



Université Ibn Khaldoun Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



Livre CHIMIE-2 : Thermodynamique

Chimique

1^{re} Année (D01)

Domaine : *Sciences de la Matière*

Dr Benhaoua Chahrazed

Année Universitaire 2023-2024.

A la mémoire de mon oncle

Pr : Hadj Benhaoua

Je souhaiterai remercier monsieur le professeur Hadj Benhaoua de l'université d'Oran.

Oncle **Hadj**, je te remercie :

Pour les conseils et le temps consacré.

Pour ta disponibilité, tes corrections et ton aide précieuse afin que mon parcours de recherche et de pédagogie soit éclairé.

QUE DIEU T'ACCUEILLE DANS SON VASTE PARADIS.

Chahrazed Benhaoua

ch_benhaoua@univ-tiaret.dz

Maître de Conférences (A) à l'Université -Tiaret

COURS THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

1 IÈRE ANNÉE LMD

SCIENCE DE LA MATIÈRE

La thermodynamique est une discipline étrange. La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien. La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points. La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien, mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus.

Arnold Sommerfeld, 1940

Une théorie est d'autant plus admirable que ses fondements sont simples, qu'elle se rapporte à des domaines variés et que son domaine d'application est étendu. En ce sens, la thermodynamique classique m'impressionne beaucoup. C'est la seule théorie physique de portée universelle dont je suis convaincu que, tant qu'on s'en tient à son champ d'application, elle ne sera jamais remise en cause.

Albert Einstein, 1949.

*CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES DE LA
THERMODYNAMIQUE*

Tables des matières

CHAPITRE I : Notions fondamentales de la thermodynamique

I. 1. Définition	04
I. 2. Systèmes thermodynamiques.....	04
I. 3. Les grandeurs d'états.....	05
I.4. 1.4. L'Etat du système	05
1.5. L'Équation d'état - Fonction d'état	05
I.6. Notion de la température	05
I.6.1. Echelle de la température	06
I.6.1.a-Échelle Celsius	06
I.6.1-b-Échelle absolue.....	06
I.6.1 c-Autres échelles linéaires.....	06
I.6.2. Mesure de la température	07
I.7. Équilibre thermodynamique d'un système	07
I.8. Les différentes transformations	08
I.9. La calorimétrie	09
I.9.1. La capacité thermique. La valeur en eau.....	10
I.9.2. La chaleur latente L (L_v ou L_f).....	10
I.9.3. La méthode des mélanges.....	10
I.9.4. Le calorimètre	10

I. 1. Définition

La thermodynamique correspond à une branche de la physique qui étudie le comportement thermique des corps, plus exactement les échanges de chaleur.

De façon plus générale, la thermodynamique est l'étude des échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'états et les réactions chimiques.

Vers 1770 James Watt invente la machine à vapeur et conduit alors au siècle **xix^e** (19^e siècle) à l'étude approfondie des relations entre la chaleur et la mécanique donc la thermodynamique a pour objectif l'étude des relations entre la mécanique et la chaleur mais son domaine s'est étendu vers l'électricité –chaleur et l'optique-chaleur.

Exemple :

-L'énergie électrique se transforme par frottement des électrons dans une résistance en chaleur [effet Joule].

-L'énergie mécanique se transforme en chaleur par frottement sous l'effet du freinage.

-La lumière se transforme en chaleur.

I. 2. Systèmes thermodynamiques

On définit un système par l'ensemble des corps limités par une surface fermée. On distingue :

Le système isolé : il n'échange ni chaleur ni énergie avec le milieu extérieur. (Calorimètre)

Le système fermé : il peut échanger avec l'extérieur uniquement de l'énergie. (Pile)

Le système ouvert : il peut échanger avec l'extérieur de la matière et de l'énergie. (Être vivant)

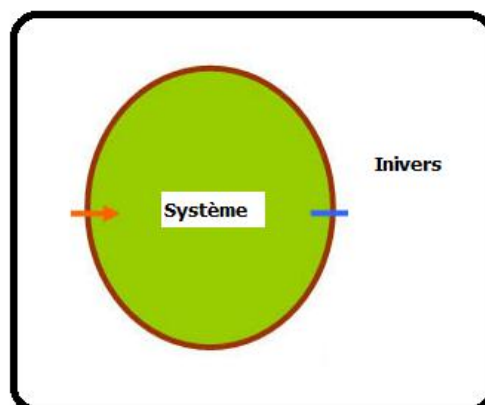


Figure .I.1 : Système thermodynamique.

I.3. Les grandeurs d'états

On décrit l'état d'un système par un certain nombre de grandeurs mesurables appelées variables thermodynamiques ou variables d'états telles que le volume, la pression, la densité, la viscosité, concentrations....

Ces grandeurs physiques sont mesurables et ne décrivent pas le système. On distingue deux types :

Les grandeurs extensives : qui dépendent directement de la masse du système (nombre de mole, le volume, concentration...)

Les grandeurs intensives : qui ne dépendent pas de la masse du système (pression, température ...

1.4. L'Etat du système

L'état du système est défini par des grandeurs macroscopiques observables (m, P, T, V,...) dites aussi *variables d'état*. A un système donné, il est aussi associé tout un ensemble d'états possibles. Les variables d'état caractérisent le système lui-même.

1.5. L'Équation d'état - Fonction d'état

La description des systèmes thermodynamiques et l'étude de leurs variations se fait à l'aide d'équations à plusieurs variables : les équations d'état ou fonction d'état.

L'existence de cette équation implique que les grandeurs physiques P, T, V sont liés entre elles par une relation déterminée.

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

Avec: $R =$ Cste des gaz parfaits = 8,314 J.mol .K

P = Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)

V = Volume du système en m³

T = Température du système en Kelvin (K)

n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

Cette équation permet d'exprimer V en fonction des autres variables d'état n, T et P :

$$P = n.R.T/V$$

Si T est constante, P varie avec V, on écrit alors
$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

Si V est constant, P varie avec T, on écrit alors
$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

Donc : dP est une fonction d'état

$$dP = dP_1 + dP_2 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

I.6. Notion de la température

La température est une grandeur physique macroscopique qui permet de rendre compte de l'état thermique d'un corps. Elle est un indicateur de l'agitation des particules constituant le corps. Plus la température est élevée et plus les particules ont des mouvements agités.

I.6.1. Echelle de la température

On choisit un thermomètre qui traduit la variation d'une grandeur physique avec la température et des points fixes auxquels on attribue des valeurs particulières, cet intervalle étudié est divisé en parties égales, chaque partie représente un degré de l'échelle considérée.

Ainsi on peut définir plusieurs échelles :

Il s'agit alors de relier la température t en à la grandeur thermométrique.

On aura $x = f(t)$.

Le plus simple serait que l'on ait $x = t$.

On choisit une relation plus générale : $x = a + bt$

La grandeur thermométrique x , on aura $x = a + bt$; A $t = 0$, on déduit $x_0 = a$

A $t = 100$, on déduit : $x_{100} = x_0 + 100b$, d'où $b = \frac{x_{100} - x_0}{100}$

La relation devient : $x = x_0 + \frac{x_{100} - x_0}{100}t$

$$\text{Soit : } x = x_0 \left(1 + \frac{x_{100} - x_0}{100x_0}t \right)$$

Donc on peut écrire $x = x_0(1 + at)$ avec $a = \frac{x_{100} - x_0}{100x_0}$

a : est le coefficient du thermomètre.

I.6.1.a-Échelle Celsius

Le degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) est l'unité de l'échelle de température Celsius, introduite en 1742. Son nom est une référence à l'astronome et physicien suédois Anders Celsius, inventeur en 1742 d'une des premières échelles de température. Cette unité de mesure est d'usage courant à travers le monde, à l'exception de quelques rares pays dont les Etats-Unis.

La glace fondante -----> 0 sous pression atmosphérique standard

L'eau bouillante -----> 100 sous pression atmosphérique standard

Son unité est le $^{\circ}\text{C}$, degré Celsius. **Echelle linéaire dite centésimale** car l'intervalle de température entre la glace fondante et l'eau bouillante est divisé en cent parties égales.

I.6.1.b-Échelle absolue (ou échelle des gaz parfaits) T

Son nom est une référence à William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin. Cette unité est en relation directe avec l'énergie interne d'un corps :

Si un corps n'a plus aucune énergie interne (c'est-à-dire si ses particules ont complètement arrêté à vibrer et qu'il n'y a plus aucune agitation thermique), il a une température de 0 K (on dit que le corps a atteint «le zéro absolu») : c'est la température la plus basse qui puisse exister. Le kelvin est l'unité SI de la température

Conversion : $T(K) = \theta (^{\circ}C) + 273$

I.6.1. c-Autres échelles linéaires.

Fahrenheit (pays anglo-saxons) : glace fondante 32°F ; eau bouillante 212°F. Le symbole utilisé pour exprimer une température en degrés Fahrenheit est t_F .

Conversion $T_F (^{\circ}F) = 1,8 \cdot \theta (^{\circ}C) + 32$

I.6.2. Mesure de la température

L'instrument de mesure de la température est le thermomètre. Il existe deux types de thermomètres. C'est un dispositif fondé sur un phénomène physique qui dépend de la température et convenablement gradué.

Il existe différents types de thermomètres utilisés dans la pratique, ci-dessous quelques exemples les plus utilisés :

- 1- Les thermomètres à mercure.
- 2- Les résistances de platine utilisables entre de 200 à 630°C.
- 3- Les thermocouples basés sur l'effet SEEBECK de 600 à 1300°C.
- 4- Les résistances à semi-conducteurs en Germanium (Ge) pour $T < 77$ K

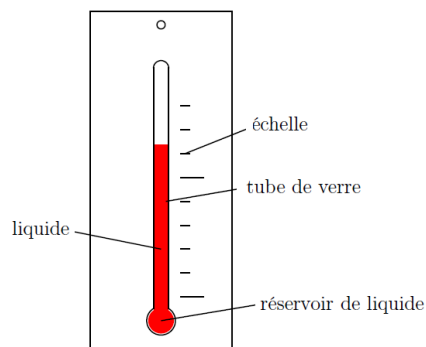


Figure 2 : Thermomètre à dilatation

I.7. Équilibre thermodynamique d'un système

Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsque ses paramètres d'état ont une valeur identique en tout point du système. L'état d'équilibre implique de respecter simultanément trois conditions :

L'équilibre thermique : la température T est la même en tout point du système, constante au cours du temps.

L'équilibre mécanique : la pression P est la même en tout point, et ne varie pas au cours du temps.

L'équilibre chimique : la composition chimique du système ne varie pas.

I.8. Les différentes transformations

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Lors d'une transformation, le système suit une trajectoire dans l'espace des variables d'état : la connaissance de la trajectoire et de la vitesse à laquelle elle est décrite définissent la transformation.

*Transformation **isotherme** : elle s'effectue à température constante ($T = \text{cste}$).

* Transformation **isochore**: elle s'effectue à volume constant ($V = \text{cste}$).

* Transformation **isobare**: elle s'effectue à pression constante ($P = \text{cste}$).

* Transformation **adiabatique**: une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur.

* Transformation **monotherme** : Une transformation est dite monotherme lorsque la température du système est la même avant et après la transformation. La température peut varier pendant la transformation.

* Transformation infinitésimale : on dit qu'une transformation est infinitésimale lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches

* Transformations **réversibles** ou (idéales) : ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.

* Transformations **irréversibles** (réelles) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.

I.9. La calorimétrie

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

Soient deux mêmes quantités d'eau, l'une à la température t_1 . L'autre à la température t_2 . Mélangeons maintenant ces deux masses d'eau, l'une à la température t_1 et l'autre à la température t_2 . Le mélange obtenu sera à la température t_{eq} égale à ou : $t_2 - t_{eq} = t_{eq} - t_1$

Si nous n'avions pas les mêmes masses d'eau, par exemple les masses m_1 et m_2 , nous constatons que la température t_{eq} dépend du rapport de leurs masses :

$$(m_1 + m_2)t_{eq} = (m_1 t_1 + m_2 t_2) \text{ ou } m_2(t_2 - t_{eq}) = m_1(t_{eq} - t_1).$$

Si nous avons deux liquides différents, t_{eq} dépendrait de la nature des deux liquides. Il faut faire intervenir deux coefficients c_1 et c_2 qui traduisent la capacité des corps à stocker l'énergie thermique :

$$\begin{aligned} m_2 c_2 (t_2 - t_{eq}) &= m_1 c_1 (t_{eq} - t_1) \\ m_1 c_1 (t_{eq} - t_1) + m_2 c_2 (t_{eq} - t_2) &= 0 \end{aligned}$$

La quantité $mc(t_f - t_i)$ s'appelle la chaleur Q échangée avec l'extérieur par un corps de masse m , de chaleur massique c quand sa température passe de la valeur t_i à la valeur t_f .

Cette quantité de chaleur est égale à la variation d'énergie thermique du corps : $Q = m.c.t$ serait la quantité d'énergie thermique stockée.

Si $t_f > t_i$, le corps a reçu de l'énergie et $Q > 0$.

Si $t_f < t_i$, le corps a cédé de l'énergie et $Q < 0$.

La chaleur massique ou capacités thermiques massiques

La chaleur massique « c » d'un corps est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) à l'unité de masse de ce corps pour que sa température s'élève (ou s'abaisse) de 1 K (ou 1 °C). L'unité de chaleur massique est le $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ou $J.kg^{-1}.°C^{-1}$.

I.9.1. La capacité thermique. La valeur en eau

Le produit mc s'appelle la capacité thermique C d'un corps : $C = mc$, son unité est $J.K^{-1}$.

L'équivalent en eau (ou valeur en eau) d'un système est la masse d'eau μ échangeant la même quantité de chaleur avec l'extérieur quand il subit la même variation de température :

$$m.c.T = C.T = \mu.c_e.T \text{ donc } \mu = C / c_e$$

I.9.2. La chaleur latente L (L_v ou L_f)

C'est la chaleur qu'il faut fournir à la masse unité du corps étudié (ou qu'elle cède) pour changer d'état (à température constante).

Pour un corps de masse m : $Q = m L$

I.9.3. La méthode des mélanges

Dans un calorimètre adiabatique, de valeur en eau μ , on verse une masse m d'eau, le tout étant à la température T_i . On y met alors le corps dont on veut déterminer la chaleur massique c' , sa température étant T_i' et sa masse m' . On attend l'équilibre pour repérer la température finale. On aura donc :

$Q' = m'.c'(T_f - T_i')$: la chaleur reçue ou cédée par le corps m'

$Q_{cal} + Q_{eau} = (\mu c_e)(T_f - T_i) + m c_e (T_f - T_i) = C(T_f - T_i) + m c_e (T_f - T_i)$: la chaleur reçue ou cédée par le corps m et la calorimètre

Système adiabatique : $Q_{cal} + Q_{eau} + Q' = 0$

$m'.c'(T_f - T_i') + C(T_f - T_i) + m c_e (T_f - T_i) = 0$ d'où $- m'.c'(T_f - T_i') = (m + \mu)c_e(T_f - T_i)$

I.9.4. Le calorimètre

Un calorimètre est un système isolé donc adiabatique à l'intérieur duquel les transformations effectuées s'accompagneront donc d'un bilan thermique nul.

Il existe deux calorimètres : le calorimètre de BERTHELOT et le calorimètre BUNSEN.

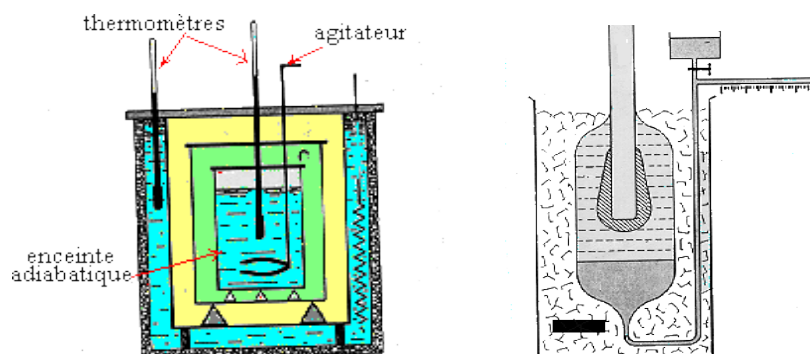


Figure I. 3 : Le calorimètre de BERTHELOT et le calorimètre BUNSEN

CHAPITRE II :

1^{ER} PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Tables des matières

CHAPITRE II : 1^{IER} PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

II.1. Énoncé du premier principe	13
II.2. Définition de l'énergie interne U	13
II.3. L'expression mathématique du premier Principe	13
II.4. Notions de travail et de chaleur	14
II.4.1. Travail mécanique W (travail des forces de pression)	14
II.4.2. Notion de chaleur (Q)	15
II.5. Chaleur de réaction	15
II.5.1. Relation entre Q_p et Q_v	16
II.5.2. Capacité calorifique molaire.....	16
II.5.3. Relation entre C_p et C_v	17
II.6. Transformation réversible d'un gaz parfait	17
II.6.1. Transformation réversible.....	17
II.6.2. Transformation adiabatique	18
II.6.3. Transformation isochore	20
II.6.4. Transformation isobare	21

II.1. Énoncé du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie. Il stipule que la quantité d'énergie dans l'Univers est constante. On peut l'énoncer comme suit : « L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite »

Pour tout système, il est possible de définir une grandeur extensive, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée U.

Le premier principe postule que la variation d'énergie interne U d'un système au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système :

$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$ est indépendante des transformations qui amènent le système de l'état initial à l'état final.

II.2. Définition de l'énergie interne U

Tout système est caractérisé par une énergie interne notée « U », constituée de l'ensemble de toutes les énergies stockées dans la matière sous ses différentes formes. (\sum Energies cinétiques associées aux mouvements des particules + \sum Energies potentiels associées à leurs interactions aux niveaux des molécules).

$$U = \sum_{i=1}^n E_{ci} + \sum_{i=1}^n E_{pi}$$

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

$\Delta U = Q + W$ car E_{ci} et E_{pi} pour les transformations thermodynamiques sont constantes

II.3. L'expression mathématique du premier Principe

L'énergie interne est égale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W échangées entre le système et le milieu extérieur, soit : $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$

L'énergie interne U est une fonction d'état alors que le travail W et la chaleur Q ne le sont pas. La quantité de chaleur et le travail échangés dépendront du chemin suivi pour passer d'un état initial à un état final du système. L'énergie interne, le travail et la chaleur sont exprimés généralement en Joule (J) qui est l'unité standard internationale.

En désignant par ΔU (système) la variation de l'énergie interne du système et ΔU (milieu extérieur) la variation de l'énergie interne du milieu extérieur, le premier principe se traduit par l'égalité : ΔU (système) + ΔU (milieu extérieur) = 0.

C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal]. Pour une transformation isolée : (U reste constante) et la variation d'énergie interne est nulle. $\Delta U = 0 = Q + W \rightarrow Q = -W$.

Pour une transformation fermée la variation d'énergie interne est nulle car l'état initial et l'état final sont identiques.

$\Delta U < 0$ l'énergie est cédée par le système.

$\Delta U > 0$ l'énergie est fournie au le système

II.4. Notions de travail et de chaleur

Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous différentes formes. Dans ce cours, seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail mécanique seront pris en considération.

II.4.1. Travail mécanique W (travail des forces de pression)

En thermodynamique la définition formelle du travail est le transfert de l'énergie d'un système mécanique vers un autre.

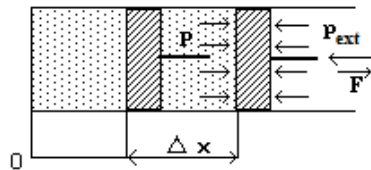


Figure II.1. Travail des forces de pression

Un opérateur exerçant une force F sur un corps fournit le travail $\delta W = F \cdot \delta x$ lors d'un déplacement infinitésimal δx . On emploie la notation δW pour un travail élémentaire correspondant à un petit déplacement. Dans le cas particulier des forces de pression :

$\delta W = -P_{ext} dV$, où P_{ext} est la pression extérieure au système considéré dont le volume varie de dV . Le signe de δW indique si le système reçoit ($dV < 0$) ou fournit ($dV > 0$) du travail à l'opérateur. Lorsque le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur, $P_{ext} = P$ (pression du système) et alors

$$dW = F \cdot dx = P_{ext} \cdot S \cdot dx = P_{ext} dV$$

L'unité internationale de pression est le Pascal. (1Pa=1kg/m.s).

Transformations isochores (à volume constant) :

On sait que : $dW = -P dV$

Mais V est constant alors $W = 0$

Transformation isobare :

On sait que : $dW = -P dV$

Puisque P est constante : $W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$ avec $V_1 =$ volume initiale et $V_2 =$ volume finale

Transformation réversible isotherme :

Pour une transformation réversible : la pression du gaz est la pression externe.

On sait que : $dW = -P dV$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Transformation irréversible $P_{externe} \neq$ la pression du gaz : $W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$

II.4.2. Notion de chaleur (Q)

Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique. Dans ce cas, la quantité de chaleur notée « Q » échangée est proportionnelle à l'écart de température provoqué (ΔT) et à sa masse (m). La quantité de chaleur est exprimée par la relation: $dQ = m \cdot c \cdot dT$

Ti et Tf représentent respectivement la température initiale et la température finale.

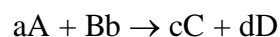
La constante c représente la capacité calorifique massique (ou la chaleur massique).

Si on utilise la quantité de matières (moles) et non la masse, on définit la capacité calorifique molaire ou la chaleur molaire C et la chaleur est donc exprimée par :

$$dQ = n \cdot C \cdot dT$$

II.5. Chaleur de réaction

Considérons un système fermé, siège d'une réaction chimique supposée totale :



La chaleur de cette réaction à la température T est égale à l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur lorsque les réactifs A et B ont réagi dans les proportions stoechiométriques pour former les produits C et D. elle se produit soit :

À volume constant, la transformation est isochore : $\Delta U = Q_v$; si $Q_v > 0$ le système gagne de l'énergie calorifique au cours de la réaction. Elle est donc endothermique. Si $Q_v < 0$ le système perd de l'énergie calorifique au cours de la réaction. Elle est donc exothermique.

À pression constant, la transformation est isobare : $\Delta H = Q_p$

Généralement, les réactions chimiques sont réalisées à $P=cste$ et la chaleur de réaction est encore appelée : **Enthalpie de réaction**.

*Si $\Delta H_R > 0$: la réaction est dite endothermique. Elle absorbe de la chaleur.

*Si $\Delta H_R < 0$: la réaction est dite exothermique. Elle cède de la chaleur.

*Si $\Delta H_R = 0$, alors la réaction est dite athermique. Elle n'échange pas de chaleur

Pour pouvoir comparer entre les chaleurs des différentes réactions, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On définit alors l'enthalpie standard de réaction pour chaque réaction qui présente la variation d'enthalpie accompagnant la réaction dans les conditions standards.

Rappelons que l'état standard correspond à l'état physique dans lequel le réactif ou le produit est à l'état le plus stable, sous une pression de 1 atm et à la température envisagée T (généralement, $= 25^\circ C$).

II.5.1. Relation entre Q_p et Q_v

Pour un système qui évolue d'un état initial i à un état final f, $\Delta U = Q + W$, si la réaction à pression constant $\Delta U = Q_p + W = Q_p - P(V_f - V_i)$

$$\Delta H = Q_p = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV)$$

On peut réécrire l'expression ci-dessus en considérant que seuls les gaz sont compressibles: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gaz}}$, le gaz est parfait :

$(V_f - V_i) = (c+d) RT/P - (a+b) RT/P = \Delta n_{\text{gaz}}$ d'où on peut tirer la relation suivante :

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

II.5.2. Capacité calorifique molaire

La capacité calorifique ou thermique molaire est aussi appelée chaleur spécifique. Elle traduit la quantité d'énergie nécessaire pour élever d'un kelvin la température d'une mole du corps pur. Son unité est [J/mol.K] .

A Volume constant, $dU = dQ$ ($dV = 0$, donc $dW = 0$) $\rightarrow \Delta U = Q = m C_v \Delta T = Q_v$

Ce qui donne $C_v = (dU/dT)_v$

C_v est la capacité calorifique à volume constant.

A pression constante $dH = dQ$ ($dP = 0$) $\rightarrow \Delta H = \Delta Q = m C_p \Delta T$

Ce qui donne $C_p = (dH/dT)_p$

C_p est la capacité calorifique à pression constante.

II.5.3. Relation entre C_p et C_v

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

Et que $dH = Q_p = n C_p dT$ et $dU = Q_v = n C_v dT$

$n C_p dT = n C_v dT + d(PV)$ Mais $P V = n R T$

On aura donc $n C_p dT = n C_v dT + d(n R T) = n C_v dT + n R dT$

Relation de Mayer : $C_p - C_v = R$

Cette relation est applicable pour C_p et C_v capacité thermique molaire à pression constante et à volume constant.

Attention on trouve aussi la relation : $C_p - C_v = n R$

Il s'agit de : C_p [capacité thermique à pression constante (J/K)] et C_v [capacité thermique à volume constante (J/K)].

II.6. Transformation réversible d'un gaz parfait :

II.6.1. Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation effectuée à température constante.

L'énergie et l'enthalpie : $\Delta U=0$ et $\Delta H=0$

D'après le premier principe de la thermodynamique $dU=dQ+dW=0$ alors $dQ= -dW$

Dans le cas d'une transformation faisant passer le système d'un volume initial V_1 à un autre volume final V_2 , on a

$$P_1 V_1 = n R T$$

$$P_2 V_2 = n R T$$

On a alors $P_1 V_1 = P_2 V_2$

Loi de Boyle-Mariotte $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n = PV = \text{cste}$

La courbe représentative de cette fonction sur le diagramme de Clapeyron est donc une hyperbole.

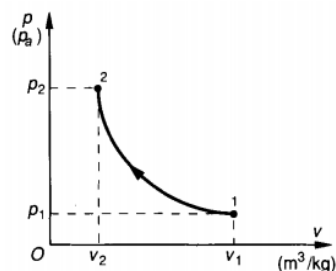


Figure II.2 : Diagramme $P=f(V)$ isotherme

Le travail :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 n R T \frac{dV}{V} = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

La quantité de chaleur :

$$dQ = -dW \text{ d'où } Q_{12} = W_{12} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

II.6.2. Transformation adiabatique

Une transformation adiabatique est une transformation effectuée sans échange de chaleur avec l'extérieur. $dQ=0$.

D'après le premier principe de la thermodynamique $dU=dQ+dW=0$ alors $dU = dW$

$$dU = dW = nC_V dT = -PdV \quad nC_V dT + PdV = 0$$

Pour un gaz parfait : $PV = nRT$; $d(PV) = nRdT$

$$dPV + PdV = nRdT \quad \Leftrightarrow \quad dT = \frac{VdP + PdV}{nR}$$

On remplaçant

$$nC_V \left(\frac{VdP + PdV}{nR} \right) + PdV = 0 \rightarrow$$

$$C_V \cdot VdP + C_V PdV + RPdV = 0 \rightarrow$$

$$C_V \cdot V \cdot dP + PdV(C_V + R) = 0$$

$$C_V VdP + C_P PdV = 0 \rightarrow C_V \frac{VdP}{PV} + C_P \frac{PdV}{PV} = 0$$

$$C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$C_P/C_V = \gamma \quad \text{d'où: } \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow$$

$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = cste \rightarrow$$

$$\gamma \log V + \log P = cte \rightarrow$$

$$\log V^\gamma + \log P = cte \rightarrow$$

$$\log P \cdot V^\gamma = cste \rightarrow \boxed{PV^\gamma = cste}$$

La formule de Laplace $PV^\gamma = cste$

En combinant la formule de Laplace avec l'équation caractéristique des gaz parfaits, on obtient les expressions reliant soit T et V soit T et P.

$$TV^{\gamma-1} = cste \quad \text{et} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cste \quad \text{ou encore} \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$$

La représentation de cette fonction sur un diagramme de Clapeyron [P=f(V)] est ci-dessous :

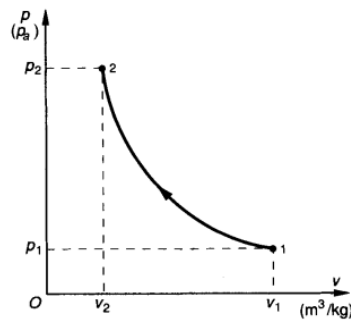


Figure II.3 : Diagramme P=f(V) adiabatique

Le travail

La variation de l'énergie interne est égale au travail reçu par le système.

$$\Delta U = Q + W <=>$$

$$\Delta U = W = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$W = nC_V \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = \frac{C_V}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{C_V}{C_P - C_V} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\frac{C_P}{C_V} - 1}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Enthalpie et énergie interne

Les expressions de l'enthalpie et l'énergie interne seraient :

$$\Delta U = n C_v(T_2 - T_1) = W_{12}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \rightarrow \Delta H = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta H = nC_v(T_2 - T_1) + (nRT_2 - nRT_1)$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1) \quad (2^{\text{ème}} \text{ loi de Joule})$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \Delta H = \gamma n C_v(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

II.6.3. Transformation isochore

Dans une transformation isochore et d'après l'équation des gaz parfa $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$

La représentation de cette fonction sur un diagramme de Clapeyron est la suivante :

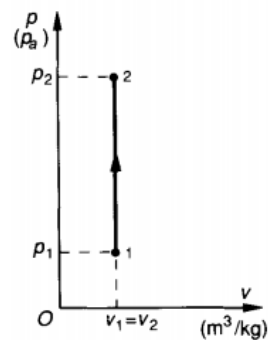


Figure II.4 : Diagramme $P=f(V)$ Isochore.

Le travail

$$dW = -P \cdot dV \Rightarrow W_{12} = -\int_1^2 P dV = 0$$

Donc $W_{12} = 0$

La quantité de chaleur

$$dU = dQ + dW$$

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 = m C_v \Delta T$$

Donc $Q_{12} = m C_v \Delta T = Q_v$

L'énergie interne et enthalpie

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12} = m C_v(T_2 - T_1) = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = m C_p(T_2 - T_1) = Q_p$$

II.6.4. Transformation isobare

A pression constante et d'après l'équation des gaz parfaits $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

Cette fonction est représentée sur un diagramme de Clapeyron comme suit :

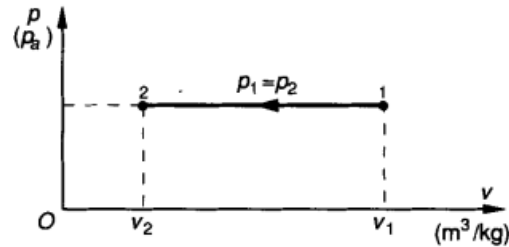


Figure II. 5 : Diagramme $P=f(V)$ Isochore.

Le travail :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$$

$$W_{12} = -P_1 (V_2 - V_1) = -P_2 (V_2 - V_1)$$

Ou bien $W_{12} = -P (V_2 - V_1) = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) = -(nRT_2 - nRT_1)$

$$W_{12} = -n R (T_2 - T_1)$$

La quantité de chaleur

$$dH = dU + d(PV) = dQ - PdV + PdV + VdP$$

$$Q_{12} = \Delta H = Q_p = m C_p (T_2 - T_1)$$

L'énergie et l'enthalpie

$$\Delta U = m C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = m C_p (T_2 - T_1)$$

Remarques : toutes ses équations sont valables pour les systèmes fermés

Pour un gaz monoatomique : $C_p = 5/2R$ et $C_v = 3/2 R$.

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

CHAPITRE III : THERMOCHIMIE

APPLICATION DU 1 IER PRINCIPE A LA CHIMIE

Tables des matières

CHAPITRE III : Thermochimie : Application du 1^{er} Principe à la chimie

III.1. Définition.....	24
III.2. Changement latente de changement d'état	24
III.3. Chaleur de réaction à différentes températures	25
III.4. Détermination des chaleurs de réaction à partir des enthalpies de formation :.....	26
III.4.1. Définition	26
III.5. Energie de liaison	27
Références bibliographiques	28

III.1. Définition

La thermochimie est le domaine de la chimie qui étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les réactions chimiques. Les énergies mises en jeu sont la chaleur et le travail des forces de pression (ou travail mécanique).

III.2. Changement latente de changement d'état

Lorsqu'un corps pur subit un changement d'état à pression constante, la température reste constante mais le système échange de l'énergie calorifique et du travail.

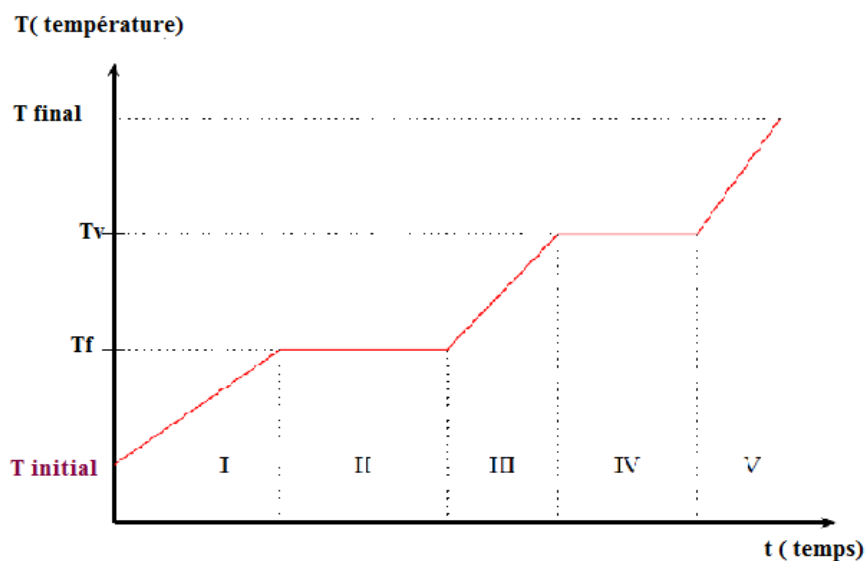


Figure III.1 : Diagramme de changement d'état

La quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lors du changement d'état est exprimée par la relation :

$$\Delta H_T = \int_{T_{\text{initial}}}^{T_f} C_p (\text{solide}) dT + \Delta H_f + \int_{T_f}^{T_v} C_p (\text{liquide}) dT + \Delta H_v + \int_{T_v}^{T_{\text{final}}} C_p (\text{gaz}) dT$$

T_f est de la température de fusion

T_v est de la température de vaporisation

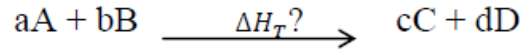
ΔH_f est la chaleur de fusion

ΔH_v est la chaleur de vaporisation

III.3. Chaleur de réaction à différentes températures

La chaleur de réaction Q_r est la quantité de chaleur reçue ou cédée par un système au cours d'un avancement ξ de la réaction à une température T . En laboratoire, les réactions ont lieu le plus souvent à pression atmosphérique constante.

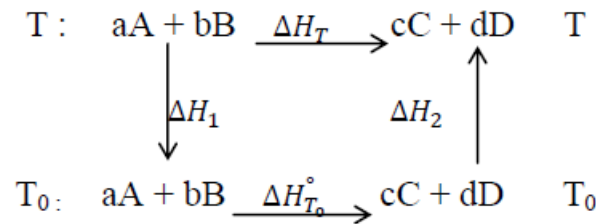
Soit la réaction chimique suivante effectuée à $P = \text{constante}$ à une température T :



Supposons qu'on connaît la chaleur de cette réaction $\Delta_r H^\circ$ à une température T_0 .

Pour déterminer on peut imaginer 2 processus :

- a Le processus direct : la réaction est effectuée à la température T .
- b Le processus indirect :
 1. On fait passer la température des réactifs de T à T_0 .
 2. On effectue la réaction à T_0 .
 3. On fait passer la température des produits de T_0 à T .



L'enthalpie est une fonction d'état et ne dépend que de l'état initial et l'état final

Le bilan de cette réaction :

$$\Delta H_T = \int_T^{T_0} a C_p(A) dT + \int_T^{T_0} b C_p(B) dT + \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T c C_p(C) dT + \int_{T_0}^T d C_p(D) dT$$

$$\Delta H_T = - \int_{T_0}^T a C_p(A) dT - \int_{T_0}^T b C_p(B) dT + \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T c C_p(C) dT + \int_{T_0}^T d C_p(D) dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T [c \cdot C_p(C) + d \cdot C_p(D)] dT - \int_{T_0}^T [a \cdot C_p(A) + b \cdot C_p(B)] dT$$

Posons : $\sum n C_p(\text{produits}) - \sum n C_p(\text{réactifs}) = \Delta n C_p$

1^{ère} loi de Kirchoff $\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta n C_p dT$

Si $\Delta n C_p$ est constante $\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta n C_p (T - T_0)$

Dans le cas où la réaction chimique s'effectue à volume constant :

2^{ème} loi de **Kirchoff**

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta n C_V dT$$

III.4. Détermination des chaleurs de réaction à partir des enthalpies de formation

Dans une réaction on peut imaginer deux processus différents pour obtenir des produits soit : Formation des produits à partir des éléments

Formation des réactifs à partir des éléments puis transformation des réactifs en produits

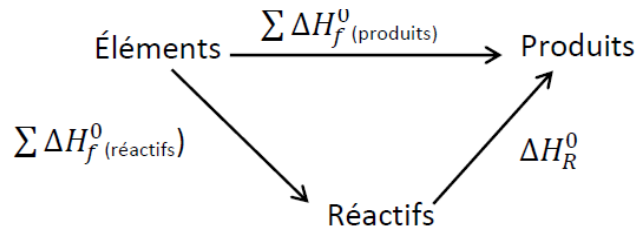


Figure III.1 : Bilan d'une réaction

Selon le cycle formé, on peut écrire :

$$\sum \Delta H_f^0(\text{produits}) = \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs}) + \Delta H_R^0$$

III.4.1. Définition

L'enthalpie de formation $\Delta_f H^0$ d'un composé est la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation à pression constante, d'une mole de ce composé à partir de ses éléments pris à leur forme la plus stable, pris sous leur forme la plus stable dans les conditions standards. ($T = 298 \text{ °K}$ et $P = 1 \text{ atm}$).

Il faut savoir que l'enthalpie de formation des éléments purs est nulle car la stabilité d'un composé est plus grande que l'enthalpie de formation.

Donc : Il s'agit de la *loi de Hess*

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

III.5. Energie de liaison

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée au cours de la formation de cette liaison covalente entre deux atomes supposés libres à l'état gazeux.

Par définition, elle est égale à la variation d'enthalpie nécessaire pour effectuer la réaction de formation cette liaison chimique.



Ces énergies sont exprimées en calories ou en joules.

Les enthalpies de formation de liaison (ΔH) sont toujours négatives, cela veut dire que les atomes pris à l'état libre se combinent entre eux en dégageant toujours des quantités d'énergies importantes.

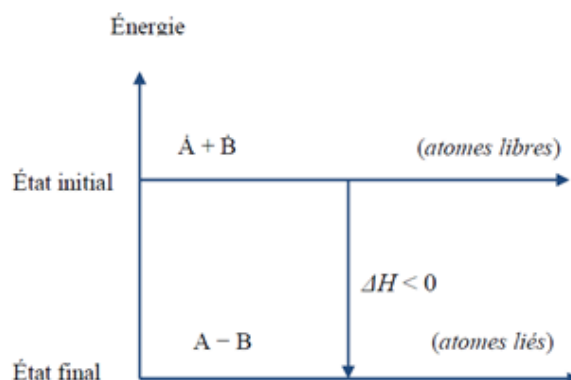
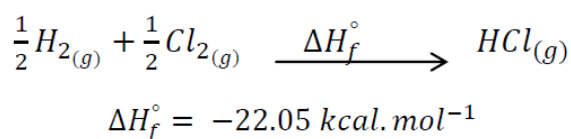
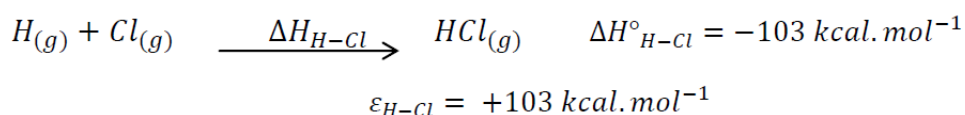


Figure III.2 : Dégagement d'énergie lors de la formation d'une liaison

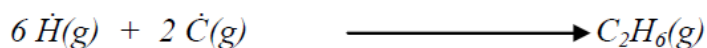
L'enthalpie de formation correspond à l'énergie de la formation de HCl à partir de ses constituants simples à l'état moléculaire. (Synthèse).



L'énergie de liaison correspond à la formation de HCl à partir de ses constituants à l'état atomique gazeux : (H_g) et (Cl_g).



Exemple : L'enthalpie standard de cette réaction à partir des atomes libres.



$$\Delta H_R^0 = 6 \Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(C-C)}$$

$$\Delta H_R^0 = 6 (-99) + (-83) = -677 \text{ Kcal}$$

CHAPITRE IV : 2 EME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Tables des matières

Chapitre V. Deuxième principe de la thermodynamique

IV.1. Définition.....	30
IV.2. <i>Énoncé de CLAUSIUS</i>	30
IV 3. IV.3. <i>Énoncé de KELVIN</i>	30
IV 4. <i>Énoncé du Second Principe pour un système fermé</i>	31
IV 4.1. Définition	31
IV 4.2. <i>Énoncés du deuxième principe</i>	31
IV 4.3. <i>Calcul des variations d'entropie.</i>	34
IV. 4. 3. a. <i>Transformation réversible isotherme</i>	35
IV. 4. 3. b. <i>Transformation réversible isobare</i>	35
IV. 4. 3. c. <i>Transformation réversible isochore</i>	35
IV. 4. 3. d. <i>Transformation réversible adiabatique</i>	36
IV. 4. 3. e. <i>Au cours d'un changement d'état</i>	36
IV. 5. <i>Expression de l'entropie pour les gaz parfaits</i>	38
IV. 6. <i>Machines Thermodynamiques</i>	39
IV. 6. 1. Définition	39
IV. 7. <i>Cycles thermodynamiques</i>	40
IV.8. <i>Énoncé du 3ème principe</i>	41
IV. 9. <i>La notion d'entropie créée</i>	41
IV. 10. <i>L'entropie d'une réaction chimique</i>	42
IV. 11. <i>Variation de avec la température</i>	42
IV. 12. <i>L'enthalpie libre d'une réaction chimique</i>	43
Références bibliographiques	44

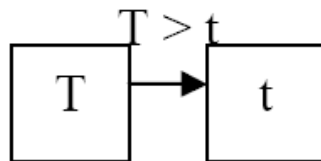
IV.1. Introduction

Le premier principe affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, et ne pouvant en aucun cas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée. Et n'indique pas dans quelque sens se fait la transformation.

Le second principe quant à lui contrairement au premier principe, peut de prévoir l'évolution d'un système.

IV.2. Enoncé de CLAUSIUS.

Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.



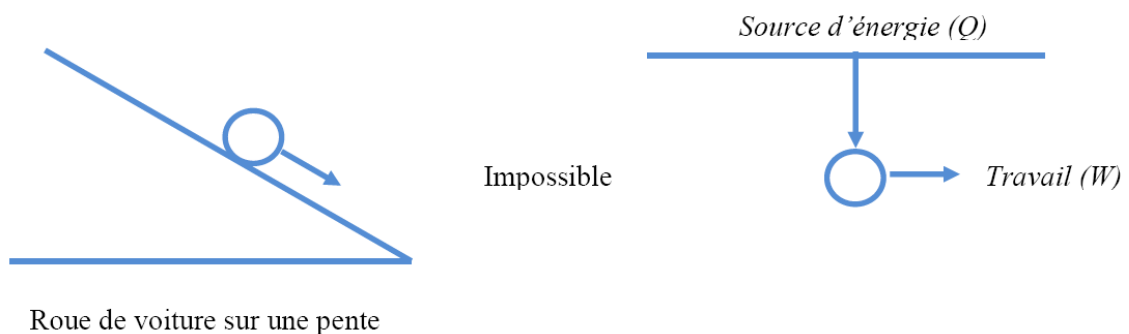
Evolution
naturelle

Impossible

Il est cependant possible de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud, en imposant certaines modifications au milieu extérieur.

IV.3. Enoncé de KELVIN

Lors du freinage d'une voiture la température des freins s'élèvent ; de l'énergie cinétique a été transférée sous forme thermique au système de freinage. Inversement, il n'est pas possible de mettre en marche une voiture en prenant de l'énergie thermique aux freins.



IV 4. Énoncé du Second Principe pour un système fermé

IV 4.1. Définition

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique.

IV 4.2. Énoncés du deuxième principe

La thermodynamique classique cherche à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais elle postule simplement l'irréversibilité de ces transformations observées expérimentalement.

Bilan énergétique

Une machine prélève de la chaleur Q d'une source froide à température $T_2 < T_1$ et la transfère entièrement vers une source chaude à température T_1 .

Comme $T_2 < T_1$, ce transfert de chaleur est impossible selon Clausius et ce cycle est donc irréversible en pratique.

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} > 0$$
$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T_2} + \int_B^A \frac{dQ}{T_1} = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} - \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$
$$\sum \frac{dQ}{T} > 0$$

Puisque le transfert d'une quantité de chaleur d'une source froide vers une autre source chaude est impossible selon Clausius, on en déduit que pour un cycle réel d'une machine,

il faut donc : $\sum \frac{dQ}{T} \leq 0$

On peut donc en déduire que pour un cycle réversible

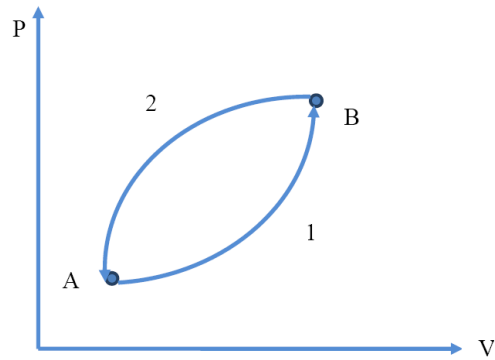
$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

Et pour un cycle irréversible: $\sum \frac{dQ}{T} < 0$

Concept d'entropie

Considérons un système fermé passant d'un état initial (A) à un état final (B) en échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur à température T .

Dans le cas d'une transformation réversible.



Cycle d'une transformation réversible

Cycle d'une transformation réversible

Le bilan énergétique des deux transformations

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}}$$

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

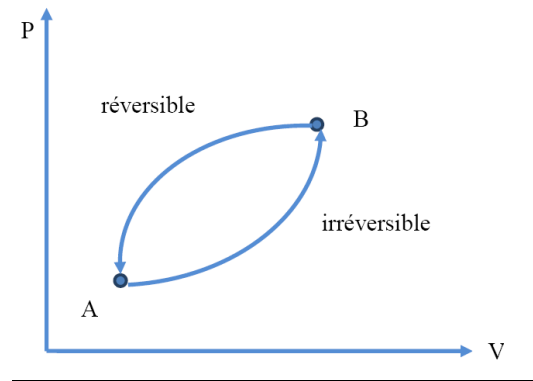
Cette grandeur dépend uniquement de l'état initial et de l'état final, elle ne dépend pas du chemin suivi.

Donc: $S = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$

Avec la variation de l'entropie : $S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$

Dans le cas d'une transformation irréversible:

Considérant un cycle irréversible formé par une transformation irréversible de l'état initial (A) à l'état final (B) et une transformation réversible de (B) à (A).



Cycle d'une transformation irréversible

Le bilan énergétique des deux transformations.

$$\sum \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \quad ; \quad \frac{dQ_{irr}}{T} < dS$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S > \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T}}$$

Cette inégalité conduit à un terme $\Delta S'$; l'entropie échangée avec le milieu extérieur.

$$\Delta S(\text{sys}) = \Delta S(\text{créé}) + \Delta S(\text{ext})$$

$$\Delta S(\text{sys}) = \Delta S(\text{créé}) + \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T}$$

$\Delta S(\text{créé}) = \text{le terme de source ou à l'irréversibilité}$

Pour déterminer la valeur de $\Delta S(\text{sys})$ lors d'une transformation irréversible on imagine que le système se transforme de manière réversible en le ramenant du même état initial voire final (S et une fonction d'état). ΔS ne dépend pas du chemin et de la manière dont s'opère la transformation ; la valeur de dépend des états initial et final.

$$\boxed{\Delta S_{\text{sys}} = \int \frac{dQ_{rév}}{T} = \Delta S_i + \int \frac{dQ_{irr}}{T}}$$

Remarques :

- 1) S est une grandeur extensive, elle est exprimée en $J.K^{-1}$.
- 2) T est la température d'échange, elle est égale à la température du système uniquement pour les transformations réversibles.
- 3) Pour une transformation **adiabatique** $\Delta S=0$.
- 4) Pour une transformation **isotherme** ΔS est donnée quelque-soit la transformation (réversible ou irréversible) par la relation:

Signification physique de l'entropie

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation).

L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du désordre à l'échelle moléculaire.

L'entropie = désordre

La variation d'entropie, au cours d'une transformation, caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation :

Si $\Delta S > 0 \rightarrow$ augmentation du désordre à l'échelle microscopique.

Si $\Delta S < 0 \rightarrow$ ordre augmente à l'échelle microscopique

Le 2ème principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme que : qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

➤ $\Delta S_{tot} = 0$ ($\Delta S_{syst} = -\Delta S_{ext}$) pour une transformation réversible.

➤ $\Delta S_{tot} > 0$ ($\Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$) pour une transformation irréversible.

Donc :

- ⌘ Si l'entropie totale augmente, la transformation est irréversible
- ⌘ Si l'entropie totale reste constante, la transformation est réversible.
- ⌘ Si l'entropie diminue, la transformation est impossible.

IV 5.3. Calcul des variations d'entropie.

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

Soit un système fermé qui se transforme d'une manière réversible isobare où la température varie d'un état (01) vers un état (02).

IV. 4. 3. a. Transformation réversible isotherme

L'entropie d'un système à température constante s'écrit ;

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

On sait que $T = \text{constante}$, $\Delta U = 0$; donc : $\Delta T = 0$, d'où $Q = -W$

$$W = - \int_1^2 P dV = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2}$$

On trouve alors :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

IV. 4. 3. b. Transformation réversible isobare :

L'entropie d'un système à pression constante :

$$dQ_{rev} = dQ_p = n c_p dT$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 n C_p \frac{dT}{T}$$

Si c_p est constante on aura $\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

IV. 5. 3. c. Transformation réversible isochore

L'entropie d'un système à volume constant :

$$dQ_{rev} = dQ_v = n c_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = \int_1^2 n C_v \frac{dT}{T}$$

Si c_v est constante on aura $\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

IV. 4. 3. d. Transformation réversible adiabatique

L'entropie d'un système qui évolue de manière adiabatique

$$dQ_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_v}{T} = 0$$

IV. 4. 3. e. Au cours d'un changement d'état

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière : vaporisation, fusion, sublimation ; est donnée par la relation suivante :

$$Q_{rev} = \Delta H \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Dans le cas de vaporisation : $\Delta S_{vap} = n \text{ (ou } m) \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$

Dans le cas de fusion : $\Delta S_{fus} = n \text{ (ou } m) \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$

Dans le cas de sublimation : $\Delta S_{sub} = n \text{ (ou } m) \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}}$

IV. 5. Expression de l'entropie pour les gaz parfaits

a) Expression en fonction de T et V :

On a démontré que : $dU = TdS - PdV$

On sait que : $dU = nC_V dT$ et $PV = nRT$

D'où on peut tirer : $dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{TV} dV$

$$\boxed{dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}}$$

b) Expression en fonction de T et P :

On sait que : $dH = TdS + VdP$

D'où : $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$

Mais : $dH = nC_P dT$, où $\boxed{dS = nC_P \frac{dT}{T} + nR \frac{dP}{P}}$

c) Expression en fonction de V et P :

La loi des gaz parfaits : $PV = nRT \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$

Mais on sait que : $dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

Donc on remplace :

$$dS = nC_V [(dP/P) + dV/V] + nR(dV/V)$$

et $C_p - C_v = R$ donc $R = C_p - C_v$

$$dS = nC_V [(dP/P) + dV/V] + n(C_p - C_v)(dV/V)$$

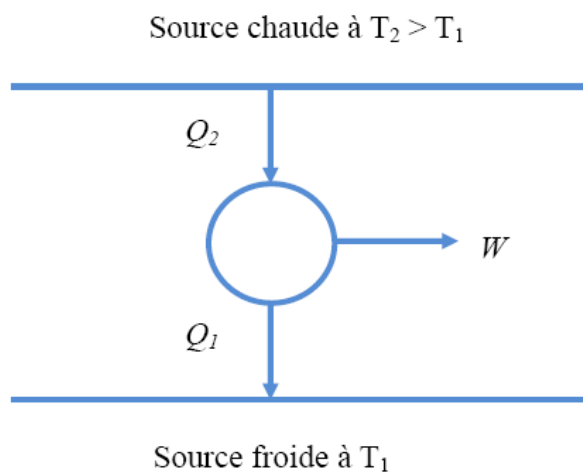
$$dS = nC_V [(dP/P) + dV/V] + n(C_p - C_v)(dV/V)$$

$$dS = nC_V(dP/P) + nC_V(dV/V) + n(C_p - C_v)(dV/V)$$

Et on trouve : $dS = nC_V \cdot \frac{dP}{P} + nC_P \frac{dV}{V}$

IV. 6. Machines Thermodynamiques :

Le travail peut facilement être converti en d'autres formes d'énergie, mais la conversion d'autres formes d'énergie en travail n'est pas si facile. Mais la conversion de la chaleur au travail nécessite l'utilisation de certains appareils spéciaux. Ces dispositifs sont appelés machines thermiques.



Principe de fonctionnement d'une machine thermodynamique

IV. 6. 1. Définition

C'est un dispositif capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique et inversement et subissant une transformation cyclique.

Exemples de machine thermodynamiques :

* Machines à vapeur.

* Moteurs à combustion à essence ou à diesel.

* Centrales thermiques ou nucléaires de production d'électricité

Si on fait un bilan énergétique sur cette machine (T.D) ; on peut écrire :

Selon le 1er principe de la thermodynamique: $Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2ème principe de la thermodynamique :

Notion du rendement :
$$\eta = \frac{W_{fourni}}{Q_{prélevée}} = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

On trouve alors :

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Le rendement est toujours inférieur à l'unité, puisque la quantité de chaleur prélevée de la source chaude n'est jamais transformée intégralement en travail (énoncé de Kelvin).

IV. 7. Cycles thermodynamiques :

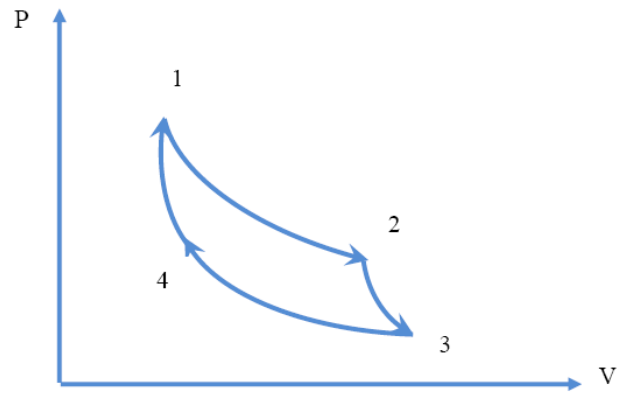
Les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations successives formant ainsi un cycle. Le processus de transformations n'est pas réversible, alors on transforme ces processus irréversibles par des transformations réversibles afin de faciliter les calculs, d'où on obtient des machines idéales.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques : nous citons celui de Carnot qui donne le meilleur rendement

Cycle de Carnot (moteur idéal)

On appelle cycle de Carnot un cycle ditherme réversible composé de :

- 1→2: Détente isotherme (avec apport de chaleur).
- 2→3: Détente adiabatique.
- 3→4: compression isotherme (avec refroidissement).
- 4→1: Compression adiabatique.



Cycle théorique de moteur de Carnot

Le rendement du cycle de Carnot pour une machine thermodynamique est :

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Avec :

Q_1 est la quantité de chaleur perdue à la source froide de température T_r ; donc $Q_1 = Q_f$

Q_2 est la quantité de chaleur prélevée de la source chaude de température T_c ; donc $Q_2 = Q_c$

$$\text{Donc : } \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

IV.8. Enoncé du 3ème principe

Le 3ème principe de la thermodynamique annonce que :

Au zéro absolue (0K) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle

$$S_{0K} = 0$$

Ce principe également appelé « hypothèse de Nernst » affirme qu'au 0 K, il règne un ordre parfait c à d : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

IV. 9. La notion d'entropie créée

En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global sur le système et son échange avec le milieu extérieur positif, autrement dit d'une création d'entropie.

L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux entropies (du système et l'échangé avec le milieu extérieur).

$$\Delta S_{Créée} = \Delta S_{Sys} - \Delta S_{éch}$$

Avec :

$\Delta S_{\text{créé}}$: La variation d'entropie créée.

ΔS_{sys} : La variation d'entropie du système.

$\Delta S_{\text{éch}}$: La variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur

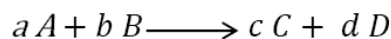
Or
$$\Delta S_{\text{sys}} = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{éch}} = \int \frac{dQ_{\text{éch}}}{T_{\text{éch}}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{éch}}}$$

Avec : $T_{\text{éch}}$: Température du milieu extérieur échangé avec le système, est généralement elle est constante.

IV. 10. L'entropie d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique s'effectuant à dans les conditions standards ($P=1 \text{ atm}$ et $T=298\text{K}$)



La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique :

$$\Delta S_R = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = cS_{(C)} + dS_{(D)} - aS_{(A)} - bS_{(B)}$$

D'où on obtient :

$$\Delta S_{R(298)}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 (\text{Produits}) - \sum \Delta S_{298}^0 (\text{Réactifs})$$

IV. 11. Variation de avec la température

Soit une réaction chimique s'effectuant à dans les conditions standards ($P=1 \text{ atm}$ et $T=298\text{K}$)



En connaissant de cette réaction; on peut déterminer à partir de la relation suivante de Kirchhoff :

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

Avec : $\Delta n C_P = \sum n C_P (\text{produits}) - \sum n C_P (\text{réactifs})$

$$\Delta S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta n C_V \frac{dT}{T}$$

Si la réaction s'effectue à volume constant :

Avec : $\Delta nC_V = \sum nC_V(\text{produits}) - \sum nC_V(\text{réactifs})$

IV. 12. L'enthalpie libre d'une réaction chimique

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

$$dG = dH - TdS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La relation suivante représente la fonction d'état dite de **GIBBS** appelée enthalpie libre.

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

ΔH_T^0 et ΔS_T^0 sont calculés en utilisant la loi de Kirchhoff :

L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle ; $\Delta G = 0$

Si la réaction est spontanée, $\Delta G < 0$.

Si la réaction est équilibrée, $\Delta G = 0$.

Références bibliographiques

[1] F. Addoun , Thermodynamique Chimique , Ed. Office des Publications Universitaires, 06-2010.

[2] N. Boulekras, Thermodynamique, Ed. Office des Publications Universitaires, 09-2013.

[3] Site : https://nte.mines-albi.fr/ThermoBase/co/uc_NotionSysteme.html

[4] Site : <http://www.lyc-diderot.ac-aix-marseille.fr/elevés/cours/bts-tp-bat/calorimetrie.htm>.

[5] Site : http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Nice_2014/co/chap3_u.html