

## Tables des matières

### CHAPITRE I : Notions fondamentales de la thermodynamique

I. 1. Introduction générale.....	01
I.1.1. Notion de la température.....	02
I.1.2. Notion de la pression.....	03
I.1.3. Echange d'énergie.....	05
I.1.4. Unités.....	05
I.2. Systèmes thermodynamiques et états d'équilibre.....	06
I.2.1. Définition du système.....	06
I.2.3. Evolution ou transformation du système.....	07
I.2.4. Equations d'état du système.....	08
I.2.5. Représentations graphiques des évolutions du système.....	10
I.2.6. Fonctions d'état.....	11
I.2.7. Principe zéro.....	12

### CHAPITRE II : Echanges d'énergie : travail, chaleur, énergie interne

II.1. Introduction.....	13
II.2. L'énergie interne (U).....	13
II.2.1. Propriétés de l'énergie interne.....	13
II.3. La chaleur (Q) .....	14
II.3.1. Chaleur sensible.....	14
II.3.2. Chaleur latente.....	15
II.3.3. Calorimétrie.....	16
II.4. Le travail (W).....	19
II.5. Convention du signe d'énergie.....	21
II.6. Le 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique.....	22
II.6.1. Enoncé du 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique.....	22
II.7. L'enthalpie H.....	23
II. 8. Capacité calorifique.....	24
II.9. Les transformations réversibles.....	26
II.9.1. Transformation isochore (à volume constant).....	26
II.9.2. Transformation isobare (à pression constante).....	27
II.9.3. Transformation isotherme (à température constante).....	29
II.9.4. Transformation adiabatique (chaleur Q constante).....	30

## **CHAPITRE III : Thermochimie : Application du 1<sup>er</sup> principe à la chimie**

III. 1. Etat standard et chaleur de réaction.....	36
III. 2. Relation entre l'enthalpie et l'énergie interne d'une réaction chimique.....	38
III.3. Enthalpie standard de réaction.....	39
III.4. Loi de HESS.....	40
III.5. Loi de KIRCHOFF.....	43
III.6. Energie de la liaison covalente.....	45

## **CHAPITRE IV : 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique**

IV.1. Introduction.....	47
IV.2. Nécessité d'un deuxième principe.....	47
IV.3. Enoncés du second principe.....	48
IV.3.1. Enoncé de CLAUSIUS.....	48
IV.3.2. Enoncé de KELVIN.....	48
IV.3.3. Enoncé mathématique.....	49
IV.4. Notion d'entropie.....	51
IV.5. Calcul de la variation d'entropie.....	53
IV.5.1. Transformation isotherme réversible.....	53
IV.5.2. Transformation isobare réversible.....	53
IV.5.3. Transformation isochore réversible.....	54
IV.5.4. Transformation adiabatique.....	54
IV.5.5. Au cours d'un changement d'état.....	54
IV.6. Nouvelles expressions de l'entropie.....	55
IV.7. La notion d'entropie créée.....	57
IV.8. La variation d'entropie lors d'une réaction chimique.....	60
IV. 9. L'enthalpie libre d'une réaction chimique.....	60
IV.10. Les machines thermiques.....	62
IV.10.1. Machines thermodynamiques (T.D).....	62
IV.10.2. Machines dynamo-thermiques (D.T).....	63
IV.11. Cycles thermodynamiques.....	64
IV.11.1. Cycle de Carnot.....	65
IV.11.2. Cycle de Beau Rochas (OTTO).....	66
IV.11.3. Cycle de Diesel.....	66
IV.11.4. Cycle de Rankine.....	67
IV.11.5. Cycle de Stirling.....	68
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>71</b>

# CHAPITRE I : Notions fondamentales de la thermodynamique

## I. 1. Introduction générale

La thermodynamique est une science qui naît à la fin du **17<sup>ème</sup> siècle**. L'essentiel à l'époque était de construire des machines indispensables à l'industrie naissante.

On rapporte que **Denis PAPIN** (Physicien français, **1647-1714**) a eu l'idée de construire une machine utilisant de la vapeur d'eau en regardant l'eau bouillir dans un récipient. En voyant la vapeur soulevant le couvercle, il a constaté qu'elle pourrait donc aussi repousser un piston et ainsi fournir du travail.

La motivation initiale était donc de répondre à un besoin industriel essentiel à l'époque : trouver les conditions optimales pour *transformer* la *chaleur* en *travail*. On trouve dans cette phrase les trois (03) mots fondateurs de la thermodynamique. Ce nom (thermodynamique) vient du grec signifiant respectivement *chaleur* et *force*. On peut décrire la thermodynamique de deux (02) manières ou selon deux (02) aspects différents :

- a. L'aspect macroscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière de la manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $m$ , ...).
- b. L'aspect microscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes ( $P_i$ ,  $V_i$ ,  $E_i$ , ...)

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux aspects, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou statique.

### a. Thermodynamique classique

Elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations).

## b. Thermodynamique statique

Elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques (P, T) et des notions de chaleurs, de travail et de l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire. Ainsi on distingue les notions de température, de pression et de chaleur.

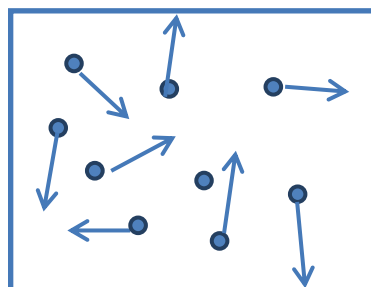
### I. 1. 1. Notion de température

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse  $V_i$  des molécules et donc leur énergie cinétique  $E_i$  augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand.

A la température 0 K (**Zéro absolu à  $-273^\circ\text{C}$** ), les atomes et les molécules qui constituent la matière sont figées.

#### Exemple :

Un gaz contenu dans une enceinte. A l'échelle microscopique, les molécules du gaz se déplacent dans l'enceinte de façon totalement aléatoire avec des vitesses  $V_i$ .



Gaz dans une enceinte

Donc la température est définie par la relation suivante:

$$\frac{1}{2} M V^2 = \frac{3}{2} k T$$

Où :

$M$  est la masse des particules.

$V$  est la vitesse des particules qui constituent la matière.

$k$  est une constante.

$T$  est la température de la matière.

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius qui précède toute autre échelle.

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

Cette relation définit l'échelle de température absolue (K) en kelvin en fonction du Celsius.

La température est mesurée au moyen d'un thermomètre selon une échelle prédéfinie.

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

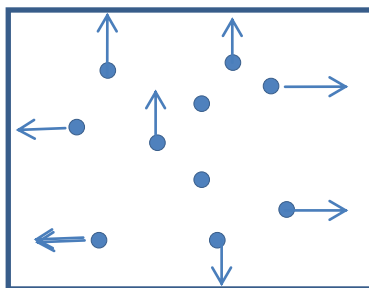
- Les thermomètres à mercure.
- Les résistances de platine utilisables entre de 200 à 630°C.
- Les thermocouples basés sur l'effet SEEBECK de 600 à 1300°C.
- Les résistances à semi-conducteurs en Germanium (Ge) pour  $T < 77 \text{ K}$

### I. 1. 2. Notion de la pression

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient.

Exemple :

Dans l'enceinte, il y a N molécules de gaz en agitation permanente.



Pression dans une enceinte

Soit  $n' = N/V$  : le nombre de molécules de gaz dans l'enceinte par unité de volume.

Donc, on définit la pression par la relation suivante:

$$P = \frac{1}{3} \cdot n' \cdot M \cdot V^2$$

Où :

$P$  est la pression du gaz au sein de l'enceinte.

$M$  est la masse des molécules de gaz.

$V$  est la vitesse des molécules de gaz.

On distingue entre pression absolue et relative et entre pression totale et partielle

$$P_{abs} = P_{rel} + P_{atm}$$

Où :

$P_{abs}$  : Pression absolue.

$P_{rel}$  : Pression relative.

$P_{atm}$  : Pression atmosphérique.

$$P_i = X_i P_T$$

Où :

$P_i$  : Pression partielle.

$X_i$  : Fraction molaire.

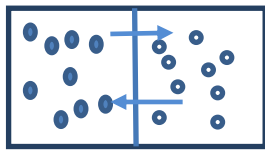
$P_T$  : Pression totale.

Donc :

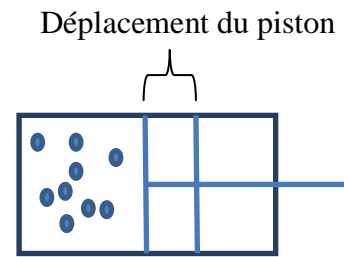
$$P_T = \sum_{i=1}^n X_i P_i$$

### I. 1. 3. Echange d'énergie

Les échanges de l'énergie de la matière se présentent sous deux formes possibles; la chaleur (Q) ou le travail (W). Ces deux formes sont interprétées à l'échelle microscopique comme une manifestation de l'agitation des molécules et des atomes sous forme désordonnée (chaleur Q), ou ordonnée (travail W).



Transfert de chaleur (Q)



Transfert de travail (W) par déplacement du piston

### I. 1. 4. Unités

La majorité des unités en Système international [S. I] utilisés dans ce cours sont les suivants :

- Temps : en secondes [s]
- Température : en degré Kelvin [K]
- Pression : en Pascal [Pa] ou  $[N/m^2]$   
 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$  ;  $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr} = 76 \text{ cmHg}$   
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ Torr}$
- Energie: en Joule [J] et  
 $1 \text{ calorie} = 4,184 \text{ Joules}$
- Puissance : en Watt [W] et  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$

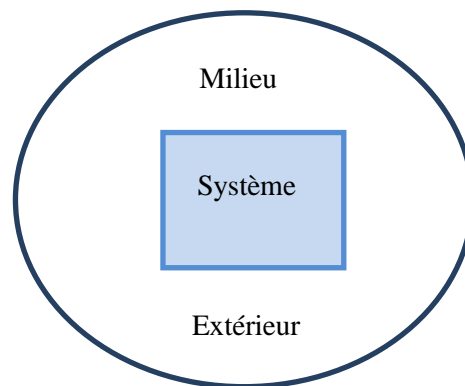
## I. 2. Systèmes thermodynamiques et états d'équilibre

### I. 2. 1. Définition du système

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut à la fois :

- Définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur.
- Déterminer l'état du système défini par ses variables.

Le système est défini comme une partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur. Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.



Délimitation du système

Il existe différents types de systèmes thermodynamiques qui sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Isolé	Non	Non	Calorimètre
Fermé	Non	Oui	Piles électriques
Ouvert	Oui	Oui	Être vivant



### I. 2. 2. Etat du système

L'état du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques ( $m$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $V$ ,...etc) dites aussi **variables d'état**. A un système donné, il est aussi associé tout un ensemble d'états possibles.

On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamiquement si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes.

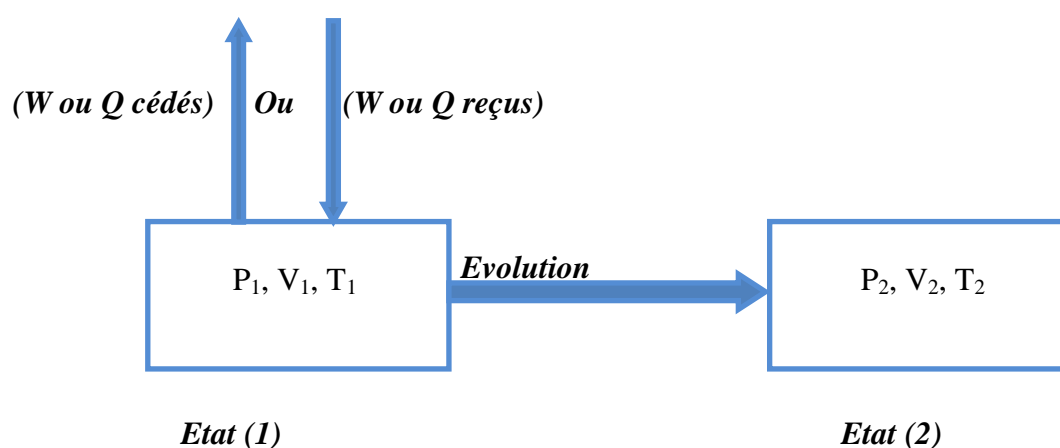
On distingue alors selon le cas entre :

- Variables ou grandeurs **thermiques** ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) ou **calorifiques** ( $U$ ,  $H$ ,  $W$ ,  $Q$ ,  $S$ ).
- Variables **extensives**, c'est-à dire proportionnelles à la quantité de matière telle que ( $m$ ,  $V$ ,  $U$ ,...etc) ou variables **intensives**, c'est-à dire indépendantes de la masse telle que ( $P$ ,  $T$ , concentration,...etc).

On définit souvent des grandeurs **massiques**, c'est-à dire rapportées à l'unité de masse du système telle que : le volume massique.

### I. 2. 3. Evolution ou transformation du système

Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont **modifiées**. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**).

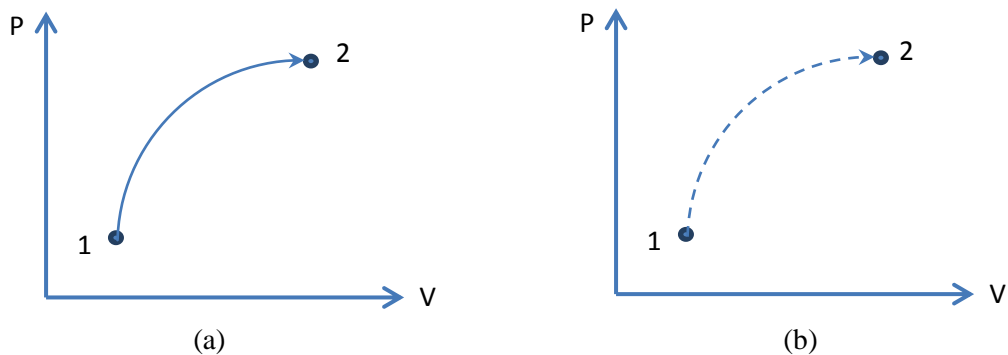


Transformation du système par échange d'énergie ( $Q$  ou  $W$ ) avec le milieu extérieur

Au cours d'une transformation, **les variables d'état** du système **varient** pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule en général **hors équilibre**. On distingue alors entre :

- 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.

**La réversibilité** d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.



Transformations: (a) irréversible et (b) réversible

#### I. 2. 4. Equations d'état du système

Les variables d'état ne sont **pas toutes indépendantes**, mais liées entre elles par des équations dites **équations d'état** du type :  $f(P, V, T) = 0$

Exemple :

L'équation qui décrit le comportement d'un gaz considéré comme parfait :

$$P V = n R T$$

Où :

P : Pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

R : constante des gaz parfaits

T : température du gaz

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables;

$$\text{D'où :} \quad P = f(V, T) \quad \text{ou} \quad V = f(P, T) \quad \text{ou} \quad T = f(P, V)$$

### **Application :**

Sachant qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 l dans les conditions normales (T = 0 °C et P = 1 atm), calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R :

- 1) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (l).
- 2) Lorsque la pression est mesurée en (cm Hg) et le volume en (l).
- 3) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (cm<sup>3</sup>).
- 4) Lorsque la pression est mesurée en (dyne/ cm<sup>2</sup>) et le volume en (cm<sup>3</sup>).
- 5) En système international.

### **Solution :**

- 1) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (l) :

$$P V = n R T ; (n = 1)$$

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22,4}{273} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mole}$$

- 2) La pression est mesurée en (cm Hg) et le volume en (l) :

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 76 \text{ cm Hg}.$$

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{76 \times 22,4}{273} = 62,3 \text{ l} \cdot \text{cm Hg/K} \cdot \text{mole}$$

- 3) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (cm<sup>3</sup>) :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{10^3 \times 22,4}{273} = 82 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{K} \cdot \text{mole}$$

4) La pression est mesurée en (dyne/ cm<sup>2</sup>) et le volume en (cm<sup>3</sup>) :

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^6 \times 22,4 \cdot 10^3}{273} = 8,314 \times 10^7 \text{ dyne.cm/K.mole}$$

5) En système international :

$$1 \text{ dyne.cm} = \text{erg}$$

$$R = 8,314 \times 10^7 \text{ erg/K.mole}$$

$$1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ erg}$$

$$R = 8,314 \text{ J/moleK}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J donc;}$$

$$R = 8,14/4,18 = 1,92 \approx 2 \text{ cal/mole.K}$$

## I. 2. 5. Représentations graphiques des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants : diagramme de Clapeyron (P,V) ou d'Amagat (PV, P), les diagrammes isentropiques (T, S), le diagramme (H,S) et de Mollier (P, H).

Dans la figure ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé Clapeyron et la diagramme d'Amagat.

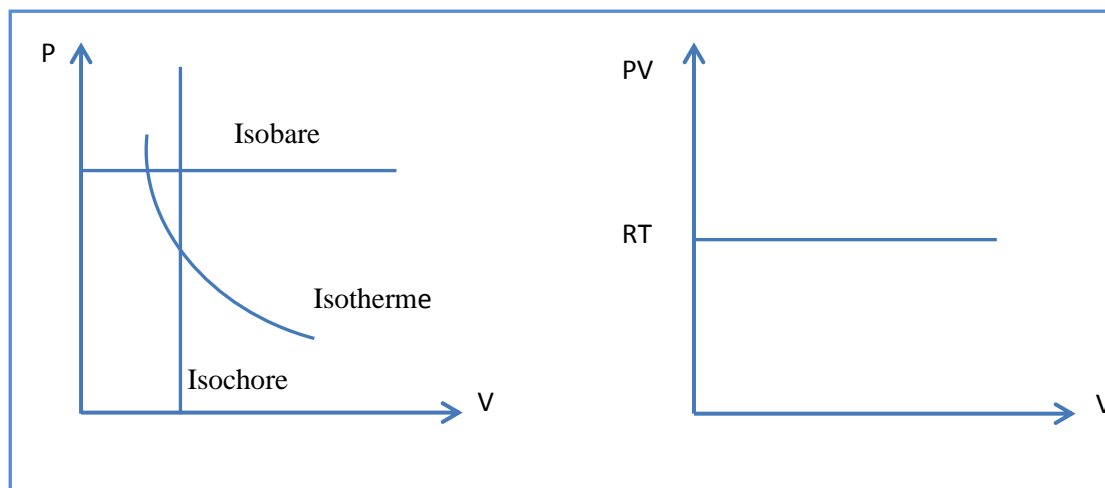


Diagramme de Clapeyron

Diagramme d'Amagat

On distingue différentes types de transformations ou évolutions suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Ces évolutions sont facilement représentées dans ces diagrammes par des droites verticales ou horizontales, à savoir :

- Une transformation isochore ( $V = \text{constante}$ )
- Une transformation isobare ( $P = \text{constante}$ )
- Une transformation isotherme ( $T = \text{constante}$ )
- Une transformation isentropique (adiabatique) ( $S = \text{constante}$ ) ou ( $Q = \text{constante}$ )

### I. 2. 6. Fonctions d'état

Le système peut réaliser des transformations entre l'état thermodynamique d'équilibre initial (1) et l'état final (2) de plusieurs façons différentes, c'est-à-dire en empruntant des chemins différents.

En général, la variation  $\Delta X$  d'une grandeur  $X$  dépend du chemin suivi pour aller de l'état initial (1) à l'état final (2), mais en thermodynamique, il existe des fonctions  $f$  liées aux variables d'état dont les variations  $\Delta f$  au cours d'une transformation sont indépendantes du chemin suivi. Ces grandeurs ou fonctions sont dites **fonctions d'état**. Elles sont caractérisées par :

- Leur indépendance du chemin suivi par la transformation.
- $df$  est une différentielle totale exacte

Alors, on peut écrire:  $\Delta f = f_2 - f_1$

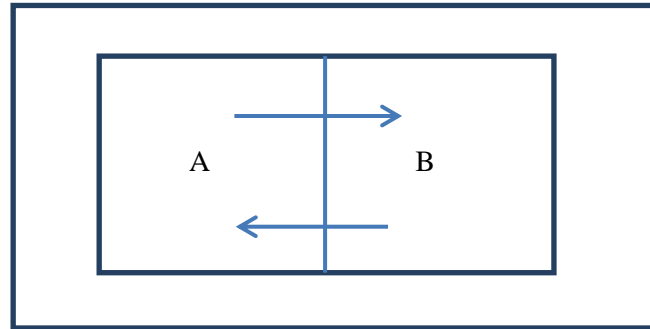
Et ceci quel que soit le chemin suivi par l'évolution.

#### Exemple :

L'énergie interne ( $U$ ), l'enthalpie ( $H$ ) et l'entropie ( $S$ ) sont des fonctions d'état c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du chemin suivi; mais le travail ( $W$ ) et la chaleur ( $Q$ ) ne sont pas des fonctions d'état, donc ils dépendent du chemin suivi.

### I. 2. 7. Principe zéro (équilibre thermique)

Soit deux systèmes **A** et **B** séparés par une paroi diathermique. L'ensemble **A+B** étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes: on dit qu'ils sont en *équilibre thermique*.

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé *température*. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit :

**« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux ».**

## CHAPITRE II : Echanges d'énergie : travail, chaleur, énergie interne

### II. 1. Introduction

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état thermodynamique change par gain ou par perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

Chaque système a un certain **contenu en énergie** sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

### II. 2. Energie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules,...etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique  $E_{ci}$  pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielles  $E_{pi}$  pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques  $E_{ci}$  et potentielles  $E_{pi}$ , de toutes les particules formant le système.

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

#### II. 2. 1. Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

### II. 3. La Chaleur (Q)

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [kcal].
- Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

On peut définir deux types de chaleurs distinctes:

#### II. 3. 1. Chaleur sensible

Elle est liée à une variation de température ( $\Delta T$ ) du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température ( $\Delta T$ ).

- Pour une transformation infinitésimale:

$$dQ = m C dT \quad \text{ou} \quad dQ = n C dT$$

Où :

m : La masse de la matière du système.

n : Le nombre de moles du système.

C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en [J. Kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>] ou [J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>]. Elle peut être à pression constante (Cp) ou à volume constant (Cv)



- Pour une transformation finie :

La chaleur  $Q$  échangée lors d'une transformation finie entre l'état **(1)** et l'état **(2)** est :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m C dT = m C \int_1^2 dT = m C (T_2 - T_1) = m C \Delta T$$

Si on considère que la capacité calorifique du système est indépendante de la température. Dans le cas contraire,  $C = f(T)$  on aura :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m C dT = m \int_1^2 C dT$$

On remplace la formule de la capacité puis on fait l'intégrale complète.

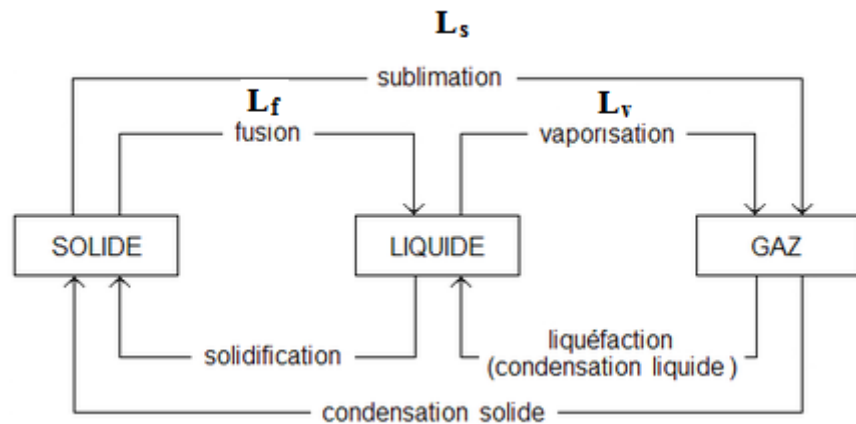
### II. 3. 2. Chaleur latente

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$$Q = m.L \quad \text{ou} \quad Q = n.L$$

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques ( $L_s$ ,  $L_v$  et  $L_f$ ).

Où  $L_s$ ,  $L_v$  ou  $L_f$  : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.



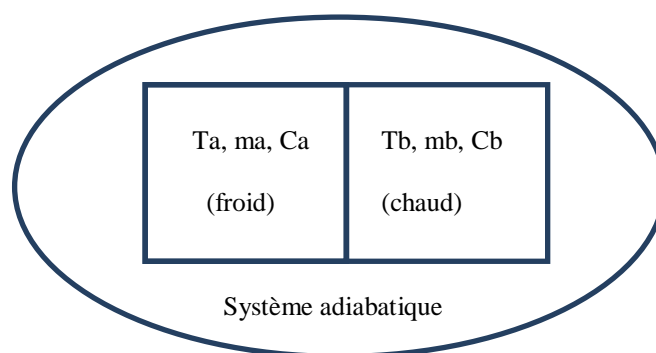
Différents types de transformations d'états physiques de matière

### II. 3. 3. Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Le principe qui régit la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur: quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ( $Q_1 > 0$ ) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ( $Q_2 < 0$ ). Principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état **1** à un état **2** est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état **2** à l'état **1**.

Par contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur: à l'équilibre thermique, les deux corps sont alors à la même température  $T_m = T_{eq}$  (température d'équilibre du mélange). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes.

*Exemple :* Si le système est adiabatiquement isolé du milieu extérieur on aura :



Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur:  $\Sigma Q = 0$

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_a C_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b C_b \int_{T_b}^{T_m} dT = 0$$

$$\Rightarrow m_a C_a (T_m - T_a) + m_b C_b (T_m - T_b) = 0$$

$$\Rightarrow T_m = T_{eq} = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

Exemple 1: On mélange de l'eau à 20°C et de l'eau avec la même quantité à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b} = \frac{m C (T_a + T_b)}{2 m C}$$

$$T_m = \frac{T_a + T_b}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40^\circ \text{C}$$

Exemple 2: On mélange 20 g d'eau à 20°C et 40 g d'eau à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{(m_a T_a + m_b T_b)}{(m_a + m_b) C} = \frac{m_a T_a + m_b T_b}{m_a + m_b}$$

$$T_m = \frac{20 \cdot 20 + 40 \cdot 60}{20 + 40} = 44,66^\circ \text{C}$$

**Application :**

Nous possédons une masse  $M_{\text{ess}} = 260\text{g}$  d'essence que l'on brûle pour échauffer une masse  $M = 4\text{ kg}$  de glace initialement prise à  $-20^\circ\text{C}$  sous une pression atmosphérique.

Quelle est la température finale de la vapeur obtenue ?

**Données :**

Chaleur latente de fusion de glace :  $L_f = 352\text{ kJ/kg}$ .

Chaleur latente de vaporisation de l'eau :  $L_v = 2256\text{ kJ/kg}$ .

Capacité calorifique massique de la glace :  $C_g = 2.10^3\text{ J/kg.K}$ .

Capacité calorifique massique de l'eau :  $C_l = 2.10^3\text{ J/kg.K}$ .

Capacité calorifique massique de la vapeur d'eau :  $C_v = 2020\text{ J/kg.K}$ .

Capacité calorifique massique de l'essence :  $L_{\text{ess}} = 48.10^3\text{ J/kg.K}$ .

**Solution :**

$$\Sigma Q = 0$$

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$\Rightarrow Q_1$  (quantité de chaleur apportée par l'essence) =  $Q_2$  (quantité de chaleur nécessaire pour évaporer la glace)

$$Q_1 = M_{\text{ess}} \times L_{\text{ess}} = (260 \cdot 10^3 \times 48 \cdot 10^6) \text{ J}$$

$$Q_2 = m_g C_g (0 - (-20)) + m_g L_f + m_g L_l (100 - 0) + m_g L_v + m_g C_v (T - 100)$$

$$m_g C_v (T - 100) = M_{\text{ess}} \times L_{\text{ess}} - m_g C_g (0 - (-20)) - m_g L_f - m_g L_l (100 - 0) - m_g L_v$$

$$T = \frac{M_{\text{ess}} \times L_{\text{ess}} - m_g C_g (0 - (-20)) - m_g L_f - m_g L_l (100 - 0) - m_g L_v}{m_g C_v} + 100$$

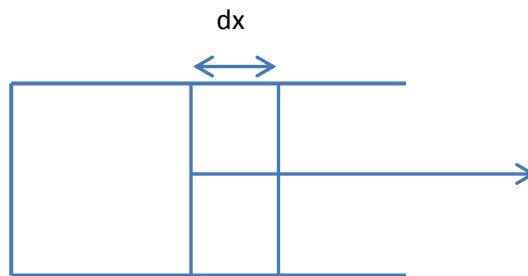
$T = 127^\circ\text{C}$

## II. 4. Le travail (W)

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système *déformable* (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :



Un travail résultant d'un déplacement de piston

On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :

$$P = F/S ;$$

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement ( $dx$ ):

$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot S \cdot \frac{dV}{S} = P \cdot dV ;$$

$$dW = P \cdot dV \text{ en [N.m] ou [J]}$$

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$dW = -P \cdot dV$$

**Remarque :**

- Le signe (-) est imposé par la convention de signe d'énergie.
- Si le piston se déplace vers la droite ( $dV > 0$ ) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail  $< 0$  (négatif). Si le piston se déplace vers la gauche ( $dV < 0$ ) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail  $> 0$  (positif).

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final (2); la variation du travail est :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

On distingue plusieurs types de transformation, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces évolutions :

**a) Pour une transformation isobare ( $P = \text{cste}$ )**

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

**b) Pour une transformation isotherme ( $T = \text{cste}$ )**

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV ;$$

$P \neq \text{constante}$  ; Gaz parfait :  $PV = n R T$

$$\Rightarrow P = \frac{n R T}{V}$$

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

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

On a:  $P_1 V_1 = n R T_1$

$$P_2 V_2 = n R T_2$$

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

Donc :

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

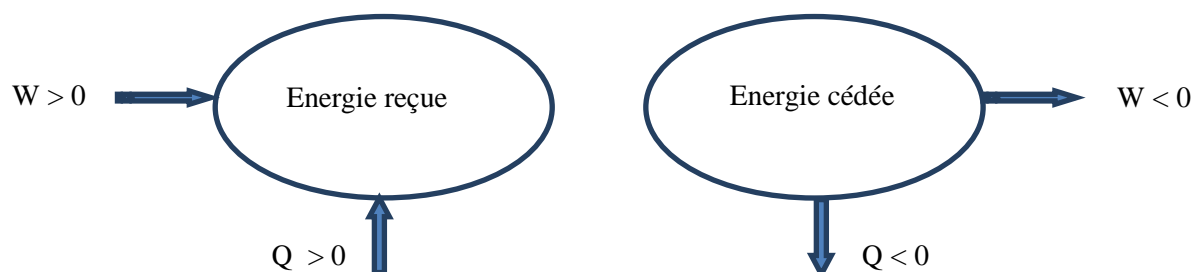
### c) Pour une transformation isochore ( $V = \text{cste}$ )

Pas de variation de volume, donc  $dV = 0$

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

## II. 5. Convention du signe d'énergie

- Les énergies ( $W$ ,  $Q$ ) **reçues** par le système sont  $> 0$  (positives) et affectées de signe (+).
- Les énergies ( $W$ ,  $Q$ ) **cédées** par le système sont  $< 0$  (négatives) et affectées de signe (-).



## II. 6. Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de *conservation d'énergie* stipule que :

- L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à-dire, ne se dégrade pas).
- L'énergie du système est *seulement transformée* d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- L'énergie d'un système *isolé* reste constante ( $\Delta U = 0$ ).
- L'énergie d'un système *non isolé* peut varier par suite d'échange d'énergie ( $Q$ ,  $W$ ) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**): on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées  $W + Q$ .
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (**1**) et l'état (**2**):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = W + Q$$

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale):

$$dU = dW + dQ$$

### II. 6. 1. Enoncé du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail ( $W$ ) et de la chaleur ( $Q$ ) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ( $\Delta U$ ) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation.
- Cette variation *ne dépend que* de l'état initial (**1**) et de l'état final (**2**).
- En d'autres termes, l'énergie interne est une *fonction d'état*, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.



Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

**« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) ».**

## II. 7. Enthalpie (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume.

L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive.

L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante:

$$H = U + PV$$

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]
- C'est aussi une **fonction d'état**, comme l'énergie interne.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale :

$$dU = dQ + dW$$

Or :

$$dU = dQ - PdV$$

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

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

Soit :

$$dH = dQ + VdP$$

## II. 8. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié.

Son unité en système international est le [J/Kg.K] si elle est massique ou bien [J/mol.K] si elle est molaire.

### a) Pour une transformation isochore ( $V = \text{cste}$ )

$$dU = dQ \quad (dV = 0, \text{ donc } dW = 0)$$

D'où :

$$\Delta U = Q = m C_v \Delta T = Q_v$$

Ce qui donne :

$$C_v = (dU/dT)_v$$

$C_v$  : Capacité calorifique à volume constant.

**b) Pour une transformation isobare (P = cste)**

$$dH = dQ \quad (dP = 0)$$

D'où :

$$\Delta H = \Delta Q = m C_p \Delta T$$

Ce qui donne :

$$C_p = (dH/dT)_p$$

$C_p$ : Capacité calorifique à pression constante.

**d) Relation entre  $C_p$  et  $C_v$  (relation de MAYER):**

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

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

Donc on aura :  $n C_p dT = n C_v dT + d(PV)$

Et :  $P V = n R T$  ;

Donc :  $n C_p dT = n C_v dT + d(n R T) = n C_v dT + n R dT$

On aura la relation de **MAYER**:

$$C_p - C_v = R$$

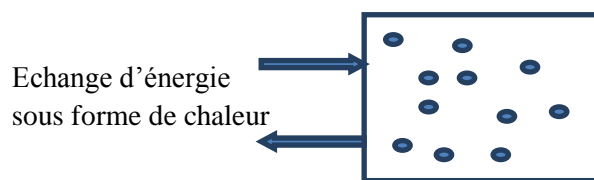
## II. 9. Les transformations réversibles

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature.

Dans les paragraphes qui suivent de ce chapitre, on va étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique). L'étude comporte la définition de l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation graphique de cette transformation dans un diagramme de Clapeyron, la définition des deux fonctions d'état (énergie interne et enthalpie) et les deux formes de l'énergie (travail et chaleur).

### II. 9. 1. Transformation isochore ( $V = \text{cste}$ )

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ( $dV = 0$ ).



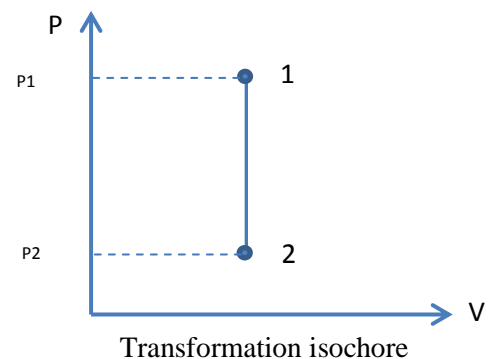
L'équation d'état d'un gaz parfait :  $P V = n R T$  ; donc :

Etat initial (1) :  $P_1 V_1 = n R T_1$

Etat final (2) :  $P_2 V_2 = n R T_2$

Puisque :  $V = \text{cste}$ , donc :  $dV = 0$  ( $V_1 = V_2$ ), on aura :

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



- Calcul du travail (W):

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

- Calcul de quantité de chaleur (Q):

$$dU = dQ + dW$$

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

Donc :

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

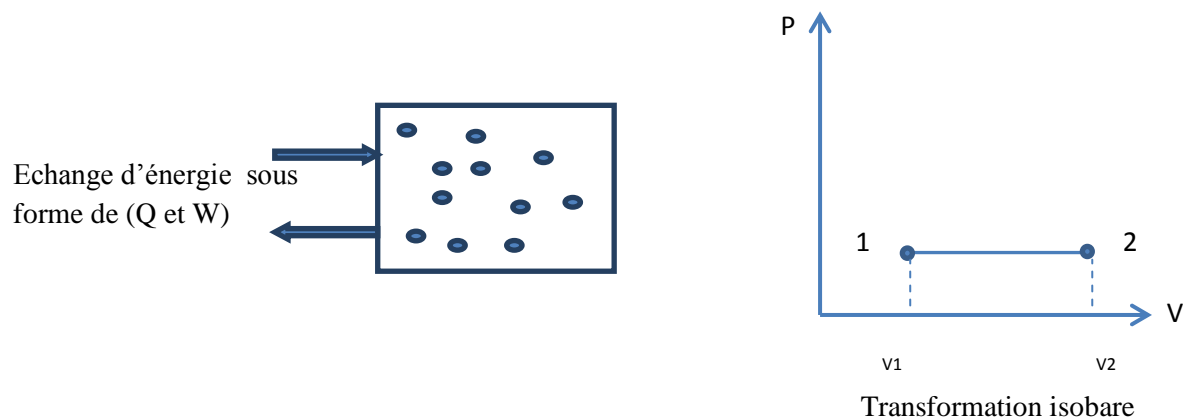
- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

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

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

## II. 9. 2. Transformation isobare (P = cste)

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante.



L'équation d'état d'un gaz parfait :  $P V = n R T$  ; donc :

Etat initial (1) :  $P_1 V_1 = n R T_1$

Etat final (2):  $P_2 V_2 = n R T_2$

Puisque :  $P = \text{cste}$  donc ;  $dP = 0$  et  $P_1 = P_2$ , on aura :

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

- Calcul du travail (W):

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

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

Ou bien :

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

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

- Calcul de quantité de chaleur (Q):

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

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

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12}$$

Donc :

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

Et :

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

### II. 9. 3. Transformation isotherme (T= cste)

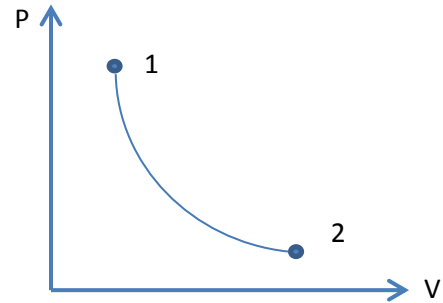
Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante.

Etat initial (1) :  $P_1 V_1 = n R T_1$

Etat final (2) :  $P_2 V_2 = n R T_2$

Avec :  $T_1 = T_2$  ; donc :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$



Transformation isotherme

Donc, l'équation d'état des isothermes est :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n = PV = \text{cste}$$

- Calcul du travail :

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

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

- Calcul de quantité de chaleur :

$T = \text{cste}$  ;  $U = f(T)$  ; donc :  $\Delta U = 0$  ; donc :

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

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = 0 \quad \text{car} \quad \Delta U = f(T) ;$$

$$\text{et} \quad \Delta H = 0 \quad \text{car} \quad \Delta H = f(T)$$

#### II. 9. 4. Transformation adiabatique réversible ( $dQ=0$ )

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

On a :

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ - PdV$$

Donc :

$$dQ = dU + PdV \quad \text{or} \quad (dU = n C_v dT)$$

Alors:

$$dQ = n C_v dT + PdV = 0$$

$$\boxed{n C_v dT = -PdV} \dots\dots\dots(1)$$

On a aussi:

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

$$dQ = dH - VdP \quad \text{or} \quad (dH = n C_p dT)$$

Donc :

$$dQ = n C_p dT - VdP = 0$$

$$\boxed{n C_p dT = VdP} \dots\dots\dots(2)$$



On peut diviser l'équation (1) sur (2) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{P}\right) \frac{n C_v dT}{n C_p dT} &= \frac{-P dV}{V dP} \left(\frac{dP}{P}\right) \\ \Rightarrow \left(\frac{C_p}{C_v}\right) \frac{C_v dP}{C_p P} &= \frac{dP}{P} \frac{-P dV}{V} \left(\frac{C_p}{C_v}\right) \\ \Rightarrow \frac{dP}{P} &= -\left(\frac{C_p}{C_v}\right) \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

On pose que :  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$   $\gamma$  est dite la constante adiabatique ;

Alors :

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} &= -\gamma \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \int_1^2 \frac{dP}{P} &= -\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} &= -\gamma \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} &= \gamma \ln \frac{V_1}{V_2} \\ \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} &= \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \end{aligned}$$

Donc :

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

Donc on aura cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de **LAPLACE** :

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = cste$$

On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de température et volume ainsi que température en fonction de pression:

$$\text{On a : } P V = n R T \Rightarrow P = \frac{n R T}{V}$$

$$\text{On a aussi : } \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}$$

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

$$\Rightarrow \frac{n R T_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{n R T_1}{V_1} V_1^\gamma$$

$$\text{Donc : } T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = cste$$

Ou bien :

$$\text{On a : } P V = n R T \Rightarrow V = \frac{n R T}{P}$$

Et :

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

$$\Rightarrow P_2 (nR)^\gamma \frac{T_2^\gamma}{P_2^\gamma} = P_1 (nR)^\gamma \frac{T_1^\gamma}{P_1^\gamma}$$

$$\Rightarrow P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$$

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

- Calcul du travail :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

On a :

$$dU = dQ + dW = dW ; (dQ = 0)$$

Donc :

$$dW = dU = n C_v dT$$

$$\Rightarrow W_{12} = \int_1^2 dU = - \int_1^2 n C_v dT = n C_v \int_1^2 dT = n C_v \Delta T$$

On a :

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \text{ et } C_p - C_v = R$$

$$\Rightarrow \gamma C_v - C_v = R$$

$$\Rightarrow C_v(\gamma - 1) = R$$

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

Donc :

$$W_{12} = - \int_1^2 n C_v dT = n C_v \int_1^2 dT = n C_v \Delta T = \frac{n R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

$$\boxed{W_{12} = \frac{n R T_2 - n R T_1}{(\gamma - 1)} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}}$$

- Calcul de la quantité de chaleur :

La transformation est adiabatique, donc pas de variation de la quantité de chaleur.

$$Q_{12} = 0$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

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

$$\Delta H = Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$

On a:  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$  ; alors  $C_p = \gamma C_v$

Donc ;

$$\Delta H = \gamma n C_v (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

### Application :

Un mélange (air-essence) subit une transformation de l'état (1) à l'état (2) suivant trois chemins différents (a, b et c) avec :

La 1<sup>ère</sup> transformation est isochore puis isobare (chemin a), la 2<sup>ème</sup> est isobare puis isochore (chemin b) et la 3<sup>ème</sup> est telle que  $PV = \text{cste}$  (chemin c).

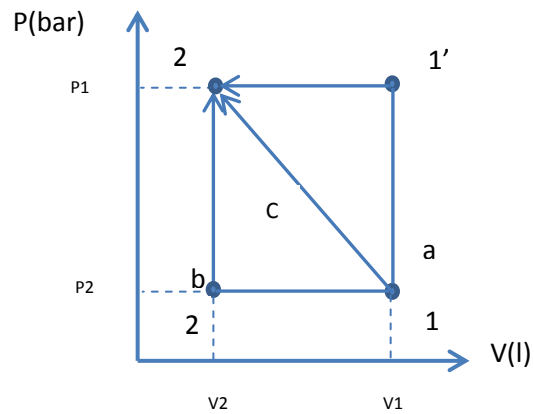
Etat (1) :  $P_1 = 1 \text{ bar}$  ;  $V_1 = 3 \text{ l}$

Etat (2) :  $P_2 = 3 \text{ bar}$  ;  $V_2 = 1 \text{ l}$

- 1) Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.
- 2) Calculer  $\Delta U$  entre l'état (1) et l'état (2).
- 3) Calculer le travail dans les trois cas et déduisez les chaleurs échangées; sont-elles reçues ou cédées par le système?

**Solution :**

1)  $P = f(V)$  : Diagramme de Clapeyron



2)  $\Delta U = ?$

$\Delta U$  ne dépend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état ; donc:

$\Delta U = \Delta Q = n C_p \Delta T = 0 J$  ; (selon le chemin C où la transformation est isotherme)

3) Calcul des travaux au cours des trois chemins (a, b et c) :

- Pour le chemin (a) :

$$W_a = W_{11'} + W_{1'2} = -P_2 (V_2 - V_1')$$

$$W_{11'} = 0 \text{ (isochore)} \quad \text{et} \quad W_{1'2} \text{ (isobare)}$$

$$W_a = -P_2 (V_2 - V_1') = -P_2 (V_2 - V_1) = P_2 (V_1 - V_2) \Rightarrow$$

$$W_a = 3 \cdot 10^5 (3 - 1) 10^{-3} = 600 J$$

- Pour le chemin (b) :

$$W_b = W_{12'} + W_{2'2} = -P_1 (V_2' - V_1)$$

$$W_{2'2} = 0$$

$$W_b = -P_1 (V_2' - V_1) = -P_1 (V_2 - V_1) = P_1 (V_1 - V_2) \Rightarrow$$

$$W_b = 10^5 (3 - 1)10^{-3} = 200 J$$

- Pour le chemin (c) :

$$W_c = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 n R T \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow$$

$$W_c = 10^5 3 \cdot 10^{-3} \ln 3 = 327 J$$

Les quantités de chaleur pour les chemins a, b et c :

Puisque  $\Delta U = 0$  donc ;  $W = -Q$  et :

$Q_a = -600 J < 0$ ;  $Q_b = -200 J < 0$ ;  $Q_c = -327 J < 0$  ; c'est des chaleurs perdues.

**Remarque :**

D'après cet exercice, on prouve qu'effectivement la variation de l'énergie interne est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et l'état final, par contre le travail et la quantité de chaleur ne sont pas des fonctions d'état qui dépend réellement du chemin suivi.

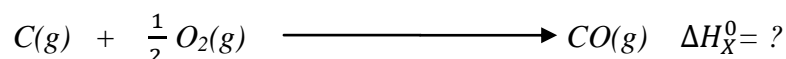
## CHAPITRE III : Thermochimie (Application du 1<sup>er</sup> principe à la chimie)

### III. 1. Etat standard et chaleur de réaction

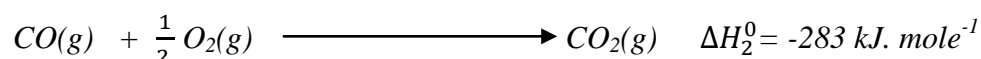
Dans le cas général où les réactions chimiques sont effectuées à volume constant ou à pression constante, la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et l'état final.

Cette propriété permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu dans certaines réactions où elle n'est pas accessible à la mesure directe.

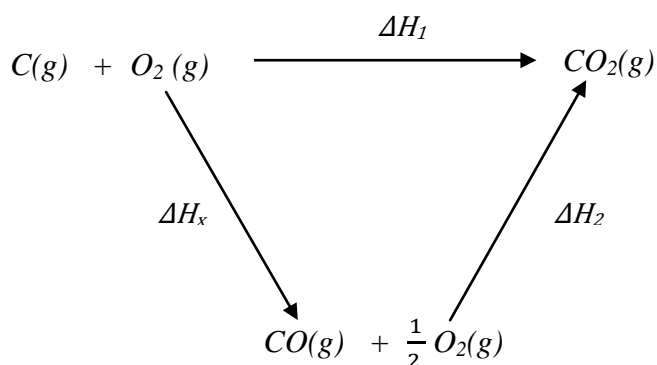
Exemple :



La quantité de chaleur ( $\Delta H$ ) mis en jeu de cette réaction ne peut être déterminé expérimentalement car la combustion du carbone conduit également à la formation de la molécule du  $CO_2$  par contre, il est possible de déterminer ( $\Delta H$ ) de cette réaction en connaissant celles des réactions suivantes :



Donc:



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_X^0 + \Delta H_2^0$$

$$\Delta H_X^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -394 - (-283) = -111 \text{ kJ. mole}^{-1}$$

Nous avons déjà signalé que pour la transformation à volume constant et à pression constante, la quantité de chaleur est donnée comme suit:

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

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

Il est aussi nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées; on définit donc *un état standard*.

Un corps est à **l'état standard** lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère (1atm) et à la température standard de 25 °C. L'enthalpie standard de la réaction est notée ( $\Delta H_{298}^0$ ) ; ceci représente donc la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée à la température de 298 K ainsi que les réactifs et les produits sont pris dans leurs états standards à 298 K.

### III. 2. Relation avec la variation de l'énergie interne $\Delta U$

La relation suivante peut être établie entre l'enthalpie standard d'une réaction et la variation d'énergie interne standard :

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

Alors :  $Q_p = Q_v + \Delta n R T$

Donc pour une réaction chimique :

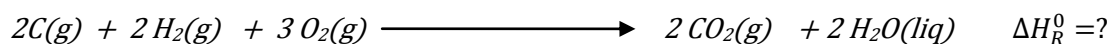
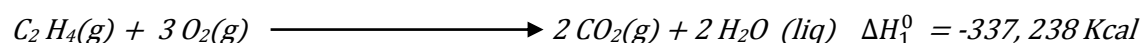
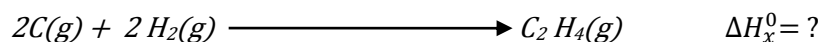
$$\Delta H_{R(298)}^0 = \Delta U_{R(298)}^0 + \Delta n R T$$



### III.3. Enthalpie standard de réaction

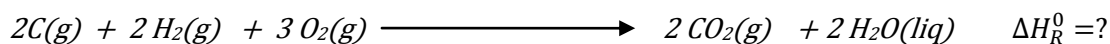
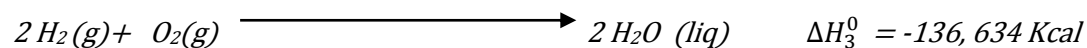
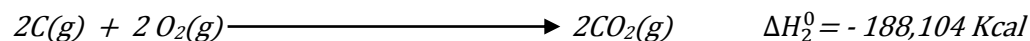
Soit l'exemple à déterminer la chaleur de formation de l'Éthylène. On peut considérer les deux chemins de réactions suivantes que nous supposons les effectuer dans les conditions standards :

Chemin 1 :



Donc on aura :  $\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_x^0 \dots\dots\dots(1)$

Chemin 2 :



Donc on aura :  $\Delta H_R^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 \dots\dots\dots(2)$

(1) = (2) donc :  $\Delta H_1^0 + \Delta H_x^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0$$

$$\Delta H_x^0 = -188,104 + (-136,634) - (-337,298)$$

$$\Delta H_x^0 = 12,5 \text{ K cal} > 0$$

Remarque :

- La réaction de formation de l'Ethylène est une réaction endothermique  $\Delta H_R^0 > 0$ , car l'enthalpie de la réaction exothermique,  $\Delta H_R^0 < 0$ .
- Pour déterminer l'enthalpie standard d'une réaction chimique, il suffit de disposer de quelques réactions chimiques intermédiaires, ou bien la loi de Hess développée dans le paragraphe suivant.

### III. 4. Loi de HESS

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans les conditions standards et symbolisés par  $\Delta H_f^0$  ; elle est nulle pour un corps simple tel que :

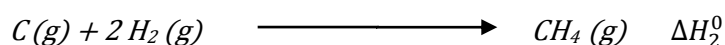
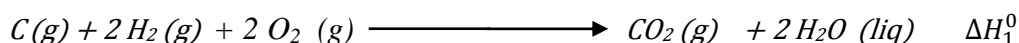
$$\Delta H_f^0 (O_2)g = 0 ; \quad \Delta H_f^0 (H_2)g = 0 \quad ; \quad \Delta H_f^0 (N_2)g = 0 ; \quad \Delta H_f^0 (Fe)s = 0$$

Exemple:

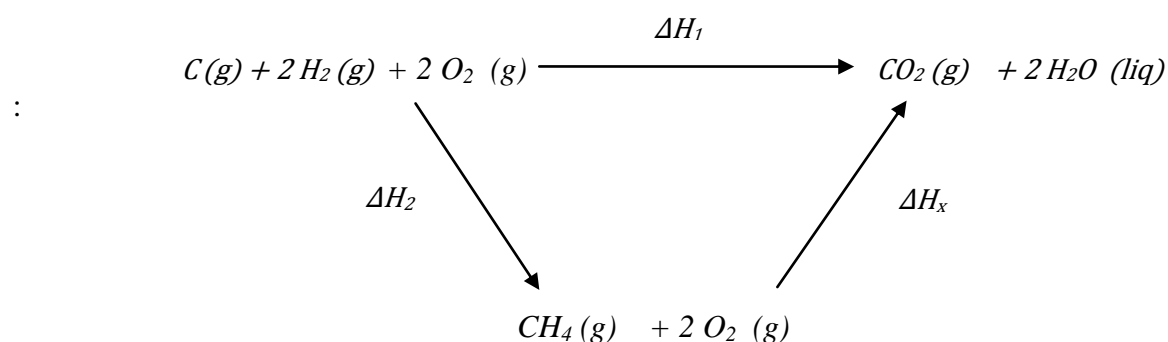
On veut calculer  $\Delta H_R^0$  de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques:



Sachant que :



En utilisant les trois réactions, on aura :



Donc on faisant un bilan énergétique on aura :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_x \Rightarrow \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\text{Or on a : } \Delta H_1 = \Delta H_f^0(CO_2)_{(g)} + 2 \Delta H_f^0(H_2O)_{(liq)}$$

$$\text{Et } \Delta H_2 = \Delta H_f^0(CH_4)_{(g)}$$

Donc:

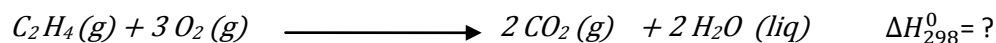
$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_f^0(CO_2)_{(g)} + 2 \Delta H_f^0(H_2O)_{(liq)} - \Delta H_f^0(CH_4)_{(g)}$$

Donc, à partir de cette équation on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique ( $\Delta H_R^0$ ) peut être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS**.

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

Exemple :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante en appliquant la loi de Hess.



En appliquant la **Loi de HESS** :

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

$$\Delta H_{R(298)}^0 = 2 \Delta H_f^0(CO_2)g + 2 \Delta H_f^0(H_2O)liq - 3 \Delta H_f^0(O_2)g - \Delta H_f^0(C_2H_4)g$$

Sachant que :  $\Delta H_f^0(O_2)g = 0$  (corps pur)

$$\text{On aura : } \Delta H_{R(298)}^0 = 2(-94,05) + 2(-68,32) - (12,5)$$

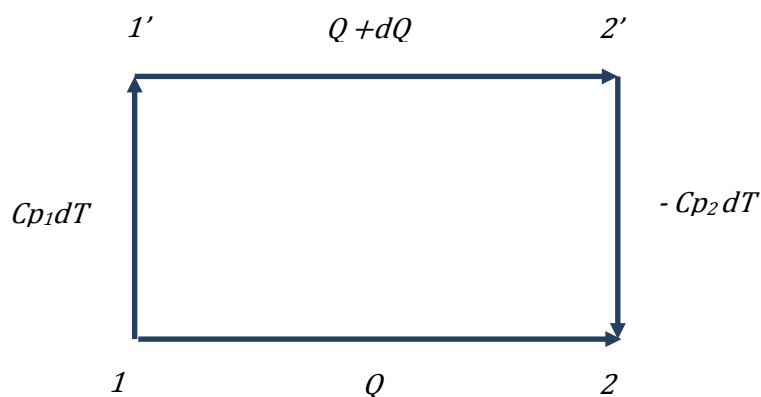
$$\Delta H_{R(298)}^0 = -337,24 \text{ Kcal.mole}^{-1} < 0 \Rightarrow \text{Réaction exothermique}$$

Le tableau ci-dessous récapitule les enthalpies de formation de quelques composés dans un état physique donné et à l'état standard.

Réactif	Composé	$\Delta H_f^0$ (Kcal/mol)
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$H_2O(g)$	- 57,80
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$H_2O(l)$	- 68,30
$C(gr) + O_2(g)$	$CO_2(g)$	- 94,05
$C(gr) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$CO(g)$	- 26,42
$C(gr) + 2H_2(g)$	$CH_4(g)$	- 17,89
$2C(gr) + 2H_2(g)$	$C_2H_4(g)$	12,50
$2C(gr) + 3H_2(g)$	$C_2H_6(g)$	- 24,82

### III. 5. Loi de KIRCHOFF (variation de chaleur de réaction avec la température)

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à un état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante T où elle absorbe une quantité de chaleur Q.



Faisant un bilan énergétique sur ce système, on peut écrire :

$$Q = Cp_1 dT + Q + dQ - Cp_2 dT \Rightarrow$$

$$dQ = Cp_2 dT - Cp_1 dT = (Cp_2 - Cp_1) dT \Rightarrow$$

$$\frac{dQ}{dT} = Cp_2 - Cp_1 = \Delta Cp$$

Si on considère que ce système thermodynamique est une réaction chimique, la quantité de chaleur (Q) n'est que la variation d'enthalpie  $\Delta H_R^0$  ; donc

$$\frac{d\Delta H_R^0}{dT} = \Delta Cp$$

 $\Rightarrow$  (Équation de KIRCHOFF)

Avec :  $\Delta Cp = \sum Cp_{Produits} - \sum Cp_{Réactifs}$  ;

Sans oublier les coefficients stœchiométriques des produits et réactifs de la réaction.

L'intégration de l'équation de KIRCHOFF donne :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

- Si  $C_p = f(T)$  ;  $\Delta C_p = a + b.T + c.T^2 + \dots$

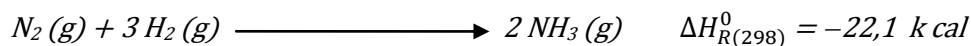
$$\Delta H_{R(T_2)} = \Delta H_{R(T_1)} + \left( a \int_{T_1}^{T_2} dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dT + \int_{T_1}^{T_2} c T^2 dT \right)$$

- Si  $C_p \neq f(T)$  ;

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

Exemple :

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante à la température 500 °C.



Sachant que :  $C_{p(N_2)} = 3 C_{p(H_2)} = 7,3 \text{ cal/mol.K}$  ;  $C_{p(NH_3)} = 8,2 \text{ cal/mol.K}$

On applique la loi de KIRCHOFF :  $\Delta H_{R(T_2)} = \Delta H_{R(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

Dans ce cas :  $\Delta C_p = 2 C_{p(NH_3)} - C_{p(N_2)} - 3 C_{p(H_2)}$  ; ( $\Delta C_p \neq f(T)$ )

Donc :  $\Delta H_{R(500)} = \Delta H_{R(298)} + (2 C_{p(NH_3)} - C_{p(N_2)} - 3 C_{p(H_2)}) (T_2 - T_1)$

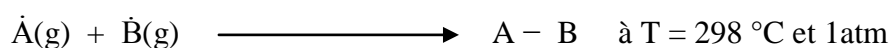
$$\Delta C_p = 2 (8,2) - 7,3 - 3 (7,3) = -12,8 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta H_{R(500)} = -22,1 + (-12,8/1000) (500 - 298) \Rightarrow \Delta H_{R(T_2)} = -24,68 \text{ Kcal}$$

### III. 6. Energie de la liaison covalente

L'énergie d'une liaison covalente A-B est l'énergie qui apparaît lors de la formation de cette liaison à partir des atomes libres  $\dot{A}$  et  $\dot{B}$  à l'état gazeux.

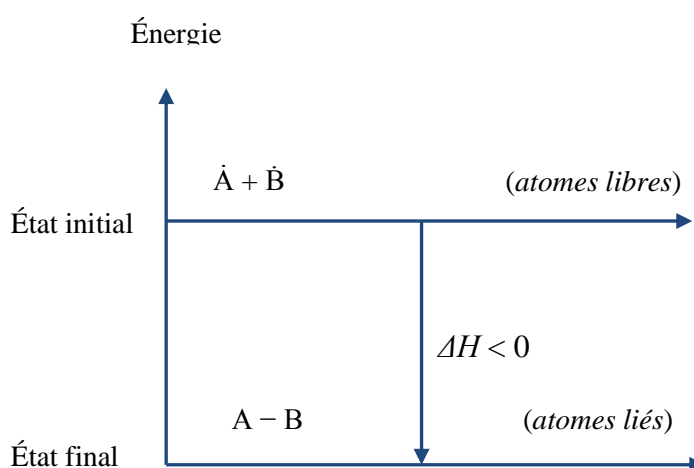
Par définition, elle est égale à la variation d'enthalpie  $\Delta H_{A-B}$  nécessaire pour effectuer la réaction de formation cette liaison chimique.



Ces énergies sont exprimées en calories ou en joules. Le tableau suivant récapitule les valeurs des enthalpies de formation de quelques exemples de liaisons chimiques.

Liaison	H – H	C – H	C – C	C = C	O = C	C – C	C $\equiv$ C
$\Delta H$ (Kcal/mol)	-104	-99	-83	- 147	-118	-84	-194

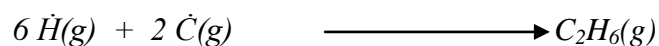
Les enthalpies de formation de liaison ( $\Delta H$ ) sont toujours négatives, cela veut dire que les atomes pris à l'état libre se combinent entre eux en dégageant toujours des quantités d'énergies importantes.



Dégagement d'énergie lors de la formation d'une liaison

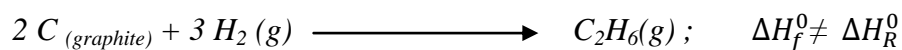
Exemple :

Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à partir des atomes libres.



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

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

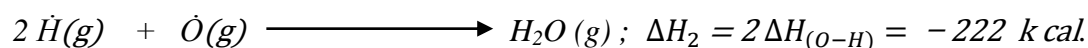
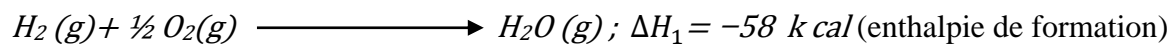


**Remarque:**

Il y a une grande différence entre l'énergie de formation et l'énergie de liaison.

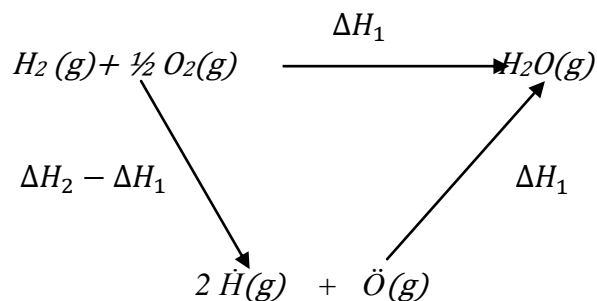
Application :

Quelle est la différence entre les enthalpies des deux réactions suivantes ?



Les deux réactions n'ont pas la même enthalpie et la différence ( $\Delta H_2 - \Delta H_1$ ) correspond à la dissociation des liaisons des molécules réactifs ( $H_2$  et  $O_2$ ).

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = -222 - 58 = -164 \text{ kcal}$$



$$\text{Donc: } \Delta H_2 - \Delta H_1 = -\Delta H_{(H-H)} - \frac{1}{2} \Delta H_{(O=O)} = -164 \text{ Kcal}$$

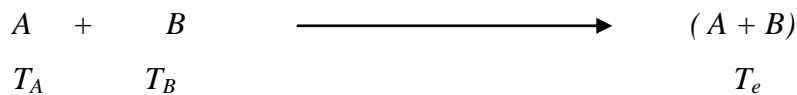


## Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

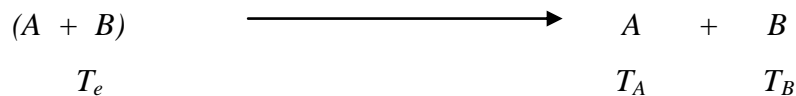
### IV.1. Introduction

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée.

L'expérience montre que lorsqu'on met en contact un corps chaud A à la température  $T_A$  avec un corps froid B à la température  $T_B$  ; tout de suite le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température (équilibre thermique).



La transformation inverse ci-dessous, n'est pas interdite par le premier principe ; d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.



### IV. 2. Nécessité d'un deuxième principe

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi ***principe d'évolution*** déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite ***entropie (S)***.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximisation.

- L'entropie  $S$  d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où :  $\Delta S > 0$ .
- L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncés.

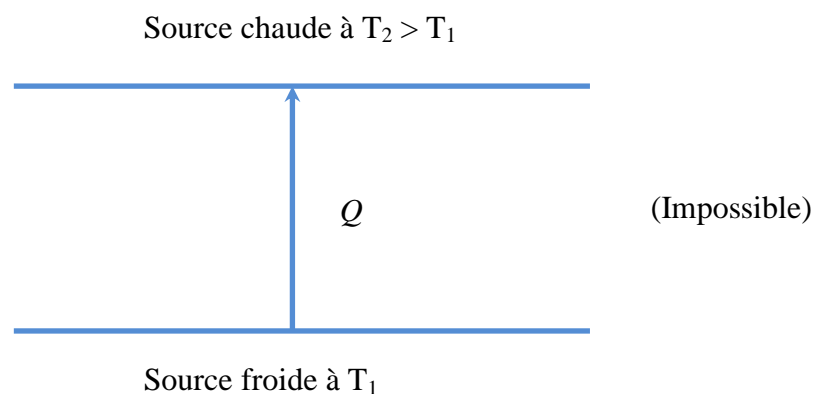
#### IV. 3. Enoncés du second principe

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.

##### IV. 3. 1. Enoncé de CLAUSIUS

Il est déduit de l'exemple suivant :

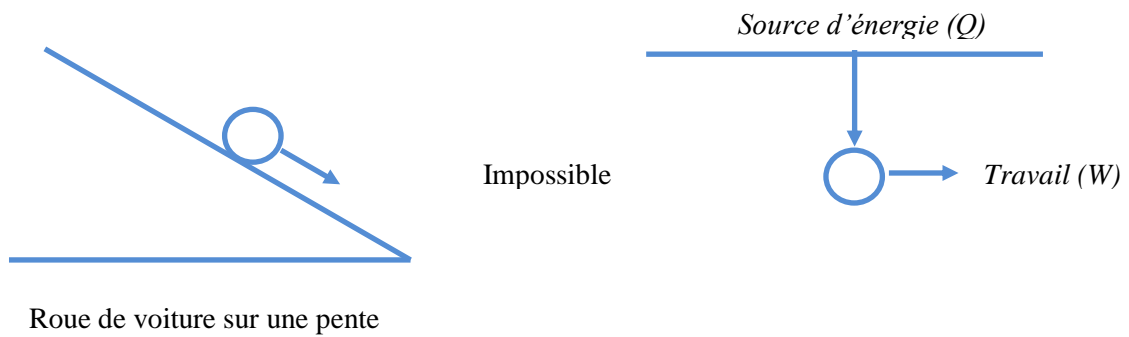
Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.



##### V. 3. 2. Enoncé de KELVIN

Il est déduit de l'exemple expérimental suivant :

Une roue de voiture est progressivement freinée jusqu'à son arrêt avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante. Jamais on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remontant une pente.

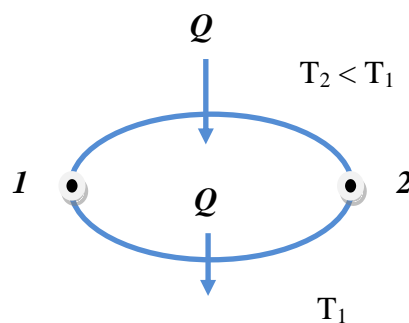


Cela veut dire qu'il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'une source d'énergie et de la transformer **intégralement** en travail ; une quantité d'énergie doit être absolument perdue vers le milieu extérieur, d'où la notion de rendement.

#### IV. 3. 3. Enoncé mathématique

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformation au cours duquel :

- Une machine prélève de la chaleur  $Q$  à une source froide à la température  $T_2 < T_1$  et la cède intégralement à une source chaude à la température  $T_1$ .
- Comme  $T_2 < T_1$ , ce transfert de chaleur est impossible d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréversible dans la pratique.



Cycle imaginaire d'une machine thermique

Le bilan énergétique effectué sur cette machine s'écrit comme suit:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} > 0$$

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

$$\Rightarrow \boxed{\sum \frac{dQ}{T} > 0}$$

Etant donné que le processus de transférer une quantité de chaleur d'une source froide et la céder intégralement à une autre source chaude est impossible selon Clausius, on déduit que pour un cycle réel d'une machine, il faut donc :

$$\boxed{\sum \frac{dQ}{T} \leq 0}$$

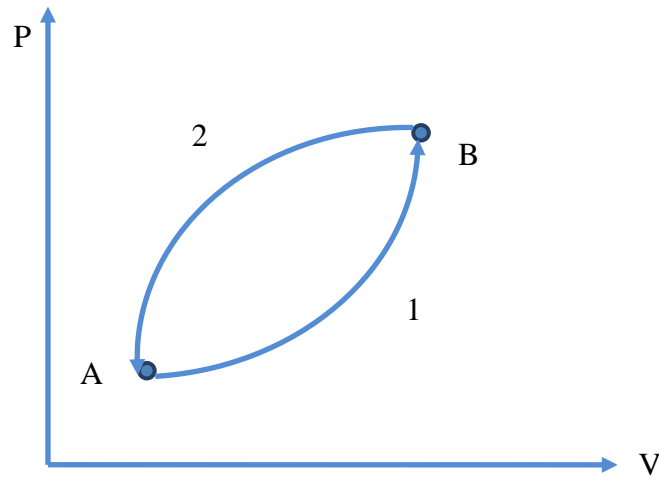
**Théorème de CLAUSIUS**

Donc, on peut déduire que pour un cycle réversible :  $\sum \frac{dQ}{T} = 0$

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

#### IV. 4. Notion d'entropie

Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles allant de A à B (transformation 1) et de B à A (transformation 2).



Cycle d'une transformation réversible

Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

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

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0$$

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

On déduit que l'intégrale  $\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$  pour une transformation réversible :

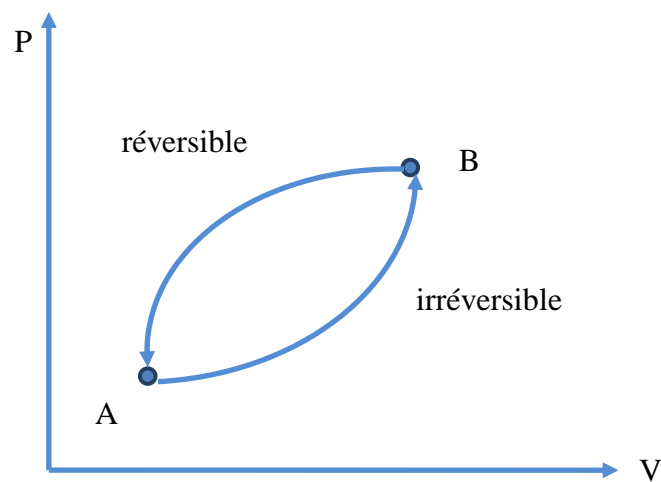
- Ne dépend que de l'état initial (A) et l'état final (B).
- Ne dépend pas du chemin suivi.
- Donc  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  est une fonction d'état qu'on va nommée entropie (S).

Donc, si on pose que :  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

Alors la variation d'entropie :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

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



Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

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

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

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

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

#### IV. 5. Calcul de la variation d'entropie

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

##### IV. 5. 1. Transformation réversible isotherme

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

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

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

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{On aura : } \boxed{\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

##### IV. 5. 2. Transformation réversible isobare

$$\text{à } P = \text{cste} ; dQ_{rev} = dQ_p = n C_p dT$$

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

Si  $C_p = \text{cste}$  , on aura :

$$\boxed{\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

#### IV. 5. 3. Transformation réversible isochore

$$\text{à } V = \text{cste} ; dQ_{rev} = dQ_V = n C_V dT$$

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

Si  $C_V = \text{cste}$  , on aura :

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

#### IV. 5. 4. Transformation réversible adiabatique

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

#### IV. 5. 5. Au cours d'un changement d'état

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente.

$$\text{Donc : } Q_{rev} = \Delta H$$

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

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Avec :

$\Delta H$ : Chaleur latente de Vaporisation, fusion ou sublimation.

T : température du changement d'état physique de matière.



#### IV. 6. Nouvelles expressions de l'entropie

a) Entropie en fonction des variables  $T$  et  $V$  :

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :  $dU = dQ + dW$

Donc :  $dW = -PdV$

Selon le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique :  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow n C_v dT = TdS - PdV$$

Pour une mole de gaz parfait :  $PV = n R T \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$

Donc :  $C_v dT = TdS - \frac{RT}{V} dV$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}} \dots \dots \dots (1)$$

b) Entropie en fonction des variables  $T$  et  $P$  :

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :  $dH = dU + d(PV)$

$$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

Or :  $dU = TdS - PdV$

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

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP$$

Pour une mole de gaz parfait :  $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$

Donc :  $C_p dT = TdS + RT \frac{dP}{P}$

$$\Rightarrow \boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}} \dots \dots \dots (2)$$

c) Entropie en fonction des variables V et P

L'expression (1) et (2) représentent la variation d'entropie (ds) ; donc :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow R \frac{dV}{V} = (C_p - C_v) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Or, selon la relation de MAYER :  $(C_p - C_v = R)$

Donc :  $\boxed{\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}} \dots \dots \dots (3)$

Remplaçant (3) dans (1) ou (2) :

$$(1) \Rightarrow dS = C_v \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + R \frac{dV}{V} = C_v \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} + C_p \frac{dP}{P} - C_v \frac{dP}{P}$$

$$\boxed{dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}}$$

Ou bien :

$$(2) \Rightarrow dS = C_p \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - R \frac{dP}{P} = C_p \frac{dV}{V} + C_p \frac{dP}{P} - C_p \frac{dP}{P} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

#### IV. 7. 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 :

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

$\Delta S_{Sys}$  : La variation d'entropie du système.

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

Or :

$$\Delta S_{Sys} = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

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

Avec :

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

***Remarque :***

Lorsque la transformation est réelle (irréversible), la variation d'entropie créée est positive, par contre si la transformation est idéale cette variation est nulle.

**Application :**

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

b) Calculer l'entropie créée.

2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne  $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

***Solution :***

1. a) Variation d'entropie du système :

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

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

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

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 (8,314) \ln \frac{50}{30} = 8,52 \text{ J/K}$$

b) Entropie Créée :

$$\Delta S_{éch} = \int \frac{dQ_{éch}}{T_{éch}} = \frac{Q_{irr}}{T_{éch}} = - \frac{W_{irr}}{T_{éch}} = \frac{1}{T} \int_1^2 P_{ext} dV = \frac{P_{ext}}{T} (V_2 - V_1)$$

$$\text{On a: } P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{n R T}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{éch} = \frac{n R T}{T V_2} (V_2 - V_1) = \frac{n R}{V_2} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{éch} = \frac{2(8,314)}{50} (50 - 30) = 6,68 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{Créée} = \Delta S_{sys} - \Delta S_{éch} = 8,52 - 6,68 = 1,84 \text{ J/K}$$

2. Variation d'entropie du système :

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dU - dW}{T} = \int_1^2 \frac{n C_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{n R T dV}{T V} = n (C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1})$$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = 7,1 \text{ J/K}$$

#### IV. 8. La variation d'entropie lors d'une réaction chimique

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle réversible (équilibrée).

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards ( $P = 1 \text{ atm}$  et  $T = 298\text{K}$ ) mise en jeu.

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

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température est donnée par la relation de Kirchoff :

$$\Delta S_{R(T)}^0 = \Delta S_{R(298)}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Avec :

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{Produits}) - \sum C_p (\text{Réactifs})$$

#### IV. 9. 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.

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

$\Delta G^\circ$  peut être aussi calculé selon l'expression suivante :

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

$\Delta G^\circ$  peut être calculé aussi à une température T est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

Avec  $\Delta H_T^0$  et  $\Delta S_T^0$  sont calculées en appliquant la loi de Kirchoff.

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

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

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

Si la réaction a besoin d'un catalyseur,  $\Delta G_R^0 > 0$ .

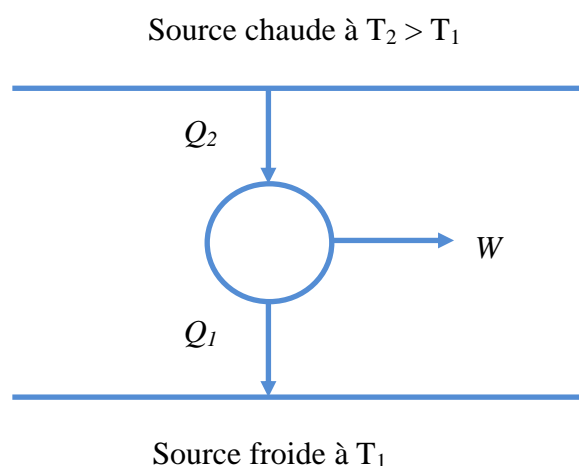
#### IV. 10. Les machines thermiques

Puisqu'il est impossible d'après le deuxième principe de prélever de la chaleur et de la transformer intégralement en travail, une machine thermique doit nécessairement fonctionner entre au moins deux sources de chaleur.

- La transformation de chaleur ( $Q$ ) en travail ( $W$ ) 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.
- Un transfert de chaleur ne s'effectue jamais d'une source froide vers une autre chaude, d'où la nécessité d'un travail de moteur supplémentaire.
- Donc, on peut distinguer entre deux types de machines thermiques avec deux principes de fonctionnement distincts.

##### IV. 10. 1. Machines thermodynamiques (T.D)

Les machines thermodynamiques (T.D) sont des machines thermiques produisant du travail, dite machines motrices. Ces des machines thermiques qui transforment une partie de la quantité de chaleur prélevée d'une source chaude en travail mécanique et le reste sera perdue.



Principe de fonctionnement d'une machine thermodynamique



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 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique:  $Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique :

(Notion de rendement);  $\eta = \frac{W_{fourni}}{Q_{prélevée}} = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

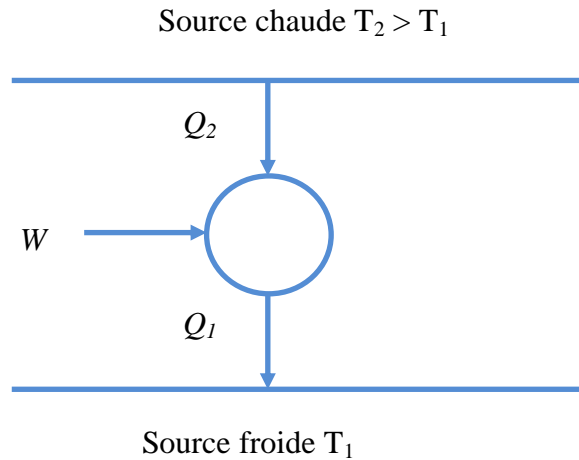
$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1$$

Le rendement de cette machine (T.D) 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. 10.2. Machines dynamo-thermiques (D.T)

Les machines dynamo-thermiques (D.T) dites machines réceptrices, sont des machines de transfert de chaleur d'une source vers une autre chaude avec la nécessité d'avoir un travail supplémentaire pour assurer ce transfert, c'est le cas des :

- Machines frigorifiques ou les pompes à chaleur.
- Liquéfacteurs de gaz.



Principe de fonctionnement d'une machine dynamothermique

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

Selon le 1<sup>er</sup> principe :  $Q_2 = W + Q_1$

Selon le 2<sup>ème</sup> principe :

(notion de coefficient de performance):  $\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} > 1$

#### IV. 11. Cycles thermodynamiques

Les machines thermodynamiques fonctionnent avec plusieurs transformations successives formant ainsi un cycle.

Dans la pratique, ces transformations ne sont pas réversibles, alors on remplace ces processus irréversibles par des transformations réversibles plus facilement calculables, d'où on obtient des machines idéales.

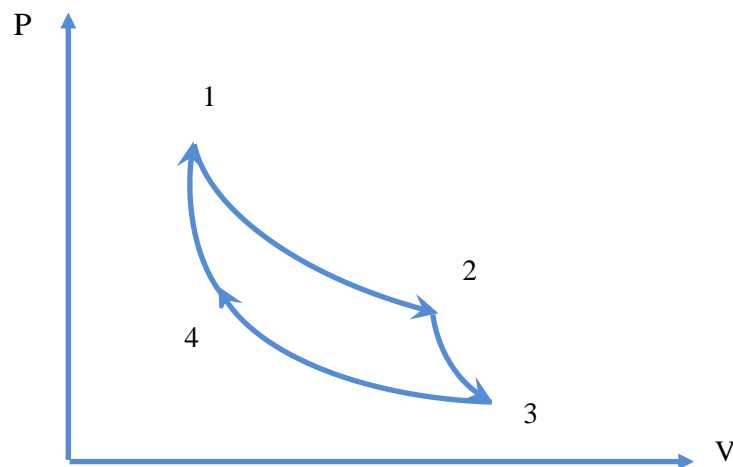
Il existe plusieurs cycles thermodynamiques :

#### IV. 11. 1. Cycle de Carnot

C'est un cycle de rendement maximal et le plus efficace. L'efficacité des autres cycles et des machines réelles est toujours comparée à celle du cycle de Carnot par le biais du rendement.

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus réversibles :

- 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  $T_f$ ; donc  $Q_1 = Q_f$

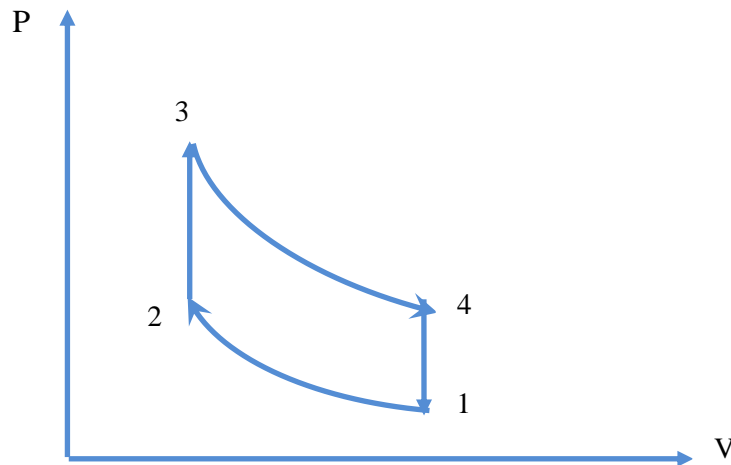
$Q_2$  est la quantité de chaleur prélevée de la source chaude de température  $T_c$ ; donc  $Q_2 = Q_c$

Donc :

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

#### IV. 11. 2. Cycle de Beau Rochas (OTTO)

C'est un cycle théorique des moteurs à combustion interne à allumage commandé. Exemple du moteur à essence. Ce cycle appelé cycle de Beau Rochas ou Otto (1862) est aussi dit cycle de moteur à essence.



Cycle théorique de Beau Rochas

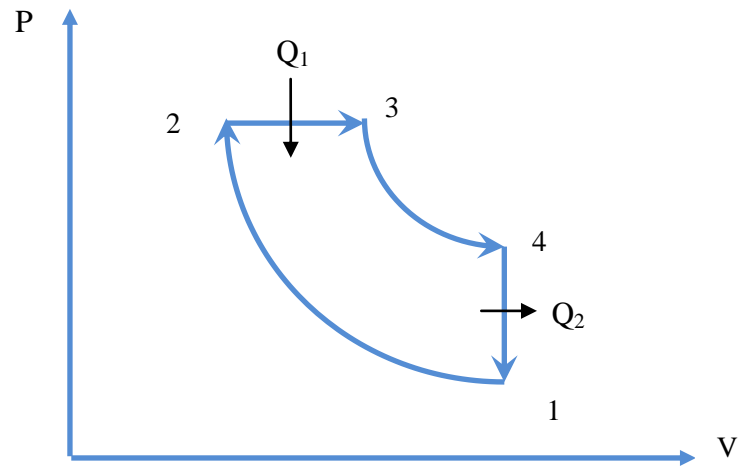
Le cycle théorique est composé des transformations suivantes :

- 1→2 : compression adiabatique du mélange (air-carburant). Le rapport de compression ( $V_1/V_2$ ) est entre 4 et 10.
- 2→3 : Combustion (apport de chaleur) isochore.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : refroidissement (mise à l'atmosphère) isochore.

#### IV. 11. 3. Cycle de Diesel

Le moteur Diesel est conçu par Rudolf Diesel (1893-1897). Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est spontané au contraire du moteur à essence.

Le cycle théorique du moteur Diesel est composé de quatre transformations réversibles représenté dans le diagramme de Clapeyron ci-dessous :



Cycle de moteur de Diésel

- 1→2 : compression adiabatique qui s'effectue seulement sur l'air. Le rapport de compression ( $V_1/V_2$ ) est entre 14 et 25.
- En point 2, le carburant est injecté dans la chambre de combustion remplie d'air porté à la température  $T_2 < T_i$  (température d'inflammation du carburant).
- 2→3 : combustion du carburant (apport de chaleur) isobare.
- 3→4 : détente adiabatique.
- 4→1 : mise à l'atmosphère par échappement (refroidissement) isochore.

#### IV. 11. 4. Cycle de Rankine

Il est à la base des machines utilisant la vapeur d'eau dans les centrales thermiques ou nucléaires, comme les turbines à vapeur il comprend :

Le cycle théorique est composé de quatre transformations réversibles suivantes :

- 1→2 : Compression adiabatique.
- 2→3 : Vaporisation isobare .
- 3→4 : Détente adiabatique.
- 4→1 : Liquéfaction isobare.

#### IV. 11. 5. Cycle de Stirling

C'est le cycle du moteur à air chaud qui comprend :

- Deux transformations isothermes (compression et détente).
- Deux transformations isochores.

##### Application :

On se propose d'étudier le fonctionnement et les performances d'une machine thermique (turbine à gaz à combustion externe) dans laquelle un gaz que l'on supposera parfait décrit en circuit fermé les opérations réversibles suivantes :

- Le gaz initialement dans l'état  $(P_1, T_1)$  traverse un compresseur dans lequel il subit une évolution adiabatique jusqu'à l'état 2  $(P_2, T_2)$ ,
- Il se trouve alors en contact avec " une " source chaude où il se réchauffe à pression constante  $P_2$  jusqu'à la température  $T_3$ , il est alors dans l'état 3  $(P_2, T_3)$ ,
- Le gaz pénètre ensuite dans la turbine où il se détend de manière adiabatique jusqu'à la pression  $P_1$ ; en fin de détente il est dans l'état 4  $(P_1, T_4)$ ,
- Il achève de se refroidir à la pression  $P_1$ , au contact " d'une " source froide jusqu'à la température  $T_1$  où il se trouve dans l'état 1.

1) Tracer en diagramme  $(P, V)$  le cycle théorique de cette machine et déterminer en fonction de  $P_1, P_2, T_1, T_3$  les volumes  $V_1, V_2, V_3, V_4$  d'une mole de gaz dans les états 1, 2, 3, 4 ainsi que les températures  $T_2$  et  $T_4$ .

2) Préciser les quantités de chaleur  $Q_1$  et  $Q_2$  échangées par une mole de gaz avec les sources chaude et froide, ainsi que le travail global  $W$  de cette mole au cours du cycle.

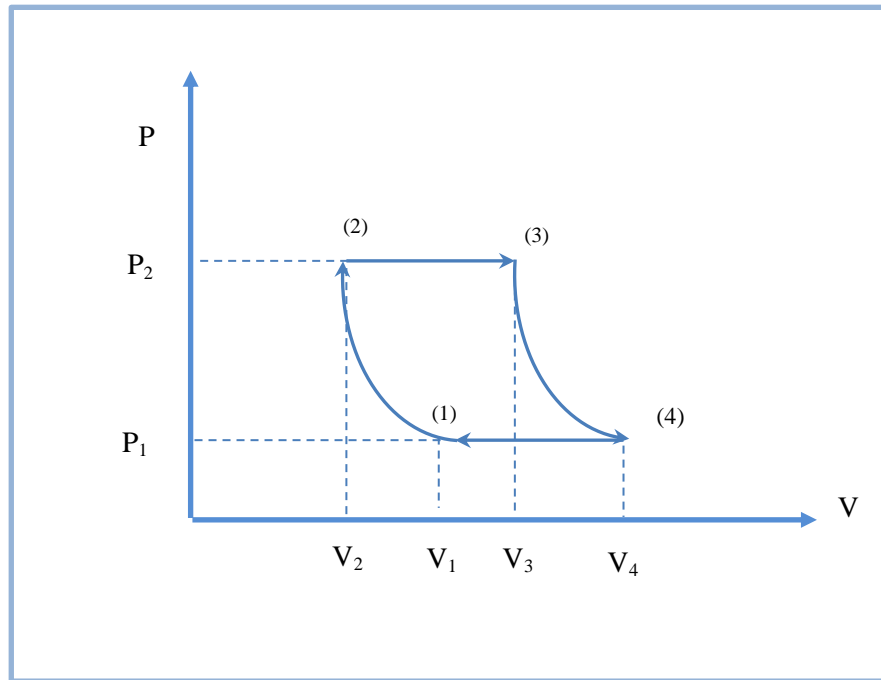
3) Sachant que le rendement théorique de cette machine est  $R_{\text{the}} = 1 - a^{(1-\gamma/\gamma)}$  avec  $(a=P_2/P_1)$ , . Le rapport  $a$  étant imposé par les limites de résistance de l'installation, avec lequel des trois gaz suivants obtiendra-t-on le meilleur rendement ?

Argon  $\gamma = 1,667$ ; Air  $\gamma = 1,40$ ; Dioxyde de Carbone  $\gamma = 1,31$

4) Préciser alors pour le gaz ainsi choisi et pour les valeurs  $a=4, P_1=10^5 \text{Nm}^{-2}$ ,  $T_1=300\text{K}$ ,  $T_3=900\text{K}$ , les valeurs de  $R_{\text{the}}$ ,  $V_1, V_2, V_3, V_4, T_2, T_4$  et  $W$ .

5) Comparer le rendement au rendement d'une machine fonctionnant selon le cycle de Carnot entre deux sources aux températures uniformes  $T_1$  et  $T_3$ .

**Solution :**



1)

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1}$$

$$V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} = RT_1 P_1^{(1-\gamma)/\gamma} P_2^{-1/\gamma}$$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

$$V_3 = \frac{RT_3}{P_2}$$

$$V_4 = V_3 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma} = RT_3 P_2^{(1-\gamma)/\gamma} P_1^{-1/\gamma}$$

$$T_4 = T_3 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

$$Q = c_{pM} (T_3 - T_2) = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)} (T_3 - T_2)$$

$$q = C_{pM} (T_1 - T_4) = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)} (T_1 - T_4)$$

2)

$$W = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)} (T_1 - T_4 + T_2 - T_3)$$

3)

$$\eta = 1 - r^{(1-\gamma)/\gamma}$$

$$\text{Argon : } \frac{\gamma-1}{\gamma} = -0,4 ; \text{ Air : } \frac{\gamma-1}{\gamma} = -0,286 ; \text{ Dioxyde de Carbone : } \frac{\gamma-1}{\gamma} = -0,237$$

Le meilleur rendement sera obtenu avec l'Argon

4)

$$\text{Argon : } \eta = 0,426 ; \text{ Air : } \eta = 0,327 ; \text{ Dioxyde de Carbone : } \eta = 0,280$$

Pour l'Argon :

$$V_1 = 0,025 \text{ m}^3 ; V_2 = 0,011 \text{ m}^3 ; V_3 = 0,019 \text{ m}^3 ; V_4 = 0,043 \text{ m}^3$$

$$T_2 = 522,3 \text{ K} ; T_4 = 516,9 \text{ K}$$

$$W = -3341 \text{ J}$$

5)

$$\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 0,667$$



## Références Bibliographiques

[1] C. COULON, S. LE BOITEUX et P. SEGONDS

THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE Cours et exercices avec solutions

Edition DUNOD

[2] H.B. Callen

THERMODYNAMICS, Cours , Edition John Wiley and Sons, 1960

[3] R. CLERAC, C. COULON, P. GOYER, S. LE BOITEUX et C. RIVENC

THERMODYNAMICS, Cours et travaux dirigés de thermodynamique

Université Bordeaux 1, 2003

[4] O. PERROT, COURS DE THERMODYNAMIQUE

I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011

[5] C. LHUILLIER, J. ROUS,

Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod