $PCl_{3(g)}$ se sont formées il ne reste plus que n-x moles de $PCl_{5(g)}$. Le nombre de moles de $Cl_{2(g)}$ est bien entendu égal à x.

Exemple

Soit la réaction suivante :



D'après l'équation chimique on voit que si une mole N_2 disparaît il y a disparition de 3 moles H_2 et apparition de 2 moles NH_3 qui apparaît est le double du nombre de moles de N_2 qui disparaissent. On écrit alors :

$$|dn_{NH_3}| = |dn_{N_2}| \quad \text{ou} \quad dn_{NH_3} = -dn_{N_2}$$

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

Si le nombre de moles de NH_3 augmente n_{H_2} diminue. On trouverait de même que la variation du nombre de mole H_2 est le triple de la variation du nombre de moles N_2 ce qu'on traduit par

$$\frac{dn_{H_2}}{1} = 3 dn_{N_2} \text{ ou}$$
$$\frac{dn_{H_2}}{3} = dn_{N_2}$$

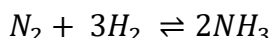
De ces deux égalités on déduit :

$$+\frac{dn_{NH_3}}{2} = -\frac{dn_{H_2}}{3} = -\frac{dn_{N_2}}{1} = \xi$$

La valeur commune de ces rapport symbolisée par la lettre ξ est appelée l'avancement de la réaction.

Soit ν le nombre figurant au dénominateur des fractions précédentes concernant tout les constituants participant à la réaction.

L'union internationale de chimie pure et appliquées (IUPAC) recommande d'utiliser des valeurs algébriques pour les nombre ν appelés nombre stœchiométriques en prenant des valeurs positives pour les produits formés et des valeurs négatives pour les réactifs utilisés. Ainsi pour la réaction suivante :



$$\nu(NH_3) = +2; \nu(N_2) = -1; \nu(H_2) = -3$$

soit ξ la valeur commune de tous les rapport figurant dans la réaction chimique. Sa valeur peut être calculée à partir de n'importe qu'elle espèce chimique B (réactif ou produit) participant à la réaction selon :

$$\xi = \frac{n_F(B) - n_I(B)}{\nu(B)}$$

Ainsi la valeur de ξ qui est calculée à partir du rapport de deux grandeurs algébriques qui ont le même signe est toujours positive est appelée avancement de réaction. C'est une variable qui caractérise l'état d'avancement de la réaction, c'est une variable d'état, sa valeur varie entre le début et la fin de la réaction

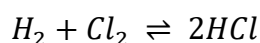
ξ atteint sa valeur maximal notée ξ_{max} , lorsque le réactif minoritaire, c'est-à-dire le réactif utilisé en faible proportion par rapport aux autres, disparaît du milieu réactionnel, provoquant ainsi la fin de la réaction : ce réactif est limitant et noté L. Dans ce cas puisque $n_F(L) = 0$, on peut écrire :

$$\xi_{max} = -\frac{n_I(L)}{\nu(L)}$$

Lorsque la réaction est terminée, ξ ne varie plus et atteint une valeur, qu'on peut noter $\xi_{\acute{e}q}$ qui caractérise l'équilibre chimique. La valeur de $\xi_{\acute{e}q}$ n'est pas nécessairement égale à la valeur de ξ_{max} car la réaction peut s'arrêter lorsqu'il reste encore des réactifs non transformés.

Exemple :

On considère la synthèse du chlorure d'hydrogène à partir de dihydrogène et de dichlore dont l'équation stœchiométrique peut s'écrire :

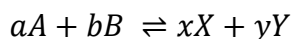


Supposons que nous utilisons une quantité initiale de dihydrogène, $n_I(H_2) = 0,75mol$ inférieure à la quantité initiale de dichlore, $n_I(Cl_2) = 1,2mol$

Dans ces conditions, le dihydrogène, qui sera épuisé le premier, est le réactif limitant, on aura donc :

$$\xi_{max} = -\frac{-0,75mol}{-1} = 0,75 mol$$

Soit la réaction suivante :



La variation de nombre de moles de chaque espèce chimique peut s'exprimer en tenant compte des coefficients stœchiométriques.

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_X}{x} = \frac{dn_Y}{y} = \xi$$

Le signe moins exprime la disparition et le signe plus l'apparition des moles au cours de la réaction chimique.

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

Un avancement de réaction est égale à 1 lorsque a moles de A ont été consommées (en même temps que b moles de B) alors que sont apparues x moles de X et y moles de Y.

Exemples d'application

Exemple 1

Soit l'équilibre $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$

Dans un récipient on place 5 moles de NH_3

L'état d'équilibre en fonction de l'état initial et de l'avancement de la réaction est indiqué dans le tableau suivant :

$2NH_3$	\rightleftharpoons	N_2	+	$3H_2$
Etat initial 5		0		0
Etat d'équilibre $5 - 2\xi$		ξ		3ξ

Exemple 2

Si dans un récipient on place 2 moles de PCl_5 et 3 moles de Cl_2 l'état initiale et l'état équilibre se traduisent par la représentation suivante.

PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_5	+	Cl_2
Etat initial 2		0		3
Etat d'équilibre $2 - \xi$		ξ		$3+\xi$

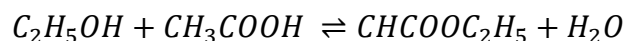
VII.2.3.2 Le rendement d'une réaction chimique

Le rendement ρ d'une réaction est le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenu et la quantité qu'on pourrait en attendre théoriquement, calculée à partir de l'équation stœchiométrique, dans l'hypothèse d'une réaction totale. Il s'exprime donc comme le taux d'avancement de réaction α

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

Exemple

Estérifications de l'éthanol par l'acide acétique dont l'équation stœchiométrique peut s'écrire :



Prenons un mélange initial d'éthanol et d'acide acétique en proportion stœchiométrique soit :

$$n_1(C_2H_5OH) = n_2(CH_3COOH) = 0,1mol$$

Si la réaction n'était pas complète, on obtiendrait 0,1mol d'acétique d'éthyle. En réalité, la quantité d'acétate d'éthyle mesurée à l'équilibre est égale à 0,067 mol. Le calcul des quantités présentes à la fin de la réaction se fait à partir du tableau suivant :

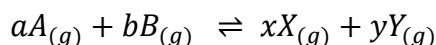
	$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CHCOOC_2H_5 + H_2O$			
Quantités initiales	0,1 mol	0,1mol	0	0
Quantités présentes à l'équilibre	$0,1mol - \xi_{\text{éq}}$ =0,033mol	$0,1mol - \xi_{\text{éq}}$ =0,033mol	$\xi_{\text{éq}} = 0,067mol$	

La réaction d'estérification, décrite ci-dessus, produirait 0,1mol d'ester si elle était totale et n'en produit que 0,067mol parce qu'elle n'est pas complète ; son rendement est égal à

$$\rho = \frac{0,067}{0,1} = 0,67 \text{ (ou 67\%)}$$

VII.3 Lois du déplacement de l'équilibre

Etant donnée un système en équilibre, par exemple



Il est possible de provoquer la modification de l'état d'équilibre dans le sens de la réaction directe (de gauche à droite) ou de la réaction inverse. A l'équilibre on a l'égalité suivante :

$$\text{Log} \frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \text{Log} K_P$$

On voit qu'une modification extérieure qui fait varier l'un des termes de cette égalité provoque une évolution de l'état d'équilibre. Cette évolution est appelée lois de déplacement de l'équilibre. En d'autre terme, pour qu'un tel déplacement soit possible, il faut que ΔG_T° c'est-à-dire que les enthalpies libres $\sum G_1$ et $\sum G_2$ du premier et du second membre soient différentes. On agit donc sur les grandeurs dont dépendent $\sum G_1$ et $\sum G_2$ c'est-à-dire la température T et la pression totale P et les pressions partielles P_i (ou les concentrations). Ces grandeurs susceptibles de déplacer l'équilibre sont appelées facteurs d'équilibre.

Lorsque le déplacement est l'équilibre est tel que l'une des réactions soit totale on dit qu'il y'a rupture d'équilibre.

Le principe de Le Chatelier permet de prévoir le sens du déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur, il dit :

« Toute modifications d'un facteur de l'équilibre entraine un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification ».

Examinons ces différents types de facteurs d'équilibre.

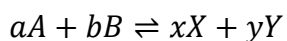
VII.3.1 Influence de la température sur les constantes d'équilibre

Relation de VANT'HOFF

Puisque $\Delta G_T^\circ = -RT \text{Log} K_{P(T)}$ le problème se ramène donc la variation de ΔG_T° avec la température. On voit bien que K_P varie avec la température. En effet si on écrit :

$$\text{Log} K_P = \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

On voit que la température intervient au dénominateur du second membre de cette égalité et de plus ΔG_T° dépend lui-même de la température. Nous rappelons que l'équilibre.



CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

$$\Delta G_T^\circ = x \Delta G_{f(x)}^\circ + y \Delta G_{f(y)}^\circ - a \Delta G_{f(A)}^\circ - b \Delta G_{f(B)}^\circ$$

Chacun des termes ΔG_T° dépend de la température. On sait que

$dG = VdP - SdT$ Si la pression est constante on a :

$$dG = -SdT \quad \text{et} \quad d(\Delta G_T^\circ) = -\Delta S_{298^\circ K}^\circ dT \quad (1)$$

Soit $\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298^\circ K}^\circ - \Delta S_{298^\circ K}^\circ \Delta T$ si on suppose ΔS° constante dans l'intervalle de température. Sinon il faut calculer le terme $\int_{298^\circ K}^T \Delta S_T^\circ dT$. L'équation (1) peut s'écrire comme suite :

$$d \frac{(\Delta G_T^\circ)}{dT} = -\Delta S_T^\circ$$

D'après la définition de K_p , qui ne dépend que de la température, on peut écrire :

$$\frac{d(\text{Log}K_p)}{dT} = - \frac{d(\Delta G_T^\circ)}{dT} = \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \frac{(\Delta G_T^\circ)}{dT}$$

Soit puisque

$$\frac{d(\Delta G_T^\circ)}{dT} = -\Delta S_T^\circ$$

$$\frac{d(\text{Log}K_p)}{dT} = \frac{1}{RT^2} \Delta G_T^\circ + \frac{1}{RT} \Delta S_T^\circ = \frac{1}{RT^2} (\Delta G_T^\circ + T \Delta S_T^\circ)$$

Or $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ + T \Delta S_T^\circ$ donc $\Delta G_T^\circ + T \Delta S_T^\circ = \Delta H_T^\circ$ et

$$\frac{d(\text{Log}K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta H_T}{RT^2}$$

D'où l'équation de Van'T Hoff . ΔH_T° ou ΔH_T car la pression n'a aucun influence sur l'enthalpie d'un gaz parfait. Précisons que ΔH_T n'est autre que l'effet thermique de la réaction à pression constante et à la température T.

Cette loi montre que si :

$\Delta H > 0$ réaction endothermique K_p croit avec la température

$\Delta H < 0$ réaction exothermique la valeur de K_p diminue si la température augmente.

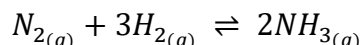
Dans les deux cas K_p varie ce qui signifie que les pressions partielles des composés présents à l'équilibre varient. La loi qualitative de déplacement de l'équilibre qui s'en déduit a été donnée par Le Chatelier :

« Une élévation de la température, en fournissant de la chaleur provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique. Une diminution de la température provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique »

VII.3.2 Influence de la pression totale sur les constantes d'équilibre

Comment un équilibre déjà établi sera modifié quand la pression passe d'une certaine valeur P_1 à une valeur P_2 à température constante.

Considérons l'équilibre suivant:



La valeur des pressions partielles des différents constituants à l'équilibre sont telles que

$$\text{Log} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = -\frac{G_T^\circ}{RT}$$

L'expression $\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$ a une valeur constante désignée par K_p . Pour voir l'influence de la pression sur le déplacement de l'équilibre il est commode d'exprimer la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires. On sait que :

$$K_{x(T,P)} = K_{P(T)} P^{-\Delta n}$$

Dans le cas présent on a :

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = K_{P(T)} P^{-\Delta n} \quad ; \quad \Delta n = 2 - 3 - 1 = -2$$

$$K_x = K_{P(T)} P^{-\Delta n} \quad \Rightarrow \quad \text{Log} K_x = -\Delta n + \text{Log} P$$

$$\frac{d\text{Log} K_x}{dP} = \frac{-\Delta n}{P}$$

$$\text{Si } \Delta n < 0 \Rightarrow \frac{d\text{Log} K_x}{dP} > 0$$

K_x est une fonction croissante de la pression c'est-à-dire que si P augmente le rapport

$$\frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} \text{ augmente.}$$

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

L'équilibre sera déplacé dans le sens de la réaction de la formation des produits $NH_{3(g)}$.

Le système a réagi de façon à modifier la perturbation dans le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles on a passé de 4 mole à 2 moles

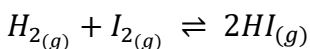
Si $\Delta n > 0$, réaction inverse de la réaction précédente, la dissociation de NH_3

$$\Rightarrow \frac{d \log K_x}{dP} < 0$$

K_x est fonction décroissante de la pression.

C'est en effet à très haute pression que s'effectue la synthèse de l'ammoniac. Inversement les pressions faibles favorisent la réaction de la dissociation de NH_3

Si $\Delta n = 0$. La pression totale n'influe pas sur le déplacement de l'équilibre. C'est le cas par exemple de l'équilibre :



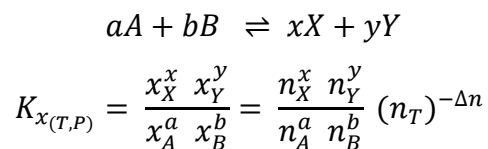
Dans ce cas $K_x = K_p$

Une augmentation de la pression totale provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre total des molécules gazeuses.

Une diminution de la pression totale provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre total des molécules gazeuses.

VII.3.3 Influence de la concentration d'un constituant sur les constantes d'équilibre

Soit la réaction suivante :



x_i fraction molaire n_T nombre de mole totale

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

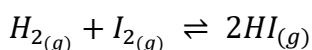
Si $\Delta n = 0$ et si n_A croît n_X et n_Y doivent augmenter également pour que le K_x reste constante, ceci à température et pression constantes. L'équilibre se déplace dans le sens qui tend à faire disparaître le constituant ajouté.

En règle générale si on augmente la concentration d'un constituant à l'équilibre, on observe un déplacement dans le sens qui diminue cette concentration, c'est-à-dire, suivant la réaction qui fait disparaître le constituant.

Inversement si on diminue la concentration d'une substance il se produit la réaction qui donne la substance.

Exemple 1 :

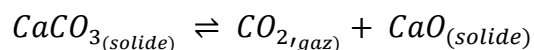
Soit l'équilibre suivant :



Si on ajoute $H_{2(g)}$ on augmente la concentration ou la pression partielle de ce gaz, l'équilibre se déplace dans le sens de l'apparition du HI

Exemple 2 :

Soit la réaction suivante



On est en présence d'un système hétérogène

$K_p = P_{CO_2}$ ne fait intervenir que le $CO_{2(gaz)}$. Par conséquent l'introduction ou l'enlèvement de $CaCO_{3(solide)}$ ou $CaO_{(solide)}$ ne déplace pas l'équilibre.

VII.4 Diagramme des phases des espèces chimiques pures

La figure VII.1 montre représente l'allure générale du diagramme de phases de la plus part des espèces chimiques pures. Ce diagramme, construit en portant la pression en

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

fonction de la température, permet de fixer le domaine d'existence de trois états de cette espèce.

Le plan y est divisé en trois régions correspondant aux domaines d'existence de chaque état : tout point défini par un couple de valeurs de P et T appartenant à la région I, correspondant à l'existence de l'état solide ; tout point situé dans la région II correspond à l'existence de l'état liquide ; tout point situé dans la région III correspond à l'existence de l'état gazeux.

Les courbes S, F, V sont les lieux géométriques des points où existe un équilibre entre deux états.

La courbe S qui correspond à l'équilibre solide-gaz appelée courbe de sublimation. C'est la courbe qui donne la valeur de la pression de vapeur saturante du solide en fonction de la température. La courbe à l'équilibre liquide-gaz est appelée courbe de vaporisation. C'est la courbe qui donne la valeur de la pression de vapeur saturante du liquide en fonction de la température ; elle s'arrête au point critique C au-delà duquel on ne peut plus faire de différence entre l'état liquide et l'état gazeux. La courbe F relative à l'équilibre solide-liquide est la courbe de fusion.

Ces trois courbes se rencontrent au point T appelée point triple. En ce point seulement, le solide, le liquide et le gaz coexistent.

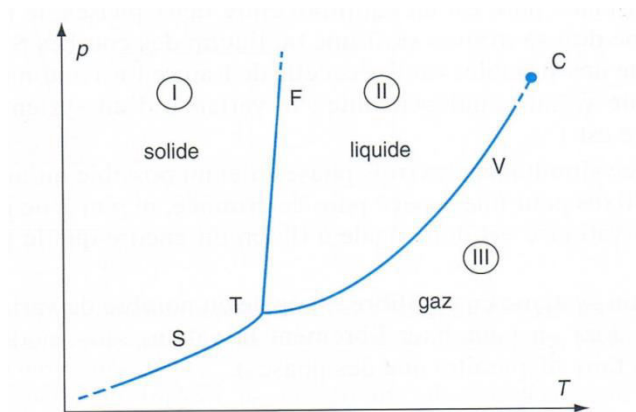


Figure VII.2 : Allure générale du diagramme de phase d'une espèce chimique pure

VII.4.1 Variance d'un système en équilibre

La variance d'un système en équilibre est égale au nombre de variables déterminant l'état du système dont on peut fixer librement la valeur, sans modifier la nature du système.

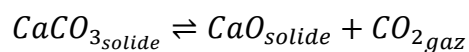
On dit qu'une espèce chimique pure n'existe que dans une seule phase a une variance égale à 2.

La variance d'un système formé de deux phases en équilibre est 1.

La variance d'un système en équilibre est le nombre des variables intensives dont on peut fixer arbitrairement la valeur sans faire apparaître ou disparaître un constituant, c'est le nombre de variables indépendants.

Dans l'équilibre liquide-vapeur la variance est égale à 1. On peut fixer arbitrairement soit la température, soit la pression, mais pas les deux à la fois.

Les équilibres chimiques ont aussi une variance.



$$K_p = P_{CO_2}$$

L'équilibre ne peut exister que sous une seule valeur de la pression. Cet équilibre a une variance égale à 1.

La connaissance de la variance d'un système a un intérêt de renseigner sur la possibilité qu'on a de déplacer un équilibre dans un sens utile en faisant varier les paramètres dont il dépend.

VII.4.2 Règles des phases

Cette règle permettant le calcul de la variance. Elle s'exprime par la relation :

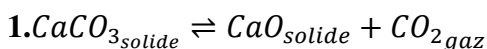
$$v = c + n - \varphi$$

v est la variance ; c est le nombre de constituant indépendants, égale à la différence entre le nombre de constituants (espèces chimiques) et le nombre d'équations chimiques qui le lient.

n est le nombre de facteur (variables intensives) dont dépend l'équilibre ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression et $n = 2$.

φ est le nombre de phase

Exemples :



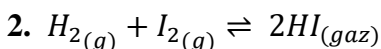
$c = 2$ (3constituants -1relation) ;

$n = 2$ (température et pression) ;

$\varphi = 3$ (2 phases solides et 1 phase gazeuse) ;

$$v = 2 + 2 - 3 = 1$$

On peut choisir que la valeur de l'un des deux facteurs



$c = 2$ (3constituants -1relation) ;

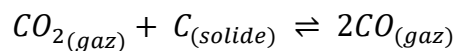
$n = 1$ (température) ; la pression qui définit l'état du système n'est pas ici un facteur de l'équilibre, puisque la quantité du gaz ne change pas.

$\varphi = 1$ (système homogène : gazeux) ;

$v = 2 + 1 - 1 = 2$ On peut fixer librement la température et la fraction molaire d'un des constituants.

CHAPITRE VII : LES EQUILIBRE CHIMIQUES

3. $C_{solide} + O_{2(gaz)} \rightleftharpoons CO_{2(gaz)}$ cet équilibre est toujours associé à l'équilibre suivant :



La variance système globale constitué par C, CO_2, O_2, CO_2

$c = 2$ (4constituants -2relations) ;

$n = 2$ (température et pression) ;

$\varphi = 2$ (1phase solide et 1 phase gazeuse) ;

$$v = 2 + 2 - 2 = 2$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Alain Gruger, Thermodynamique chimique- 2eme édition, Dunod, 2001
- [2] G.Pannetier , Y.L. Pascal , Exercices et problèmes de thermodynamique chimique, Masson, 1976
- [3] N.LLumbrosoBader, J.C.Depezay, Thermodynamique,équilibreschimiques,Hermann,1969
- [4] P. Souchay, Thermodynamique Chimique, 3eme édition, Masson et cie, 1969
- [5] S.Gromb et J.Joussout-Dubien ; Introduction à la thermodynamique chimique ; Dunod ; 1969
- [6] P. Arnaut ; Chimie Générale, Dunod, 8eme édition, 2006

ANNEXES

Annexe 1 Poids atomiques de certains éléments

Elément	Symbole	Nombre atomique	Poids atomique
Aluminium	Al	13	26,98154
Antimoine	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,868
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,9216
Azote	N	7	14,0067
Baryum	Ba	56	137,34
Béryllium	Be	4	9,01218
Bismuth	Bi	83	208,9804
Bore	B	5	10,81
Brome	Br	35	79,904
Cadmium	Cd	48	112,40
Calcium	Ca	20	40,08
Carbone	C	6	12,011
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,9054
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,9332
Crypton	Kr	36	83,80
Cuivre	Cu	29	63,546
Etain	Sn	50	118,69
Fer	Fe	26	56,847
Fluor	F	9	18,9984
Gallium	Ga	31	69,72
Hélium	He	2	4,00260

Annexe 2 Poids atomiques de certains éléments (suite)

Elément	Symbole	Nombre atomique	Poids atomique
Hydrogène	H	1	1,0079
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,9045
Iridium	Ir	77	192,22
Lanthane	La	57	138,9055
Lithium	Li	3	6,941
Magnésium	Mg	12	24,305
Manganèse	Mn	25	54,9380
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène	Mo	42	95,94
Néon	Ne	10	20,179
Nickel	Ni	28	58,71
Or	Au	79	196,9665
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,9994
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore	P	15	30,97376
Platine	Pt	78	195,09
Plomb	Pb	82	207,2
Potassium	K	19	39,098
Radium	Ra	88	226,0254
Radon	Rn	86	222
Rhénium	Re	75	186,2
Rhodium	Rh	45	102,9055
Rubidium	Rb	37	85,4678
Scandium	Sc	21	44,9559
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,086
Sodium	Na	11	22,9877
Soufre	S	16	32,06
Strontium	Sr	38	87,62
Tantale	Ta	73	180,9479
Tellure	Te	52	127,60
Thallium	Tl	81	204,37
Thorium	Th	90	232,0381
Titane	Ti	22	47,90
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,029
Vanadium	V	23	50,941
Zinc	Zn	30	65,38
Zirconium	Zr	40	91,22
Xénon	Xe	54	131,30

Annexe 3 Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et T (°C)

Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et t °C						
Gaz	H ₂	N ₂	O ₂	CO	NO	H ₂ O
t						
100	6,92	6,97	7,05	6,97	7,14	8,03
200	6,95	7,00	7,15	7,00	7,17	8,12
300	6,97	7,04	7,26	7,06	7,22	8,22
400	6,98	7,09	7,38	7,12	7,30	8,34
500	6,99	7,15	7,49	7,19	7,38	8,47
600	7,01	7,21	7,59	7,27	7,46	8,60
700	7,03	7,27	7,68	7,34	7,54	8,74
800	7,06	7,35	7,77	7,43	7,62	8,89
900	7,09	7,42	7,85	7,50	7,70	9,04
1 000	7,12	7,49	7,92	7,57	7,76	9,18
1 100	7,15	7,56	7,98	7,64	7,83	9,32
1 200	7,20	7,62	8,04	7,70	7,89	9,45
1 300	7,24	7,67	8,11	7,76	7,94	9,58
1 400	7,28	7,73	8,16	7,81	7,99	9,72
1 500	7,32	7,78	8,20	7,85	8,03	9,84
1 600	7,36	7,82	8,24	7,90	8,08	9,96
1 700	7,40	7,86	8,28	7,94	8,12	10,09
1 800	7,45	7,91	8,33	7,98	8,15	10,20
1 900	7,49	7,94	8,38	8,02	8,19	10,30
2 000	7,53	7,98	8,42	8,05	8,22	10,41
2 100	7,57	8,01	8,45	8,09	8,26	10,52
2 200	7,62	8,05	8,48	8,12	8,29	10,61
2 300	7,66	8,08	8,52	8,15	8,31	10,71

Annexe 4 Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et T (°C) (suite)

t \ Gaz	H ₂	N ₂	O ₂	CO	NO	H ₂ O
2 400	7,70	8,10	8,56	8,18	8,34	10,79
2 500	7,74	8,14	8,59	8,21	8,36	10,87
2 600	7,78	8,17	8,63	8,24	8,38	10,96
2 700	7,81	8,19	8,65	8,46	8,40	11,03
2 800	7,85	8,22	8,68	8,28	8,42	11,11
2 900	7,89	8,24	8,72	8,30	8,44	11,18
3 000	7,92	8,26	8,76	8,32	8,45	11,23

t \ Gaz	CO ₂	N ₂ O	SO ₂	Air	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
100	9,17	9,79	9,74	6,96	8,73	11,45	11,12
200	9,65	10,12	10,15	7,01	9,48	12,64	11,79
300	10,06	10,45	10,52	7,06	10,20	13,73	12,36
400	10,40	10,74	10,84	7,13	10,88	14,76	12,81
500	10,75	11,02	11,11	7,20	11,53	15,69	13,21
600	11,03	11,24	11,35	7,27	12,15	16,52	13,58
700	11,28	11,50	11,55	7,34	12,74	17,26	13,90
800	11,50	11,71	11,72	7,42	13,28	18,07	14,22
900	11,70	11,90	11,88	7,49	13,79	18,62	14,49
1 000	11,88	12,07	12,01	7,56	14,27	19,24	14,75
1 100	12,05	12,21	12,13	7,62			
1 200	12,19	12,35	12,23	7,68			
1 300	12,32	12,48	12,33	7,73			
1 400	12,45	12,60	12,41	7,78			
1 500	12,56	12,69	12,48	7,84			
1 600	12,66	12,78	12,55	7,88			
1 700	12,75	12,88	12,61	7,92			
1 800	12,84	12,95	12,67	7,96			
1 900	12,92	13,01	12,71	7,99			
2 000	12,99	13,09	12,77	8,03			
2 100	13,06	13,17	12,81	8,06			
2 200	13,13	13,21	12,85	8,08			
2 300	13,19	13,28	12,89	8,12			
2 400	13,24	13,33	12,93	8,14			
2 500	13,30	13,38	12,96	8,18			
2 600	13,34	13,42	12,99	8,20			
2 700	13,39	13,46	13,02	8,23			
2 800	13,43	13,51	13,04	8,25			
2 900	13,48	13,55	13,07	8,27			
3 000	13,52	13,59	13,10	8,29			

Annexe 5 Capacité calorifiques, enthalpie entropie et enthalpie libre standard de formation de quelques corps simples et complexes

Corps	C_p^{298K} [cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹]	S^{298K} [u.e]	ΔH_f^{298K} [Kcal.mole ⁻¹]	ΔG_f^{298K} [Kcal.mole ⁻¹]
Cs, diamant	1,462	0,566	0,437	0,677
Cs, graphite	2,04	1,372	0	0
Cl _g	5,22	39,455	28,993	25,174
Cl _{2g}	8,112	53,293	0	0
N _{2g}	6,961	45,769	0	0
O _{2g}	7,015	49,005	0	0
O _{3g}	9,38	57,08	34,0	38,90
P s,blanc	5,70	9,82	0	0
P s,rouge	5,07	5,45	-4,15	-2,847
S s,mono	5,65	7,78	0,071	0,090
S s,rhom	5,42	7,63	0	0
Sn s, Blanc	6,45	12,32	0	0
Sn s,gris	6,16	10,55	-0,5	0,03
CO _g	6,958	47,214	-26,416	-32,778
CO _{2g}	8,87	51,07	-94,052	-94,259
H ₂ O _g	8,025	45,106	-57,796	-54,638
H ₂ O _l	17,997	16,75	-68,315	-56,703
NH _{3g}	8,50	46,04	-11,04	-3,993
NO _g	7,14	21,57	20,693	50,33
NO _{2g}	8,96	57,40	8,0	12,32
SO _g	7,21	53,02	0,1	-6,128
SO _{2g}	9,53	59,29	-70,96	-71,752

Annexe 6 Capacité calorifiques, enthalpie entropie t enthalpie libre standard de formation de quelques corps simples et complexes (suite)

CH _{4g}	8,51	44,53	-17,88	-12,146
C ₂ H _{2g}	10,53	48,00	54,02	49,827
C ₂ H _{4g}	10,26	52,41	12,54	16,334
C ₂ H _{6g}	12,59	54,85	-20,25	-7,883
C ₃ H _{8g}	17,57	64,51	-24,82	-5,61
C ₄ H _{10g}	23,29	74,12	-30,15	-4,10
C ₅ H _{12g}	28,73	83,40	-35,00	-2,00
C ₆ H _{6g}	19,52	64,34	19,82	30,99
C ₆ H _{6l}	32,3	41,41	11,72	29,72
C ₆ H _{12g}	25,4	71,28	-29,43	7,59
C ₆ H _{12l}	37,4	48,84	-37,34	6,37
C ₆ H _{14g}	34,2	92,83	-39,96	0,06
C ₇ H _{8g}	24,77	76,64	11,95	29,16
C ₇ H _{8l}	37,3	52,81	2,87	27,19
C ₈ H _{10g} ortho	29,18	82,48	35,22	51,10
C ₈ H _{10g} méta	30,49	85,49	4,12	28,41
C ₈ H _{10g} para	30,32	84,23	4,29	28,95
C ₁₀ H _{8s}	39,5	39,89	18,66	48,05
CH ₃ OH _g	10,49	57,29	-48,27	-39,04
CH ₃ OH _l	19,15	30,26	-57,23	-39,94
C ₂ H ₅ OH _g	15,64	67,54	-56,07	-40,17
C ₂ H ₅ OH _l	26,76	38,48	-66,19	-41,64
C ₃ H _{6Og}	17,90	70,49	-52,00	-36,58
CH ₂ O _{2g}	10,81	59,45	-90,58	-83,98
CH ₂ O _{2l}	23,67	30,82	-101,7	-86,57
C ₇ H ₆ O _{2s}	34,70	40,05	-92,05	-58,62

Annexe 7 Propriétés de quelques corps à l'état solide liquide à 25°C.

Propriétés de quelques corps à l'état solide à 25°C

Substance	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg-K)
Asphalt	2120	0.92
Brick, common	1800	0.84
Carbon, diamond	3250	0.51
Carbon, graphite	2000-2500	0.61
Coal	1200-1500	1.26
Concrete	2200	0.88
Glass, plate	2500	0.80
Glass, wool	200	0.66
Granite	2750	0.89
Ice (0°C)	917	2.04
Paper	700	1.2
Plexiglass	1180	1.44
Polystyrene	920	2.3
Polyvinyl chloride	1380	0.96
Rubber, soft	1100	1.67
Sand, dry	1500	0.8
Salt, rock	2100-2500	0.92
Silicon	2330	0.70
Snow, firm	560	2.1
Wood, hard (oak)	720	1.26
Wood, soft (pine)	510	1.38
Wool	100	1.72
Metals		
Aluminum	2700	0.90
Brass, 60-40	8400	0.38
Copper, commercial	8300	0.42
Gold	19300	0.13
Iron, cast	7272	0.42
Iron, 304 St Steel	7820	0.46
Lead	11340	0.13
Magnesium, 2% Mn	1778	1.00
Nickel, 10% Cr	8666	0.44
Silver, 99.9% Ag	10524	0.24
Sodium	971	1.21
Tin	7304	0.22
Tungsten	19300	0.13
Zinc	7144	0.39

Propriétés de quelques corps à l'état liquide à 25°C

Substance	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg-K)
Ammonia	604	4.84
Benzene	879	1.72
Butane	556	2.47
CCl ₄	1584	0.83
CO ₂	680	2.9
Ethanol	783	2.46
Gasoline	750	2.08
Glycerine	1260	2.42
Kerosene	815	2.0
Methanol	787	2.55
n-octane	692	2.23
Oil engine	885	1.9
Oil light	910	1.8
Propane	510	2.54
R-12	1310	0.97
R-22	1190	1.26
R-32	961	1.94
R-125	1191	1.41
R-134a	1206	1.43
Water	997	4.18
Liquid metals		
Bismuth, Bi	10040	0.14
Lead, Pb	10660	0.16
Mercury, Hg	13580	0.14
NaK (56/44)	887	1.13
Potassium, K	828	0.81
Sodium, Na	929	1.38
Tin, Sn	6950	0.24
Zinc, Zn	6570	0.50

*Or T_{melt} if higher.

Annexe 8 Enthalpie de formation et l'entropie absolue de quelques substances à
25°C, 1atm

Substance	Formula	<i>M</i>	State	\bar{h}_f^0 kJ/kmol	\bar{s}_f^0 kJ/kmol K
Water	H ₂ O	18.015	gas	-241 826	188.834
Water	H ₂ O	18.015	liq	-285 830	69.950
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	34.015	gas	-136 106	232.991
Ozone	O ₃	47.998	gas	+142 674	238.932
Carbon (graphite)	C	12.011	solid	0	5.740
Carbon monoxide	CO	28.011	gas	-110 527	197.653
Carbon dioxide	CO ₂	44.010	gas	-393 522	213.795
Methane	CH ₄	16.043	gas	-74 873	186.251
Acetylene	C ₂ H ₂	26.038	gas	+226 731	200.958
Ethene	C ₂ H ₄	28.054	gas	+52 467	219.330
Ethane	C ₂ H ₆	30.070	gas	-84 740	229.597
Propene	C ₃ H ₆	42.081	gas	+20 430	267.066
Propane	C ₃ H ₈	44.094	gas	-103 900	269.917
Butane	C ₄ H ₁₀	58.124	gas	-126 200	306.647
Pentane	C ₅ H ₁₂	72.151	gas	-146 500	348.945
Benzene	C ₆ H ₆	78.114	gas	+82 980	269.562
Hexane	C ₆ H ₁₄	86.178	gas	-167 300	387.979
Heptane	C ₇ H ₁₆	100.205	gas	-187 900	427.805
<i>n</i> -Octane	C ₈ H ₁₈	114.232	gas	-208 600	466.514
<i>n</i> -Octane	C ₈ H ₁₈	114.232	liq	-250 105	360.575
Methanol	CH ₃ OH	32.042	gas	-201 300	239.709
Methanol	CH ₃ OH	32.042	liq	-239 220	126.809
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.069	gas	-235 000	282.444
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.069	liq	-277 380	160.554
Ammonia	NH ₃	17.031	gas	-45 720	192.572
<i>T-T</i> -Diesel	C _{14.4} H _{24.9}	198.06	liq	-174 000	525.90
Sulfur	S	32.06	solid	0	32.056
Sulfur dioxide	SO ₂	64.059	gas	-296 842	248.212
Sulfur trioxide	SO ₃	80.058	gas	-395 765	256.769
Nitrogen oxide	N ₂ O	44.013	gas	+82 050	219.957
Nitromethane	CH ₃ NO ₂	61.04	liq	-113 100	171.80

Annexes

Annexe 9 Constantes de l'équation de Van der waals pour certains gaz

Corps	$a \cdot 10^{-6}$	b	Corps	$a \cdot 10^{-6}$	b
H ₂	0,245	26,6	CO ₂	3,604	42,8
He	0,0334	23,2	CH ₄	2,264	42,78
NH ₃	4,192	37,3	C ₂ H ₂	4,398	51,37
N ₂	1,348	38,6	C ₂ H ₄	4,48	57,19
O ₂	1,362	31,8	C ₃ H ₈	9,249	90,23

Annexe 10 Température et pression critique de certains liquides

Corps	t_{cr}	p_{cr}	Corps	t_{cr}	p_{cr}
Ar	-122,2	48,0	C ₂ H ₄ O ₂ (acide acéti- que)	321,6	57,2
Br ₂	302,2	121	C ₂ H ₆ (éthane)	32,3	48,2
Cl ₂	144,0	76,1	C ₂ H ₆ O (éthanol)	243,0	63,1
H ₂	-240,0	12,8	C ₂ H ₆ O (éther, méthy- lique)	126,9	53
H ₂ O	374,15	218,5	C ₃ H ₈ O (acétone)	235,0	47,0
He	-268,0	2,26	C ₃ H ₆ O ₂ (méthylacé- tate)	233,7	46,0
N ₂	-147,1	33,5	C ₃ H ₈ (propane)	96,8	42,0
NH ₃	132,4	111,5	C ₃ H ₈ O (propanol)	263,0	53,0
Ne	-228,8	26,9	C ₄ H ₈ O ₂ (éthylacétate)	250,1	37,8
O ₂	-118,8	49,7	C ₄ H ₁₀ (<i>n</i> -butane)	152,5	36,0
SO ₂	157,3	77,8	C ₅ H ₁₂ (<i>n</i> -pentane)	198,0	33,0
SO ₃	218,2	83,8	C ₆ H ₅ Cl (chloroben- zène)	359,1	44,6
CCl ₄	283,1	45,0	C ₆ H ₆ (benzène)	288,5	47,9
CCl ₂ F—CClF ₂	214,1	33,7	C ₆ H ₁₂ (cyclohexane)	281,0	39,8
CClF ₃	28,8	40,3	C ₆ H ₁₄ (<i>n</i> -hexane)	234,8	29,5
CO	-138,7	34,6	C ₇ H ₈ (toluène)	320,6	41,6
CO ₂	31,0	73,0	C ₇ H ₁₆ (<i>n</i> -heptane)	267,0	27,0
COCl ₂	182	56	C ₈ H ₁₈ (<i>n</i> -octane)	296,2	25,2
CS ₂	273,0	72,9	Air	-140,9	37,2
CHCl ₃	260,9	54,5			
CH ₄ (méthane)	-82,2	45,8			
CH ₄ O (méthanol)	240,0	78,7			
C ₂ H ₂ (acétylène)	36	62			
C ₂ H ₄ (éthylène)	9,7	50,8			

Annexes

Annexe 11 Paramètres critiques de certains corps simples et complexes

Substance	T_C [K]	P_C [MPa]	$V_C \cdot 10^6$ [m ³ ·mole ⁻¹]
Ar	151	4,864	75,2
N ₂	126,2	3,394	90,1
O ₂	154,8	5,076	74,4
CO	133	3,496	93,1
CH ₄	190,7	4,641	99,4
C ₂ H ₂	309,5	6,242	113
C ₂ H ₄	283,1	5,117	124
C ₂ H ₆	562,1	4,924	260
C ₆ H ₆	507,3	3,030	368
C ₆ H ₁₄	513,2	7,954	118
CH ₃ OH	516,3	6,384	167
C ₂ H ₅ OH			

Annexe 12 Rapport entre diverses unités d'énergie

Unités d'énergie	erg	cal (15°)	l-atm (phys.)	cm ³ ·atm (phys.)
erg	1	$2,39005 \cdot 10^{-8}$	$9,86896 \cdot 10^{-10}$	$9,86924 \cdot 10^{-7}$
cal (15°)	$4,18401 \cdot 10^7$	1	$4,12918 \cdot 10^{-2}$	$4,12930 \cdot 10$
l-atm (phys.)	$1,01328 \cdot 10^9$	$2,42179 \cdot 10$	1	$4,00003 \cdot 10^3$
cm ³ ·atm (phys.)	$1,01325 \cdot 10^6$	$2,42172 \cdot 10^{-2}$	$9,99971 \cdot 10^{-4}$	1
kWh (abs.)	$3,6000 \cdot 10^{13}$	$8,6042 \cdot 10^5$	$3,55282 \cdot 10^4$	$3,55293 \cdot 10^7$

Note. 1 erg = 10^{-7} J.

Annexes

Annexe 13 Valeurs numériques de quelques grandeurs en différentes unités

Grandeur	Système International (S.I) M.K.S.A	CGS et hors système
Longueur	1 m	100 cm = 3,2808 ft = 39,3701 in
Masse	1 Kg	1000g
Force	1 N = 1 Kg.m.s ⁻²	10 ⁵ dyn
Pression	1 Pa = 1 N.m ⁻²	10 dyn.cm ⁻² = 9,86923.10 ⁻⁶ atm = 1.10 ⁻⁵ bar = 7,50061.10 ⁻³ torr (mmHg)
Energie	1 J = 1 Kg.m ² .s ⁻² = 1N.m	10 ⁷ dyn.cm = 10 ⁷ erg = 10 cm ³ .bar = 0,239006 cal = 9,86923 cm ³ .atm
Nbre d'Avogadro (N)	6,022045.10 ²³ mole ⁻¹	6,022045.10 ²³ mole ⁻¹
Constante universelle des gaz (R)	8,31441 J.mole ⁻¹ .K ⁻¹	8,31441.10 ⁷ erg. mole ⁻¹ .K ⁻¹ = 1,987717 cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹ = 82,0556 cm ³ .atm.mole ⁻¹ .K ⁻¹

Annexe 14 Valeurs converties pour certaines unités de mesure

Unité métrique	Unité SI
1 l (dm ³)	1,0000.10 ⁻³ m ³
1 ml (cm ³)	1,0000.10 ⁻⁶ cm ³
1 g/cm ³	1 000 kg/m ³
1 g/ml (kg/l)	1 000 kg/m ³
1 cm ³ /g	10 ⁻³ m ³ /kg
1 ml/g	1,0000.10 ⁻³ m ³ /kg
1 l/mole	1,0000.10 ⁻³ m ³ /kmole
t, °C	T, °K - 273,15°
1 kgf	9,80665 N *)
1 dyn	10 ⁻⁵ N
1 at (techn.)	98066,5 N/m ²
1 atm (phys.)	101325 N/m ²
1 kgm	9,80665 J **)
1 l.atm	101,328 J
1 cal	4,1868 J
1 cal/(mole.degré)	4,1868 J/(mole.degré)

*) 1 newton (N) = (1 kg).(1 m) : (1 s²).
**) 1 joule (J) = (1 N).(1 m).