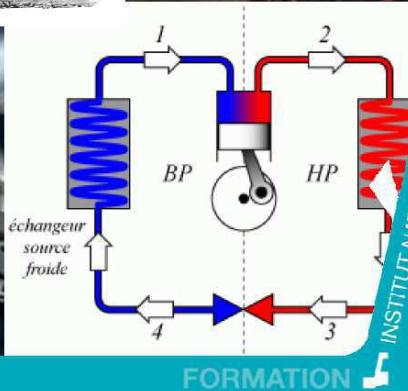
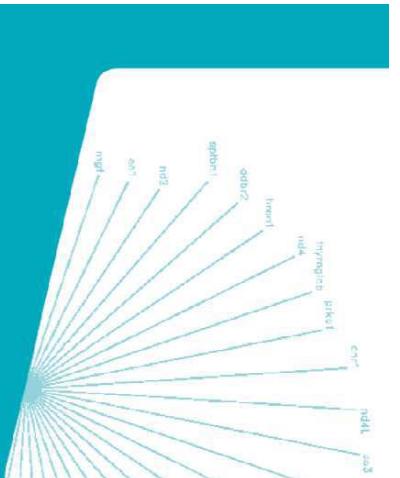
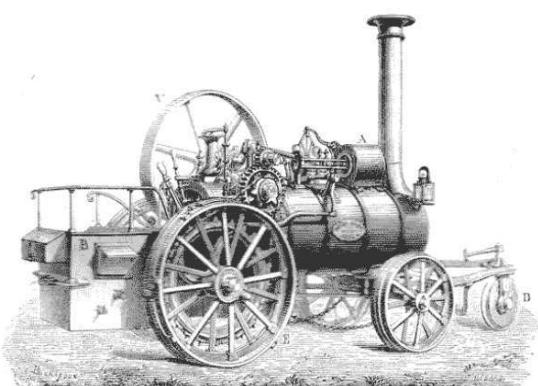


COURS DE THERMODYNAMIQUE



Thermodynamique

Premier Cycle – Semestre 2

FORMATION

Edition 2021/2022

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Introduction générale

Ce polycopié rassemble l'ensemble des documents de cours, TD et TP pour l'EC Thermodynamique générale.

Les enseignements de cours et de TD donneront une vision linéaire des contenus de l'EC, en étant organisés en 6 chapitres. Un résumé de chacun des chapitres et les objectifs d'apprentissages qu'ils déclinent est fourni au début de ce polycopié. Ces pages constituent un outil très utile pour « naviguer » dans le polycopié ; **il est fortement recommandé de s'y référer régulièrement.**

Les contenus sont ensuite déclinés sous formes de « fiches » :

- **Outils** : ils rassemblent toutes les notions à connaître (définitions, principes, formules, certaines démonstrations...), présentées souvent à partir d'observations. De nombreux éclairages des différentes notions abordées sont fournis ; ils ne sont bien sûr pas à connaître par cœur. Les formules et énoncés à connaître par cœur sont encadrés ; les concepts dont les définitions sont à connaître sont écrits en gras.
- **Repères méthodologiques** : ils rassemblent tous les savoir-faire exigibles et appliquent les Outils. Les relations qui y sont établies ne sont pas à connaître par cœur, mais leur démonstration et la démarche de raisonnement mise en œuvre sont exigibles. Ils présentent les méthodologies qui seront utilisées pour résoudre les problèmes posés.
- **Enjeux** : ils apportent un éclairage technologique sur les grands enjeux actuels en matière d'énergie, que les bases de la Thermodynamique permettent d'appréhender.

Les contenus ne sont donc pas présentés de façon linéaire. Ils apportent un éclairage complémentaire au déroulement linéaire des cours et des TD. Une même fiche pourra donc être partiellement utile au début du semestre, et la fin de son contenu concernera une partie traitée plus tard dans le semestre. A l'inverse, le contenu d'un chapitre donné se retrouve dans plusieurs fiches. Ces fiches donnent finalement à la fin du semestre une vision hiérarchisée des concepts étudiés.

La version couleur du polycopié est disponible sur la page Moodle Thermodynamique toutes filières, sur laquelle d'autres ressources sont également disponibles.

Ce polycopié est rédigé sous licence Creative Common BY-SA. La fiche E4 est rédigée sous licence Creative Common BY-NC-SA.

RESUMES DES CHAPITRES ET OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

Chapitre 1 : Energies et notions fondamentales

(Cours : semaine 1 – 2h ; TD : semaines 1 – 2h)

A. Résumé du chapitre

Ce chapitre présente les notions fondamentales utilisées en Thermodynamique en les mettant en regard des enjeux énergétiques actuels. Un rappel des différents types d'énergie : potentielle, cinétique, macroscopique, microscopique est réalisé, et la notion d'énergie interne est introduite. Les énergies primaires (renouvelables ou non), correspondant aux sources (stocks) d'énergie à la base des activités humaines sont distinguées des énergies finales et utiles (transferts de travail et de chaleur). La notion de transformation de l'énergie est abordée, de même que les notions de perte et de rendement. Les grands enjeux associés à la transformation et au stockage de l'énergie sont abordés, ainsi que la notion de mix énergétique. Une attention particulière est apportée aux ordres de grandeur et à la manipulation des unités courantes (pas forcément dans le SI).

Enfin, l'exemple du fonctionnement d'une ou plusieurs machines thermiques permettant la transformation de l'énergie permet d'introduire l'ensemble des termes de vocabulaire associés au système étudié et à ses transformations. Les organes principaux d'une telle machine sont définis et la méthodologie d'établissement d'une chaîne énergétique (de l'énergie primaire vers l'énergie utile) est explicitée.

B. Objectifs d'apprentissage du chapitre

Distinguer les énergies primaires, finales et utiles	O1
Distinguer les énergies macro et microscopiques, cinétiques et potentielles	O1
Définir l'énergie interne	O1
Connaître et savoir manipuler (conversion) les unités usuelles de ce domaine (énergie, puissance, débit ...).	E1, E2
Savoir retrouver quelques ordres de grandeur par un calcul rapide et les discuter.	E1, E2
Identifier les pertes énergétiques au cours de ces transformations et calculer un rendement	RM1, E1
Savoir argumenter autour de quelques problématiques liées aux enjeux énergétiques (transformation, stockage de l'énergie par exemple)	E1, E2, E4, E5
Pour une transformation donnée : <ul style="list-style-type: none"> • Définir le système étudié, 	O2, O3

<ul style="list-style-type: none"> • Calculer ou identifier les paramètres d'état caractérisant l'état initial et l'état final, • Préciser la nature de la transformation mise en jeu, • Expliquer le signe des transferts d'énergie (convention du banquier). 	
Citer les organes d'une machine thermique et expliquer leur fonctionnement (moteur thermique, machine frigorifique)	E3
Identifier les transformations de l'énergie et établir une chaîne énergétique (de l'énergie primaire à l'énergie utile) en respectant les conventions de représentation	O1, RM1, E1

Chapitre 2 : Etats physiques du corps pur et changements d'état

(Cours : semaines 2 et 3 – 2h ; TD : semaines 2 et 3 – 4h ; TP : semaine 10 ou 11 – 3h)

A. Résumé du chapitre

Les grandes propriétés associées aux 3 états de la matière sont rappelées, ainsi que le vocabulaire associé aux changements d'état. Un focus est fait sur l'état gazeux, notamment sur le modèle du gaz parfait et sur l'origine physique de la température et de la pression d'un gaz.

La capacité thermique d'un corps pur est définie et ses différentes valeurs sont explicitées selon l'état physique et les conditions d'élévation de la température obtenue pour le corps pur étudié. Le coefficient de Laplace est défini.

Puis le changement d'état liquide-vapeur est décrit sur la base de la compression isotherme d'un gaz. Le diagramme (P, V) est utilisé pour décrire l'ensemble des étapes de la transformation et les phases en présence à chaque étape, et introduire la notion de pression de vapeur saturante.

Le diagramme de changements d'état en 3 dimensions (P, V, T) est présenté, puis le diagramme (P, T) est détaillé (domaines, frontières, phases). L'analyse des données expérimentales permet d'introduire la loi reliant la pression de vapeur saturante à la température, qui sera modélisée au chapitre 6 et établie en TP. Ebullition et évaporation sont confrontées.

Enfin, les mélanges de gaz sont décrits grâce à l'introduction de la loi de Dalton et de la notion de fraction molaire. La détermination de l'humidité relative de l'air sert d'exemple d'application.

B. Objectifs d'apprentissage du chapitre

Comparer les propriétés des états gazeux, liquide et solide	07
Expliquer l'origine physique de la pression, connaître son expression et ses unités	02
Expliquer l'origine physique de la température	02
Citer les hypothèses du modèle du gaz parfait	04
Ecrire l'équation des gaz parfait et la manipuler en veillant aux unités (conversion de T, P et V)	04
Définir et distinguer les capacités calorifiques pour les phases condensées et pour les gaz (C_V, C_P). Connaitre l'expression de γ .	06
Exprimer et calculer dans le cas d'un mélange de gaz : la masse molaire moyenne, les fractions molaires, les pressions partielles, la densité	04

Expliquer la notion de pression de vapeur saturante P_{vs} ou P^* , connaître son évolution en fonction de la température et savoir la calculer dans des contextes donnés	O5, O7, TP2
Utiliser la notion de pression de vapeur saturante pour prédire l'existence d'un équilibre liquide/vapeur ainsi que pour expliquer quelques observations de la vie courante	O5, O7
Distinguer évaporation et ébullition	O5
Définir les notions de vapeur sèche, vapeur humide. Savoir exprimer et calculer une humidité relative	O4, RM2
Connaitre les noms des changements d'états à température constante	O7
Placer les différents domaines (solide, liquide, vapeur, fluide super critique) et nommer les courbes sur un diagramme (P, V) d'un corps pur	O7
Placer les différents domaines (solide, liquide, vapeur, fluide super critique) et nommer les courbes sur un diagramme (P, T) d'un corps pur	O7
Connaitre les particularités des changements d'état de l'eau	RM5

Chapitre 3 : Premier principe

(Cours : semaines 4, 5 et 6 – 3h ; TD : semaines 4, 5, 6 et 7 – 8h ; TP : semaine 10 ou 11 – 3h)

A. Résumé du chapitre

Sur la base de rappels de mécanique, et de la définition de l'énergie interne (chapitre 1) le premier principe de la Thermodynamique (conservation de l'énergie) est énoncé de différentes manières. La distinction entre fonction d'état et fonction de parcours est faite, notamment via le calcul du travail des forces de pression au cours de transformations conduisant au même état final du système, mais ayant lieu dans des conditions différentes (idéales ou réversibles et brutales). La représentation du travail échangé dans un diagramme de Clapeyron est utilisée.

La dépendance de l'énergie interne à la température pour les gaz parfaits et pour les phases condensées est établie.

Puis des transformations particulières sont étudiées : la chaleur échangée peut alors être évaluée dans ces cas particuliers, notamment grâce à l'introduction de la fonction enthalpie. La distinction entre chaleur et température est rappelée.

Pour les gaz parfaits, la relation de Mayer est établie. Un focus est fait sur quelques transformations du gaz parfait, en particulier les transformations adiabatiques (calcul du travail échangé notamment). L'expression différentielle de l'énergie interne est alors utilisée pour établir l'équation de Laplace dans le cas d'une transformation adiabatique réversible du gaz parfait.

Puis, le 1^{er} principe est appliqué à des exemples de transformation de l'énergie mettant en jeu des machines thermiques.

Enfin, sur la base de l'établissement des expressions différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie, la notion de coefficients calorimétriques, et leur lien avec les capacités thermiques, sont introduits.

B. Objectifs d'apprentissage du chapitre

Calculer le travail des forces de pression.	O10
Distinguer une transformation réversible, ou idéale, d'une transformation brutale.	O3, O14, RM3
Proposer une représentation en diagramme de Clapeyron pour une transformation réversible, discuter du cas non réversible et estimer graphiquement le travail mis en jeu.	O8, RM3
Définir l'énergie interne.	O1
Enoncer le Premier Principe (conservation d'énergie) et l'appliquer sur plusieurs exemples simples	O10, RM4

Distinguer chaleur et température	O1, O7, O10
Distinguer : fonction d'état et fonction de parcours.	O9, O10, RM3
Définir la fonction enthalpie	O11
Enoncer les expressions différentielles des variations d'énergie interne et d'enthalpie à l'aide des coefficients calorimétriques \bar{C}_V et \bar{C}_P	O6, O10
Démontrer et appliquer (en connaissant les hypothèses associées) la relation $PV^\gamma = cte$	O10
Démontrer et énoncer la relation de Mayer dans le cas des gaz parfaits	O6
Appliquer le 1 ^{er} principe aux transformations type	RM4, TP1
Appliquer le 1 ^{er} principe aux changements d'état	RM5, TP1, TP2
Savoir identifier les organes d'une machine thermique et connaître leur rôle	E3
Appliquer le 1 ^{er} principe aux machines thermiques – coefficient de performance	RM6, E3

Chapitre 4 : Le second principe et l'entropie

(Cours : semaines 7, 8 et 9 – 3h ; TD : semaines 8, 9 et 10 – 6h)

A. Résumé du chapitre

Sur la base de l'exemple de la production de travail à partir d'une source de chaleur, les limites du 1^{er} principe sont explicitées et le second principe est énoncé. La notion de coefficient de performance (*CoP*) est introduite. Le cycle de Carnot sert de support pour distinguer *CoP* idéal et *CoP* réel et identifier les sources d'irréversibilité.

La quantification des irréversibilités est effectuée grâce à l'introduction de la fonction entropie, sous ses formes différentielle et intégrée. Les calculs de variation d'entropie du système et du milieu extérieur permettent de prédire le sens des transformations et leur caractère (ir)réversible. La création d'entropie est évaluée.

Enfin des calculs d'entropie sont réalisés sur des exemples de transformations types, et les deux principes sont appliqués au cas des machines thermiques, motrices et réceptrices, ce qui conduira à établir les relations entre le *CoP* idéal et les températures des sources chaude et froide.

B. Objectifs d'apprentissage du chapitre

Enoncer le second principe de la Thermodynamique (forme différentielle et intégrée)	O12, O13
Discuter l'intérêt d'introduire l'entropie, connaître son unité et sa nature « fonction d'état », comprendre qu'elle représente qualitativement une mesure du désordre à l'échelle microscopique	O13
Calculer la variation d'entropie du système ΔS_σ sur une transformation donnée	O13, RM4, RM5, RM6
Calculer la variation d'entropie du milieu extérieur $\Delta S_{\sigma 1}$ (assimilé à des thermostats)	O13, RM4, RM5, RM6
Conclure quant au signe de la variation d'entropie de l'univers $\Delta S_{univers}$ ou $\Delta S'$.	O13, O14, RM4, RM5, RM6
Représenter un cycle de transformations sur un diagramme $T - S$	O8, O13
Connaitre la notion et les sources principales d'irréversibilité	O14
Exprimer le coefficient de performance selon le type de machine thermique.	RM6
Savoir identifier les organes d'une machine thermique et connaître leur rôle	E3
Savoir que le <i>CoP</i> d'une machine thermique est maximum en fonctionnement réversible	RM6, E3, O14

Exprimer le *CoP* d'une machine thermique en fonction des températures des thermostats lors d'un fonctionnement réversible

RM6

Chapitre 5 : La thermochimie

(Cours : semaines 10 et 11 – 2h ; TD : semaines 12 et 13 – 4h)

A. Résumé du chapitre

L'exemple de la combustion d'un hydrocarbure (source d'énergie fossile) sert de support à l'établissement d'un tableau d'avancement de réaction, outil indispensable en thermochimie (étude thermodynamique des réactions chimiques). La notion de chaleur dégagée par la combustion (réaction exothermique) est introduite et l'intérêt de la fonction enthalpie est souligné. Cette notion est étendue au cas de réactions endothermiques. Le lien entre avancement molaire de réaction et chaleur dégagée ou consommée par la réaction est établi.

Après définition de l'état standard, les grandeurs standards (énergie interne, enthalpie et entropie) de réaction sont elles-mêmes définies et leur dépendance aux coefficients stœchiométriques est établie.

Ces grandeurs sont calculées grâce à l'établissement de la loi de Hess et au recours à la définition des réactions standard de formation des réactifs et des produits de la réaction. Un focus sur les aspects entropiques est réalisé.

L'effet de la température (loi de Kirchhoff) et des changements d'état éventuels des réactifs et des produits de la réaction sur les grandeurs standard de réaction est évalué.

La détermination des chaleurs de réactions par calorimétrie est explicitée, et par là-même le calcul de la « température de flamme ».

Les potentialités pour l'application au stockage de l'énergie sont évoquées.

B. Objectifs d'apprentissage du chapitre

Ecrire l'équation bilan d'une réaction de combustion avec le dioxygène gazeux pour un combustible donné, dresser le tableau d'avancement associé et calculer l'avancement maximal (identification du réactif limitant). En déduire une empreinte CO ₂ liée à la combustion	O15, E6
Comprendre la nécessité d'introduire les grandeurs de réaction ($\Delta_r\bar{H}$, $\Delta_r\bar{U}$ et $\Delta_r\bar{S}$) quand une réaction chimique se produit dans le système.	O16
Savoir définir et utiliser l'état standard	O16
Savoir calculer $\Delta_r\bar{H}^\circ$ et $\Delta_r\bar{S}^\circ$ à partir des tables (loi de Hess).	O16
Associer la chaleur d'une réaction chimique à la variation des fonctions d'états ΔU et ΔH (suivant les conditions expérimentales)	O16
Connaître le principe d'une mesure calorimétrique.	O16, RM7, TP1

Savoir exploiter une mesure calorimétrique : calcul de la température finale (température de flamme) OU détermination d'une chaleur de réaction.	RM7
Intégrer des éventuels changements d'état des réactifs et/ou des produits	RM5, RM7
Connaître la signification des pouvoirs calorifiques (PCI et PCS). Savoir établir la relation entre PCI et PCS. Discuter l'intérêt d'un dispositif pratique permettant la liquéfaction de la vapeur d'eau (« échangeur à condensation »)	RM5, RM7, E6
Savoir calculer $\Delta_r\bar{H}^\circ$ et $\Delta_r\bar{S}^\circ$ à différentes températures (loi de Kirchhoff).	RM7
Distinguer aspects enthalpiques et entropiques d'une réaction chimique.	RM7

Chapitre 6 : Le potentiel thermodynamique – Application aux changements d'état du corps pur

(Cours : semaine 12 – 1h ; TD : semaine 13 – 2h ; TP : semaine 10 ou 11 – 3h)

A. Résumé du chapitre

Les limites d'utilisation de la fonction entropie (nécessitant des calculs relatifs au milieu extérieur et pas seulement au système) pour prédire le sens d'une transformation sont rappelées et les avantages du recours aux fonctions potentiel thermodynamique pour cette prédition sont explicités. La fonction enthalpie libre G (ou énergie libre de Gibbs) est introduite et les conditions de son utilisation comme fonction potentiel sont établies.

L'expression différentielle des fonctions d'état étudiées établie dans le cas d'un système de masse variable permet de définir le potentiel chimique.

Il est alors possible d'utiliser la fonction G pour étudier quantitativement les changements d'état du corps pur, et d'établir l'équation de Clapeyron, modélisant la pente des courbes de changement d'état dans le diagramme (P, T) . L'intégration de cette équation est réalisée pour la vaporisation et la sublimation, moyennant l'introduction de 3 hypothèses.

B. Objectifs d'apprentissage du chapitre

Citer les propriétés d'un potentiel thermodynamique	O17
Donner l'expression de la fonction potentiel G et calculer ΔG sur une transformation physique ou chimique donnée.	O17, RM5
Calculer ΔrG° pour une réaction chimique donnée	O16, RM7
Conclure sur le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique se déroulant dans les conditions standard.	RM7
Intégrer la relation de Clapeyron en précisant à chaque étape de la démonstration les hypothèses formulées et exploiter la relation linéarisée	RM5, TP2
Discuter la valeur relative des pentes des courbes figurant sur le diagramme (P, T) d'un corps pur	RM5

Outils

- O1 Energie
- O2 Système et variables
- O3 Transformations d'un système
- O4 Le modèle du Gaz Parfait
- O5 La pression de vapeur saturante (P^* ou P_{vs})
- O6 La capacité thermique
- O7 Changements d'état du corps pur
- O8 Diagrammes thermodynamiques
- O9 Propriétés d'une fonction d'état – Intérêt en Thermodynamique
- O10 Le premier principe de la Thermodynamique
- O11 La fonction enthalpie
- O12 Le second principe de la Thermodynamique – Cas des machines thermiques
- O13 L'entropie et le second principe
- O14 Irréversibilités
- O15 Avancement d'une réaction chimique
- O16 Grandeurs standard de réaction
- O17 Enthalpie libre, fonction potentiel, potentiel chimique

O1 : Energie

A. Observation

Soit une masse reliée à une poulie. L'axe de la poulie est relié à une petite génératrice, laquelle alimente un circuit électrique comportant une ampoule. Tant que la masse est immobile, il ne se passe rien, la lampe est éteinte, aucun courant électrique ne circule dans le circuit. Si on libère la masse, plusieurs transformations ont lieu : une transformation mécanique correspondant au déplacement de la masse qui atteint une certaine vitesse ; elle communique un mouvement de rotation à la poulie et à la génératrice ; un courant électrique est produit dans la génératrice, il traverse l'ampoule, qui s'échauffe et émet de la lumière. Une fois que la masse s'immobilise (elle atteint le sol ou la longueur de la ficelle qui la maintient la bloque), tout redevient immobile, l'ampoule s'éteint, un nouvel état de repos est atteint.

Dans cette expérience, de nombreux phénomènes physiques interviennent : mécaniques, électriques, électromagnétiques et thermiques. Ils concernent des domaines très variés de la Physique, obéissant à des lois très diverses. Mais une grandeur physique commune relie tous ces phénomènes : c'est l'énergie. Cette énergie prend ici quatre formes spécifiques aux quatre types de phénomènes physiques rencontrés : l'énergie mécanique, avec ses deux variantes, l'énergie potentielle de la masse dans le champ gravitationnel terrestre, transformée en énergie cinétique lorsque la masse se déplace, atteint une certaine vitesse et entraîne l'axe de la poulie. Dans la génératrice, un aimant est entraîné en rotation par le mouvement de l'axe et crée un courant électrique dans le circuit. L'énergie est ici sous forme électrique, c'est-à-dire que des charges électriques circulent avec une certaine intensité (courant) et sous une certaine tension. Dans l'ampoule, la résistance du filament s'échauffe par effet Joule (c'est la chaleur ou énergie thermique), et atteint une température élevée, à laquelle elle émet de la lumière, c'est à dire un rayonnement électromagnétique visible. Dans cette expérience, la source d'énergie est l'énergie potentielle de la masse ; tout s'arrête lorsqu'elle n'est plus disponible.

Transcription de la vidéo : https://www.pairform.fr/doc/58/273/880/web/co/module_module_1-1_2.html

B. Energie cinétique et énergie potentielle

1. Energie cinétique

L'énergie cinétique est l'énergie que possède un système de masse donnée du fait de son mouvement. Elle est égale au travail nécessaire pour faire passer ce système du repos à son mouvement.

L'énergie cinétique d'un système de masse m animé d'une vitesse v (non relativiste) est donnée par la relation :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

2. Energie potentielle

L'énergie potentielle est l'énergie que possède un système du fait de sa position par rapport à un autre système avec lequel il est en interaction, c'est-à-dire qui lui applique une force.

Si \vec{F} est la force exercée sur le système, la variation de l'énergie potentielle du système entre 2 positions est égale à l'opposé du travail de \vec{F} nécessaire pour déplacer le système entre ces deux positions, et ce quel que soit le chemin utilisé.

Attention, on ne peut définir l'énergie potentielle que pour les forces telles que le travail est indépendant du chemin suivi (on dit alors que la **force** est **conservative**). Par exemple il n'est pas possible de définir une énergie potentielle pour une force de frottement.

Si la force appliquée au système est conservative, alors pour un déplacement élémentaire $d\vec{l}$ du système, la variation d'énergie potentielle est donnée par :

$$dE_P = -\delta W(\vec{F}) = -\vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Exemple 1 : L'énergie potentielle due au poids est appelée énergie potentielle de pesanteur. Pour un point matériel de masse m elle s'écrit : $E_P = - \int m\vec{g} \cdot d\vec{l} = mg \int dz = mg(z - z_0)$, avec un axe vertical orienté vers le haut et z_0 la cote de référence (arbitraire) pour laquelle l'énergie potentielle de pesanteur est nulle.

Exemple 2 : L'énergie potentielle due à la force exercée par un ressort est appelée énergie potentielle élastique. Pour un point matériel fixé à un bâti par l'intermédiaire d'un ressort, elle s'écrit : $E_P = - \int -k(x - x_0) \vec{u}_x \cdot d\vec{l} = \int k(x - x_0) dx = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$ avec k la constante de raideur du ressort, \vec{u}_x le vecteur unitaire portant un axe le long du ressort et x_0 la position telle que l'allongement soit nul.

Exemple 3 : L'énergie potentielle due à la force exercée par une particule chargée de charge Q sur une autre particule de charge q , placée à la distance r , est appelée énergie potentielle électrostatique. Elle s'écrit : $E_P = - \int \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r \cdot d\vec{l} = - \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \int \frac{dr}{r^2} = \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0 r}$

D'autres énergies potentielles peuvent être définies, il suffit que la force soit conservative.

C. Energie totale, caractère macroscopique et microscopique de l'énergie

Ce paragraphe et le suivant sont largement inspirés de l'article : "Energie interne", Wikipédia, l'encyclopédie libre, https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_interne (page consultée le 5 décembre 2019).

L'énergie totale d'un système thermodynamique constitué de particules, molécules ou atomes, peut être décomposée en deux catégories :

1. Les énergies cinétiques correspondant au mouvement du système dans son ensemble ainsi qu'aux mouvements des particules qui le constituent.
2. Les énergies potentielles dues aux interactions du système avec le milieu extérieur par l'intermédiaire de champs, gravitationnel, électriques ou magnétiques mais aussi dues aux interactions entre les molécules, ions, atomes, électrons, noyaux, nucléons... qui constituent ce système.

Chacune de ces catégories peut être séparée en deux niveaux :

1. Un niveau macroscopique, sensible à nos sens c'est-à-dire à notre échelle humaine, correspondant à l'énergie cinétique macroscopique du système en mouvement dans un référentiel donné : $E_{C,macro}$ et aux énergies potentielles macroscopiques du système placé, par exemple, dans des champs de gravitation, électriques ou magnétiques : $\sum E_{P,macro}$
2. Un niveau microscopique inaccessible à nos sens, correspondant aux énergies cinétiques microscopiques que l'on peut assimiler à l'agitation thermique des particules : $\sum E_{C,micro}$ (on peut relier l'énergie cinétique microscopique moyenne des particules dans un gaz à la température de ce gaz (cf. O4)) et à toutes les énergies potentielles d'interactions microscopiques que l'on peut assimiler, entre autres, aux énergies de liaison chimique et aux énergies d'interactions entre les nucléons (énergies nucléaires) : $\sum E_{P,micro}$.

L'énergie totale d'un système s'écrit donc :

$$E_{totale} = E_{C,macro} + \sum E_{P,macro} + \sum E_{C,micro} + \sum E_{P,micro}$$

D. Energie interne

Par définition, la somme des énergies microscopiques constitue *l'énergie interne U* du système, c'est-à-dire son énergie propre :

$$U = \sum E_{C,micro} + \sum E_{P,micro}$$

Étant donné la complexité des interactions au niveau microscopique, l'énergie interne U n'est pas calculable et c'est ce qui explique que la plupart des fonctions d'état du système, qui en dépendent (exceptée l'entropie S (cf. O13)), ne sont pas connues de façon absolue (c'est aussi le cas des énergies potentielles qui dépendent d'une référence). On peut uniquement calculer leur variation. *L'énergie interne est une fonction d'état du système* (cf. O9). Sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial d'équilibres et non pas de la nature de la transformation. Sa différentielle dU est une différentielle totale exacte (cf. O9). C'est une *grandeur extensive* qui dépend de la quantité de matière constituant le système.

E. Sources d'énergie primaire

Dans la vie de tous les jours, on parle rarement d'énergie cinétique, potentielle ou interne ; pourtant, nous achetons et consommons quotidiennement de l'énergie, que l'on qualifie d'électricité, d'essence... Comment relier l'énergie « du quotidien » à l'énergie « de la Physique » ? Cela nécessite de définir en premier lieu la notion d'énergie primaire, source de nos énergies du quotidien, et de la relier aux formes d'énergies décrites ci-dessus.

1. Définitions

Une source d'énergie primaire est une forme d'énergie disponible dans la nature avant toute transformation. Elle peut être utilisable directement, ou nécessiter des transformations pour être utilisable et transportable facilement. Les énergies primaires constituent des énergies stockées.

On distingue 4 formes d'énergie primaire ; trois sont d'origine microscopique, une d'origine macroscopique :

- **L'énergie nucléaire** : elle est générée par les processus de fission (**uranium** fissile utilisé comme combustible) ou de fusion (non maîtrisée, mais à l'origine de l'énergie transmise par le **soleil**) ; il s'agit d'une énergie potentielle microscopique.
- **L'énergie chimique** : elle regroupe l'ensemble des **combustibles d'origine fossile** (charbon, gaz naturel, pétrole, lignite...) et la **biomasse** ; il s'agit aussi d'une énergie potentielle microscopique.
- **L'énergie thermique** : d'origine terrestre, on la qualifie de **géothermique** ; elle est fournie pour les nappes souterraines d'eau ou de gaz chauds ; c'est une énergie cinétique microscopique (agitation thermique des molécules).
- **L'énergie mécanique** : elle regroupe l'énergie provenant des forces naturelles ; l'énergie hydraulique peut être une énergie potentielle macroscopique (**chutes d'eau, barrage**) et une énergie cinétique macroscopique (**cours d'eau**) ; l'énergie marémotrice (**marées**) et l'énergie éolienne (**vents**) sont des énergies cinétiques macroscopiques.

Remarque 1 : nous avons choisi ici de classer l'énergie solaire comme source d'énergie primaire de nature nucléaire. Elle pourrait également être considérée comme source d'énergie thermique, puisque la fusion nucléaire qui siège dans le soleil fournit de la chaleur (ce qui est également le cas pour la fission de l'uranium dans un réacteur nucléaire, qui génère de la chaleur). Elle peut également être vue comme une source de rayonnement.

Remarque 2 : l'énergie mécanique humaine et animale n'est pas prise en compte comme source d'énergie primaire car elle est obtenue par le métabolisme de la biomasse, énergie primaire chimique.

Remarque 3 : la biomasse, les énergies fossiles, l'eau, le vent... pourraient ne pas être considérée comme des énergies primaires car elles résultent de transformations induites par l'énergie solaire...

2. Caractère renouvelable de certaines énergies primaires

Les énergies renouvelables (**EnR** en abrégé) sont des sources d'énergie dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain. Elles proviennent de phénomènes naturels cycliques ou constants induits par les astres : le Soleil essentiellement pour la **chaleur et la lumière solaires** qu'il génère, mais aussi l'attraction de la Lune (**marées**) et la chaleur générée par la Terre (**géothermie**). Le Soleil et la Terre sont également à l'origine de la photosynthèse permettant la croissance de la **biomasse**. L'inégale répartition de l'énergie solaire chauffe également de manière inégale les masses d'air : l'air plus chaud monte, l'air plus froid descend, ce qui est à l'origine des **vents**. La présence de **chutes et de cours d'eau** sur Terre constitue également une source d'énergie renouvelable.

Remarque : le caractère renouvelable d'une source d'énergie dépend d'une part de la vitesse à laquelle la source est consommée, et d'autre part de la vitesse à laquelle elle se renouvelle. L'usage intensif des sols et la déforestation induite par le prélèvement massif et rapide de la biomasse peuvent ainsi rendre discutable, dans certains cas, son caractère renouvelable.

Sont considérées comme **non renouvelables l'ensemble des énergies fossiles et l'uranium**.

F. Energie finale

L'énergie finale est celle dont dispose l'utilisateur, c'est-à-dire celle qui est consommée et/ou achetée. L'électricité disponible à la prise de courant, le litre d'essence sans plomb que l'on met dans son véhicule... sont des énergies finales. Elles sont le résultat de multiples transformations (conversions, transferts (cf. RM1)) des énergies primaires, induisant des pertes énergétiques (cf. RM1 et E1). L'énergie finale n'est qu'une fraction de l'énergie primaire initiale, une fois que celle-ci a été transformée, stockée, transportée et enfin distribuée au consommateur final.

L'énergie électrique est le résultat de transformations plus ou moins nombreuses de différentes énergies primaires :

- Energie nucléaire (uranium) → énergie thermique → énergie mécanique → énergie électrique
- Energie mécanique (eau d'un barrage) → énergie électrique
- Energie solaire (rayonnement) → énergie électrique

Chaque flèche ci-dessus représente l'action d'un convertisseur d'énergie (cf. RM1), fonctionnant avec un certain rendement de conversion (cf. E1).

Certaines énergies primaires constituent des énergies finales : la biomasse, le gaz naturel. Si elles ne subissent pas de transformation, elles doivent cependant souvent être transportées, avec des dispositifs caractérisés également par un rendement de transport (cf. E1).

Plus le circuit de transformation est court (par exemple un chauffe-eau solaire individuel), plus la quantité d'énergie finale sera proche de celle de l'énergie primaire puisée dans le stock (cf. E1).

G. Energie utile

L'énergie utile est celle qui procure le service recherché. Dans le secteur tertiaire et résidentiel, il s'agit par exemple de chaleur à basse et moyenne température pour le chauffage et la climatisation, de travail électrique pour l'éclairage et le fonctionnement des appareils électroménager ; dans le secteur agricole, de travail mécanique pour travailler la terre, de chaleur pour le chauffage des locaux d'élevage ; dans le secteur industriel, de chaleur et de travail mécanique, électrique ou électromagnétique pour transformer la matière ; dans le secteur des transports, de travail mécanique pour faire avancer les véhicules.

Globalement l'énergie utile se décline donc sous la forme de travail (électrique ou électromagnétique, noté W_e , et mécanique W_m), et de chaleur (par convection ou conduction Q_c et rayonnement Q_r). Ces grandeurs constituent des énergies transférées. On pourra aussi les noter sans distinction W et Q .

On parle aussi d'énergie calorifique pour la chaleur, et d'énergie non calorifique pour le travail (cf. RM3).

L'énergie utile constitue le dernier maillon d'une chaîne énergétique (cf. RM1)

Exemple : Chauffage d'un bâtiment – L'énergie utile est la chaleur fournie à l'occupant du bâtiment. L'énergie finale peut-être de l'électricité (chauffage électrique), et dans ce cas les sources possibles d'énergie primaire sont l'uranium, les énergies fossiles, l'éolien, le solaire, l'hydraulique, la biomasse ou un mix de certaines d'entre elles. L'énergie finale peut également être le fioul directement brûlé dans une chaudière, et l'énergie primaire

est dans ce cas de l'énergie fossile. Si l'énergie finale provient de l'incinération de déchets ménagers, l'énergie primaire rassemble l'ensemble des sources ayant permis la fabrication des produits à l'origine de ces déchets...

H. Unités

L'unité du système international pour quantifier l'énergie est *le Joule*. Un Joule représente le travail d'une force d'1 N dont le point d'application se déplace d'1 m dans la direction de la force.

C'est une quantité d'énergie perçue comme petite dans l'activité courante d'un être humain, ce qui handicape son usage dans certaines circonstances ; on utilise alors couramment le kilojoule ($1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J}$), le mégajoule ($1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$)... voire l'hexajoule ($1 \text{ hexaJ} = 10^{18} \text{ J}$) pour quantifier la consommation énergétique mondiale (cf. E1).

Exemple : pour monter un étage (environ 3 m de hauteur), un homme de 75 kg dépense une énergie de 2,2 kJ.

A l'inverse, pour quantifier des valeurs très faibles de l'énergie, comme l'énergie des particules élémentaires constituant les atomes, on utilise *l'électron-volt* : 1 eV mesure l'énergie cinétique gagnée par un électron accéléré par une différence de potentiel d'1 V, soit : $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

La calorie (cal) est une unité ancienne de l'énergie. Elle représente la quantité de chaleur nécessaire pour éléver d'1°C la température d'1 g d'eau ; on a donc $1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$. C'est l'unité qui reste utilisée pour mesurer le pouvoir énergétique des aliments.

Dans l'industrie (et sur les factures d'électricité !), c'est le *kilowatt-heure* (kW.h ou kWh) qui quantifie l'énergie. 1 kWh correspond à l'énergie consommée par un appareil délivrant une puissance de 1000 watts fonctionnant pendant une durée d'1 heure. On a donc : $1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$

Il est fait usage également du watt-heure (Wh) et des multiples par milliers du kWh que sont le mégawatt-heure (MWh) et le gigawatt-heure (GWh).

Enfin, la *tonne d'équivalent pétrole* (tep), correspondant à l'énergie calorifique obtenue par la combustion d'1 tonne de pétrole « moyen » est également utilisée ; $1 \text{ tep} = 4,186 \cdot 10^{10} \text{ J}$.

O2 : Système et variables

La thermodynamique emploie un langage qui lui est propre et des termes auxquels est attaché un sens précis. Il est donc important de bien maîtriser ce langage.

A. Système et milieu extérieur

On appelle **système (σ)** la partie de l'univers étudiée. Le système est défini par ses constituants (quantité et nature de la matière) et par la portion de l'espace qu'il occupe (limitée par une surface réelle ou fictive, déformable ou non). Le reste de l'univers est le **milieu extérieur (σ_1)**.

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie et de matière entre le système (σ) et le milieu extérieur (σ_1). Selon les possibilités d'échanges, on qualifiera le système (σ) de :

- **système isolé** : ce système ne peut échanger ni énergie, ni matière, avec le milieu extérieur,
- **système fermé** : ce système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière,
- **système ouvert** : ce système peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur.

La convention de signe utilisée pour qualifier les échanges est celle dite du banquier. Le système étant la référence,

- *ce qui est reçu par le système est compté positivement,*
- *ce qui est cédé par le système est compté négativement.*

Parmi les diverses formes que peut prendre le milieu extérieur (σ_1), il convient de définir le cas d'une **source de chaleur parfaite ou thermostat** : une source de chaleur n'échange que de la chaleur avec le système (σ) et sa température reste constante tout au long de la transformation. Dans une machine thermique ditherme (cf RM6), on qualifie de source chaude et source froide les deux sources qui échangent de la chaleur avec le fluide constituant le système, relativement aux valeurs de leurs températures respectives.

On distingue les **systèmes physiques** qui ne subissent pas de transformation chimique (pas de modification des molécules ou particules qui composent le système), des **systèmes chimiques** qui sont le siège de réactions chimiques.

B. Les variables d'état d'un système

1. Définitions

Les variables d'état permettent de définir complètement l'état d'un système à l'échelle macroscopique à un instant donné. Les variables d'état sont des grandeurs mesurables. Une variable d'état peut être définie localement (dans une partie homogène du système) ou bien pour l'ensemble du système si celui-ci est entièrement homogène.

Lorsqu'un système est en ***état d'équilibre***, les variables d'état sont uniformes et constantes dans le temps dans toute partie homogène du système.

On distingue deux types de variables d'état :

- Les ***variables extensives*** sont des variables dépendant de l'étendue du système. Ces grandeurs sont additives.

Exemple : masse, volume, charge électrique, nombre de moles

- Les ***variables intensives*** sont des variables indépendantes de l'étendue du système.

Exemple : masse volumique, concentration, pression, température, indice de réfraction, tension superficielle...

Le nombre de variables d'état nécessaires pour étudier la transformation d'un système d'un état initial à l'équilibre vers un état final à l'équilibre sera en général limité. Par exemple, dans le cas d'une transformation subit par un système fermé, homogène, initialement en équilibre (variables uniformes) et qui ne subira pas de modification de sa composition, le nombre de variables d'état nécessaires pour caractériser l'état du système se limitera à deux. Ces variables devront être indépendantes, c'est-à-dire qu'elles pourront varier indépendamment l'une de l'autre. (Exemple : P et T , P et V , T et V).

La variance d'un système est le nombre de variables indépendantes qu'il est nécessaire et suffisant de fixer pour définir complètement l'état du système. Ainsi, pour un système fermé, constitué par n moles de gaz parfait (n constant), la variance est 2, car il suffit de fixer les valeurs de deux des trois variables (P , V , T) pour connaître la troisième en utilisant l'équation d'état du gaz étudié ($V = nRT/P$).

2. La température

Les particules (atomes, molécules, ions) qui constituent la matière sont perpétuellement en mouvement. Il s'agit soit de mouvements désordonnés dans le cas des fluides (gaz ou liquide), soit d'oscillations autour d'une position d'équilibre dans le cas de solides.

La température d'un système est une mesure macroscopique du degré d'agitation microscopique des particules de ce système : plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique des particules est intense.

Pour un **gaz parfait monoatomique**, la température est liée à l'énergie cinétique moyenne E_C des atomes ou molécules qui le composent. On définit la température T du gaz par la relation :

$$\frac{3}{2}k_B T = E_C$$

La constante $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann (1844-1906). Elle est liée au nombre d'Avogadro N_A et à la constante des gaz parfaits $R = 8.31$ J/K par la relation :

$$R = N_A k_B$$

3. La pression

La pression est définie comme une force F par unité de surface S . La force est appliquée de façon normale à la surface et $P = \frac{F}{S}$.

La pression se mesure en Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$). D'autres unités courantes sont le bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), l'atmosphère ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$), le mm de colonne d'eau ($1 \text{ mm colonne d'eau} = 9,8 \text{ Pa}$), le mm de mercure ($760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm}$) et le torr ($1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$).

Pour un gaz, la pression est due aux chocs de ses molécules sur une surface. Un modèle simple d'un instrument de mesure de la pression d'un gaz est le baromètre à mercure conçu par Torricelli au XVII^{ème} siècle (Figure O2-1). Avec cet appareillage, la pression du gaz s'exerce sur le mercure du récipient et le fait s'élever dans un tube fermé sous vide. La pression s'exprime directement par la hauteur de mercure dans la colonne.

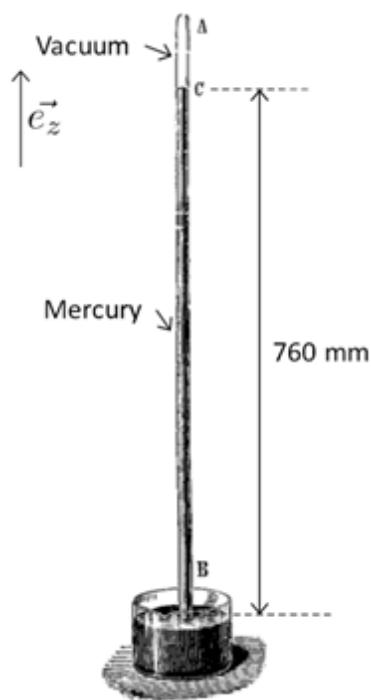


Figure O2-1 : Baromètre de Torricelli

Exercice : En partant de la loi fondamentale de la statique des fluides ($dP = -\rho gdz$), avec P , la pression, ρ la masse volumique et z l'altitude du point considéré, montrer que la hauteur de mercure BC est égale à 760 mm si le baromètre de Torricelli est placé dans une atmosphère de pression $P = 1 \text{ atm} = 1013 \text{ mbar} = 101325 \text{ Pa}$ (la masse volumique du mercure vaut $13,6 \text{ g/cm}^3$).

4. Le volume

Le volume d'un système peut être fixe ou varier lors d'une transformation.

Pour un système constitué de phases condensées identiques chimiquement (solide et/ou liquide) dans l'état initial et dans l'état final, et subissant des variations de température et de pression, la variation de volume pourra être considérée comme négligeable. En revanche, pour un système ayant au moins une phase gaz dans l'état initial ou/et dans l'état final, la variation de volume du système devra être considérée.

5. Conditions normales de température et de pression (CNTP)

Cet paragraphe est librement inspiré de l'article : "Conditions normales de température et de pression", Wikipédia, l'encyclopédie libre, https://fr.wikipedia.org/wiki/Conditions_normales_de_temp%C3%A9rature_et_de_pression (page consultée le 04 janvier 2022).

Les conditions normales de température et de pression sont des conditions pratiques, en partie arbitraires, d'expérimentation et de mesure en laboratoire en physique et en chimie. Elles permettent des comparaisons commodes entre résultats expérimentaux. Les conditions les plus usuelles, que nous retiendrons dans le cadre de ce cours, fixent la **température normale à 0°C (=273,15 K)** et la **pression normale à 1 atm (=1,013 bar = 101 325 Pa)**, soit la pression atmosphérique moyenne au niveau de la mer.

Il existe toutefois d'autres définitions : l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a défini en 1982 comme CNTP une température de 0°C et une pression de 1 bar ; dans l'industrie pétrolière et gazière, on utilise fréquemment comme conditions normales la température de 15 °C et la pression de 1 atm, au Québec, TAPN (température ambiante et pression normale) indique une température de 25°C et une pression de 1 atm...

Attention : ne pas confondre CNTP et conditions standard à la température T , pour lesquelles la pression vaut $P^0 = 1 \text{ bar}$ (cf. O16).

O3 : Transformations d'un système

Une transformation d'un système est une évolution d'un **état d'équilibre** (dit état initial) vers un autre état d'équilibre (dit état final). Les variables d'état décrivant un état d'équilibre ont des valeurs fixes dans le temps, le système est à la fois en équilibre interne et en équilibre avec le milieu extérieur.

Une perturbation venant d'une modification du milieu extérieur provoquera la transformation d'un système. Pendant la transformation, il y a forcément variation de certaines variables d'état, et il peut y avoir échange de chaleur et/ou de travail (cf. O10), échange de matière (hors programme de 1^{ère} année), modification de la matière (cf. O7, O15 et O16).

Voici différents types de transformations :

Ouverte : si l'état initial est différent de l'état final

Cyclique (ou fermée) : si l'état initial est identique à l'état final

Isochore : si le volume du système est constant au cours de la transformation

Isobare : si la pression du système est constante au cours de la transformation

Monobare : si la pression du système dans l'état initial et dans l'état final est la même, mais est différente au cours de la transformation ; c'est le cas par exemple quand la pression extérieure est constante ($P_i = P_f = P_{ext.}$) -> à rediscuter

Isotherme : si la température du système est constante au cours de la transformation ; attention, la transformation peut cependant s'accompagner d'un échange de chaleur.

Monotherme : si la température du système dans l'état initial et dans l'état final est la même, mais est différente au cours de la transformation ; c'est le cas par exemple quand la température extérieure est constante ($T_i = T_f = T_{ext.}$) -> à rediscuter

Adiabatique : s'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur au cours de la transformation ; attention, la température du système varie en général, bien qu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Au plan pratique, toute transformation réalisée de manière très rapide peut être considérée comme adiabatique, les transferts de chaleur entre le système et le milieu extérieur n'ayant pas le temps d'avoir lieu.

On peut supposer que ces transformations soient réalisées de deux façons : soit de façon réversible, soit de façon irréversible.

Une transformation réversible est une transformation idéale qui ne pourra jamais être réalisée dans la réalité. C'est une transformation modèle pour laquelle il est supposé que le système suive une succession (une infinité) d'états d'équilibre avec le milieu extérieur à tous les instants de la transformation. Une évolution de la transformation en sens inverse fera repasser le système et le milieu extérieur par les mêmes états d'équilibres. Il y a continuité des grandeurs intensives décrivant le système, absence de phénomènes dissipatifs et lenteur de la transformation, que l'on qualifie de quasi-statique. La réversibilité est un cas limite mathématique ou une idéalisation.

Remarque : une transformation monotherme (respectivement monobare) et réversible est forcément isotherme (respectivement isobare).

En effet, dans la pratique, toutes *les transformations réelles sont irréversibles* car l'évolution des variables d'état du système (température, pression...) ne peut se faire partout en même temps de façon homogène. Le système ne peut donc pas être à tout instant en équilibre interne, et a fortiori en équilibre avec le milieu extérieur. Il est donc impossible de connaître l'état du système au cours d'une transformation irréversible car les variables d'état ne sont pas homogènes en son sein. Il sera donc également impossible de faire la même transformation en sens inverse car impossible de faire repasser le système par les mêmes déséquilibres internes. La transformation irréversible (réelle) est ainsi caractérisée par l'inhomogénéités des grandeurs intensives, et/ou la brutalité et la rapidité de la transformation, et/ou la présence de phénomènes dissipatifs.

Quelques sources d'irréversibilité sont décrites en O14. La quantification des irréversibilités sera traduite par le second principe de la Thermodynamique (cf. O12) et la manipulation de la fonction d'état entropie (cf. O13).

O4 : Le modèle du Gaz Parfait

A. Qu'est-ce qu'un gaz ?

Un gaz est un ensemble d'atomes ou de molécules très faiblement liées qui n'a pas de volume propre, mais qui s'étend dans tout le volume disponible. On peut généralement associer une température et une pression au gaz qui résultent du mouvement des atomes ou molécules : la pression est liée à la force exercée par les atomes/molécules sur les parois du récipient contenant le gaz ; la température est liée à l'énergie cinétique des atomes/molécules (cf. O2). La **théorie cinétique des gaz** (hors programme) s'intéresse aux mouvements et interactions entre les atomes de gaz.

Les applications de la théorie cinétique des gaz sont nombreuses : on peut citer notamment les machines thermiques (moteur, pompe à chaleur), mais aussi l'étude de l'atmosphère terrestre (météorologie, climatologie), la physiologie (i.e. gaz dissous dans le sang), l'industrie alimentaire (e.g. levée de la pâte à pain, boissons gazeuses).

B. Observations expérimentales

Vers 1670 en Angleterre, Robert Boyle (1627-1691) constata que l'air oppose une force accrue à mesure qu'on le comprime. Il envisagea alors d'étudier l'élasticité de l'air à l'aide d'un dispositif très simple (Figure O4-1), sans prendre cependant de précautions particulières quant au maintien du gaz à une température constante. Un tube en U, dont la grande branche est ouverte à l'atmosphère, renferme de l'air dans la partie fermée. L'égalité des niveaux dans chacune des branches indique que la pression exercée sur l'échantillon de gaz est égale à la pression atmosphérique. On peut alors augmenter la pression du gaz en rajoutant du mercure dans le tube, et mesurer, à chaque ajout, la dénivellation correspondant à la surpression et les variations de volume du gaz. Boyle a ainsi obtenu les résultats expérimentaux présentés à la Figure O4-1.

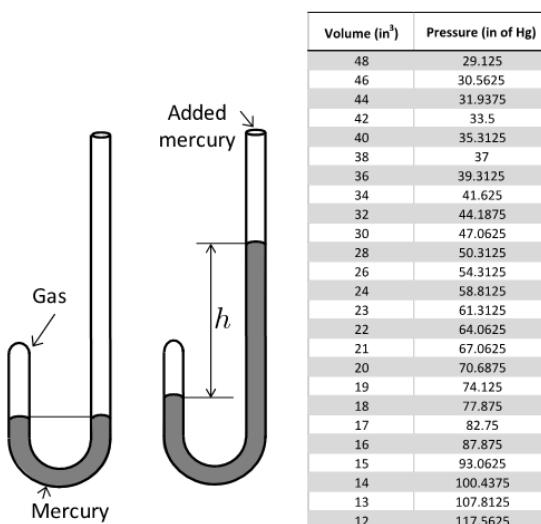


Figure O4-1 : Expérience de Boyle

1. Loi de Boyle-Mariotte

A la même époque, en France, l'abbé Edme Mariotte (1620-1684) obtint des résultats identiques à ceux de Boyle. L'ensemble de ces travaux aboutit à la formulation d'une loi :

Pour une quantité fixée du même gaz à température constante, le produit de la pression par le volume est constant :

$$PV = \text{Constante}$$

Exercice : A l'aide des résultats de Boyle (Figure O4-1), en représentant les données de Boyle sur un graphique judicieusement choisi, prouver la loi de Boyle-Mariotte.

2. Loi de Charles et loi de Gay-Lussac

Une centaine d'années après les travaux de Boyle et Mariotte, Jacques Charles (1746-1843) mesura l'effet des variations de température sur le volume d'un échantillon d'air maintenu sous une pression constante (Figure O4-2).

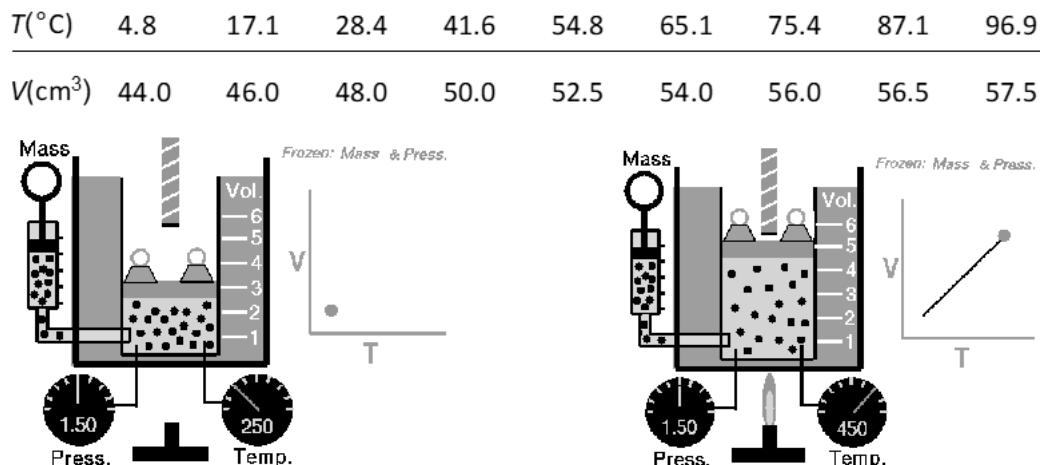


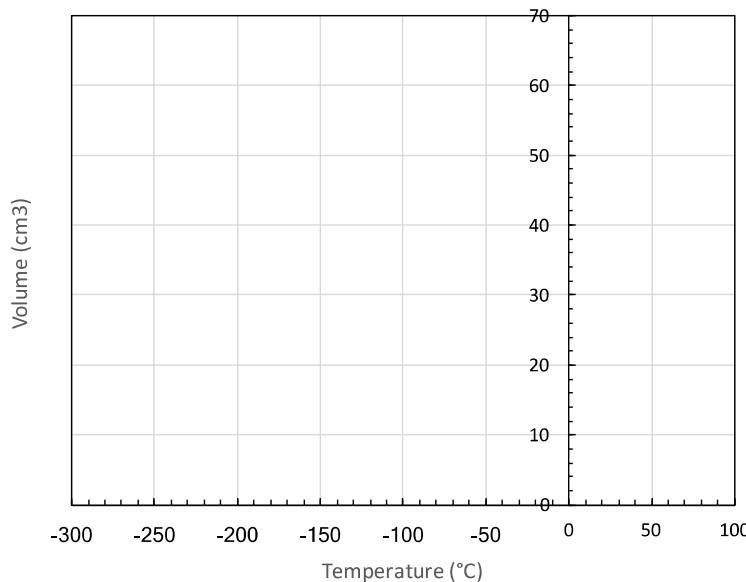
Figure O4-2 : Expérience de Charles

Il montra la relation suivante :

$$V = c(T + T_0) = V_0(1 + \alpha T)$$

où T est la température (en degrés Celsius), $T_0 = 273,15^{\circ}\text{C}$ une constante, c une constante de proportionnalité, V_0 le volume du gaz à 0°C , et $\alpha = 1/T_0$, le coefficient de dilatation du gaz à pression constante.

Exercice : Tracer les points expérimentaux de Charles (Figure O4-2) sur le graphe ci-dessous. Prouver la validité de la loi de Charles et retrouver la valeur de la constante T_0 .



Gay-Lussac compléta les travaux de Charles par la loi suivante :

A volume constant, l'échauffement d'une masse de gaz produit un accroissement de pression proportionnel à l'augmentation de température :

$$P = P_0(1 + \beta T)$$

où P est la pression du gaz à 0°C, et le coefficient β vaut $\beta = \alpha = 1/T_0$.

Ces résultats amenèrent Lord Kelvin à penser que le point d'intersection à $T_0 = -273^\circ\text{C}$ devait correspondre à un minimum de la température au-dessous de laquelle il était impossible de descendre. D'où l'idée d'une **échelle absolue de température**, laquelle est maintenant universellement utilisée par les scientifiques :

$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Nous retrouvons ici la notion de température absolue, proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules (donc nécessairement positive ou nulle) (cf. O2).

La loi de Charles peut donc s'écrire sous la forme $V = k_1 T$ (à pression constante), expression dans laquelle T est la température absolue. A pression constante, le volume d'une masse de gaz est donc proportionnel à sa température absolue. De même, on peut dire qu'à volume constant, la pression d'une masse de gaz est proportionnelle à sa température absolue : $P = k_2 T$.

La température T , indépendamment proportionnelle à la pression et au volume, est donc proportionnelle à leur produit, d'où :

$$PV = k_3 T \quad (1)$$

C. Loi des Gaz Parfaits

En fait, des mesures plus précises que celles effectuées par Charles et Gay-Lussac ont montré que les gaz ne font qu'approcher le comportement décrit par les équations précédentes : ils s'en écartent d'autant plus que la pression est élevée et que leur température est proche du point d'ébullition du liquide correspondant. Pour des faibles pressions et des températures éloignées du point

d'ébullition, la loi combinée des gaz exprimée ci-avant (1) est en bon accord avec leur comportement. Cette loi ne s'applique rigoureusement qu'à un gaz dont la définition est la suivante :

Un gaz parfait est un gaz pour lequel l'énergie potentielle d'interaction des molécules est négligeable devant leur énergie cinétique.

Ainsi, en général, les gaz réels tendent vers le comportement des gaz parfaits quand leur pression devient faible, c'est à dire quand les chocs (interactions) entre molécules deviennent rares.

C'est pourquoi la loi (1) a reçu le nom de « **loi des gaz parfaits** ».

Suite aux travaux de Gay-Lussac qui constata que, lors de réactions chimiques, les volumes des gaz qui se forment ou qui réagissent sont dans un rapport simple (loi des volumes équivalents), Avogadro interpréta ces résultats en faisant l'hypothèse que **des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules**. On peut donc dire que, dans les mêmes conditions de température et de pression, le volume d'un gaz est proportionnel au nombre de molécules N , donc de moles n qu'il contient, d'où :

$$PV = nRT = n N_A k_B T$$

expression dans laquelle R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $k_B = \frac{R}{N_A} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$ (constante de Boltzmann) et $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro).

Dans le cas d'une mole de gaz, on a donc : $R = \frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$,

expression dans laquelle $P_0 = 1 \text{ atm} = 1013 \text{ mbar} = 101325 \text{ Pa}$, $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ et \bar{V}_0 est le volume molaire à la pression P_0 et la température T_0 , soit 22,4 L.

D. Energie interne d'un gaz parfait

Le modèle du gaz parfait néglige toute interaction entre les molécules de gaz, ce qui annule le terme d'énergie potentielle microscopique d'interaction dans l'expression de l'énergie interne. L'énergie interne d'un système (σ) constitué de gaz parfaits, ne dépend que de l'énergie cinétique microscopique des particules. Elle est donc seulement fonction de T .

L'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de sa température.

E. Mélange de gaz parfaits

Compte tenu des lois de Gay-Lussac et d'Avogadro, on peut aisément conclure qu'un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait.

La pression partielle P_i d'un gaz (n_i moles) dans un mélange (n moles) est la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul tout le volume occupé par le mélange dans les mêmes conditions de température.

Si P est la pression totale du mélange : $PV = nRT$ et $P_iV = n_iRT$. D'où :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} \quad \text{et} \quad P_i = x_i P$$

où $x_i = n_i/n$ est la fraction molaire du gaz dans le mélange.

La pression partielle d'un gaz dans un mélange est égale au produit de sa fraction molaire, $x_i = n_i/n$, dans le mélange par la pression totale.

F. Masse volumique - Densité d'un gaz parfait

1. Masse volumique

La masse volumique ρ d'un gaz est sa masse par unité de volume : $\rho = m/V$.

Exercice : En utilisant la loi des gaz parfaits, montrer que l'expression de la masse volumique d'un gaz dans un état 2 (pression P_2 , température T_2) s'écrit, en fonction de l'état 1 (pression P_1 , température T_1) : $\rho_2 = \rho_1 \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2}$

2. Densité d'un gaz

La densité d'un gaz 1 par rapport à un gaz 2 est égale au rapport des masses de chacun des gaz occupant le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression. On a donc :

$$d_{1/2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)_{T,P,V} = \left(\frac{n_1 M_1}{n_2 M_2} \right)_{T,P,V} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

où M_1 et M_2 sont les masses molaires de ces gaz.

Dans le cas où l'air ($M_{air} = 28,8 \text{ g/mol}$ voir ci-dessous)) est pris comme gaz de référence, on a :

$$d_{/air} = \frac{M}{M_{air}}$$

3. Masse molaire moyenne d'un mélange de gaz parfaits

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, les résultats précédents restent valables en considérant la masse molaire moyenne du mélange définie à partir des fractions molaires x_i et des masses molaires M_i par :

$$\bar{M} = \sum_i x_i M_i.$$

Exercice : Montrer que la masse molaire de l'air est égale à 28,8 g /mol.

G. Un mot sur les gaz réels

Les gaz réels s'écartent du comportement idéal dans le cas général. La figure O4-3 montre des exemples de variation du rapport PV/RT en fonction de la pression pour différents gaz. Selon la nature du gaz et/ou la pression, on observera des écarts positifs ou négatifs par rapport à la loi des gaz parfaits. Pour décrire le comportement de ces gaz, des équations d'état sont proposées à partir de résultats expérimentaux. L'une des plus connues est l'**équation de Van der Waals** (1873), qui fait intervenir des termes correctifs de la pression et du volume (A et B sont des constantes) :

$$\left(P + A \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nB) = nRT$$

O5 : La pression de vapeur saturante (P^* ou P_{vs})

La pression de vapeur saturante est liée à la tendance des molécules à passer de l'état liquide à l'état gazeux. Plus la pression de vapeur saturante d'une substance est élevée et plus cette substance aura tendance à s'évaporer (on dira qu'elle est d'autant plus « volatile »).

A. Cas du corps pur

La définition du corps pur est donnée dans O7.

1. Expérience

Plaçons dans un réservoir muni d'un piston et maintenu à température constante un corps pur uniquement gazeux (par exemple de la vapeur d'eau), et diminuons le volume du réservoir. Soit P la pression dans le réservoir. Trois étapes sont observées au cours de la diminution de volume :

- Au début, lorsque le volume du gaz diminue, on a bien sûr la pression P qui augmente.
- Lorsque P atteint une certaine valeur limite P^* la première goutte de liquide se forme, et si on continue ensuite à diminuer le volume du réservoir, on voit que P reste constante égale à P^* tant qu'il reste du gaz.
- Lorsque la dernière bulle de gaz disparait, on n'a plus que du liquide, et la pression P se remet à augmenter même si le volume ne diminue pratiquement plus

2. Définition de la pression de vapeur saturante dans la cas d'un corps pur

Dans le cas d'un **corps pur**, la pression de vapeur saturante (P^* ou P_{vs}) est simplement la pression de ce corps lorsqu'il est présent à l'équilibre à la fois sous forme liquide **et** sous forme gazeuse.

- Si $P > P_{vs}$: seul du liquide est présent à l'équilibre
- Si $P < P_{vs}$: seul du gaz est présent à l'équilibre
- Si $P = P_{vs}$: du gaz et du liquide sont tous les deux présents à l'équilibre

Remarque : Pour le changement d'état solide-gaz (appelé sublimation), on peut aussi définir une pression de vapeur saturante de sublimation, mais celle-ci étant beaucoup plus faible que la pression de vapeur saturante de vaporisation, nous ne la considérerons pas cette année.

B. Cas d'un mélange gazeux

1. Exemple

Prenons par exemple l'atmosphère terrestre, constituée principalement d'1/5 d' O_2 et de 4/5 d' N_2 , mais aussi d'autres gaz moins importants comme par exemple la vapeur d'eau. La propension de l'eau liquide à s'évaporer est totalement indépendante de la pression totale atmosphérique mais dépendra uniquement de la **pression partielle de vapeur d'eau** P_{H2O} . On rappelle la définition de la pression partielle (cf. O4) en considérant tous les gaz comme des gaz parfaits : $P_{H2O} = \frac{n_{H2O} RT}{V}$. Dans un air très sec (c'est-à-dire avec $P_{H2O} \sim 0$) l'eau liquide s'évaporera très facilement, et sous atmosphère humide (P_{H2O} relativement élevée) beaucoup moins : sous certains climats il est très difficile de faire sécher son linge.

2. Utilisation de la notion de pression de vapeur saturante pour des mélanges de gaz

On observe que dans le cas d'un mélange gazeux, la propension à l'évaporation ou à la liquéfaction est liée à la comparaison entre la pression de vapeur saturante définie pour un corps pur au § A.2 et la pression partielle du gaz (et non pas la pression totale !).

On peut alors définir la pression de vapeur saturante d'un corps i comme la pression partielle du gaz i telle que l'on ait équilibre liquide-gaz pour ce corps.

Soit P_i la pression partielle du gaz i dans le mélange ($P_i = \frac{n_i RT}{V}$ si mélange de gaz parfaits) et P_{vs} la pression de vapeur saturante définie pour le corps pur i :

- Si $P_i > P_{vs}$: le système n'est pas à l'équilibre : le gaz va se liquéfier et P_i va donc diminuer (soit jusqu'à atteindre P_{vs} à l'équilibre liquide-gaz, soit jusqu'à liquéfaction totale)
- Si $P_i < P_{vs}$: le système n'est pas à l'équilibre : du liquide va s'évaporer et P_i va donc augmenter (soit jusqu'à atteindre P_{vs} à l'équilibre liquide-gaz, soit jusqu'à évaporation totale)
- Si $P_i = P_{vs}$: On a équilibre, avec cohabitation de la phase gazeuse et liquide

3. Ebullition vs. évaporation

Nous avons ci-dessus comparé P_i avec P_{vs} pour prévoir l'évolution du système. Il est aussi intéressant de comparer P_{vs} avec P_{tot} (= la pression du système, donc la pression totale du gaz qui est aussi par équilibre mécanique la pression du liquide).

Tant que $P_{tot} > P_{vs}$, c'est-à-dire que la pression totale est supérieure à la pression de vapeur saturante, donc à la pression pour laquelle les deux phases du corps peuvent coexister en équilibre thermodynamique, une bulle de vapeur d'eau au sein du liquide ne peut pas se former, en effet la pression de cette bulle serait P_{vs} donc inférieure à la pression du liquide : elle serait

automatiquement « écrasée ». Les molécules de liquide qui se transforment en gaz le font nécessairement à la surface supérieure du liquide, c'est ce qu'on appelle l'**évaporation**.

Ce n'est que lorsque $P_{tot} = P_{vs}$ que les bulles de vapeur peuvent se former à l'intérieur du liquide à la pression P_{vs} et être stables : c'est l'**ébullition**. Le changement d'état est plus rapide que pour l'évaporation car la surface de contact entre gaz et liquide est multipliée par la présence de bulles.

Si $P_{tot} < P_{vs}$, l'équilibre liquide vapeur est impossible: on a une ébullition immédiate et un passage de l'état liquide à gazeux extrêmement brutal et rapide.

Exemples : pour l'eau, $P_{vs}(100^{\circ}C) = 101,4 \text{ kPa}$ et $P_{vs}(20^{\circ}C) = 2,3 \text{ kPa}$: ainsi sous la pression atmosphérique normale, l'eau bout à $100^{\circ}C$, mais à 20° (ainsi qu'à toute température inférieure à $100^{\circ}C$) elle s'évapore ! Inversement, si la pression partielle de l'eau dans l'atmosphère devient supérieure à $2,3 \text{ kPa}$, il pleut !

C. Evolution de P_{vs} avec la température

On observe (et on démontrera en RM5) que P_{vs} augmente avec la température pour tous les corps. Ceci peut facilement s'imaginer au niveau microscopique : en effet lorsque la température augmente, l'agitation des molécules du liquide aussi et du coup elles ont plus tendance à être « arrachées » au liquide pour passer à l'état gazeux. La courbe de $P_{vs}(T)$ pour l'eau, particulièrement utile dans les exercices, est donnée à titre d'exemple figure O5-1.

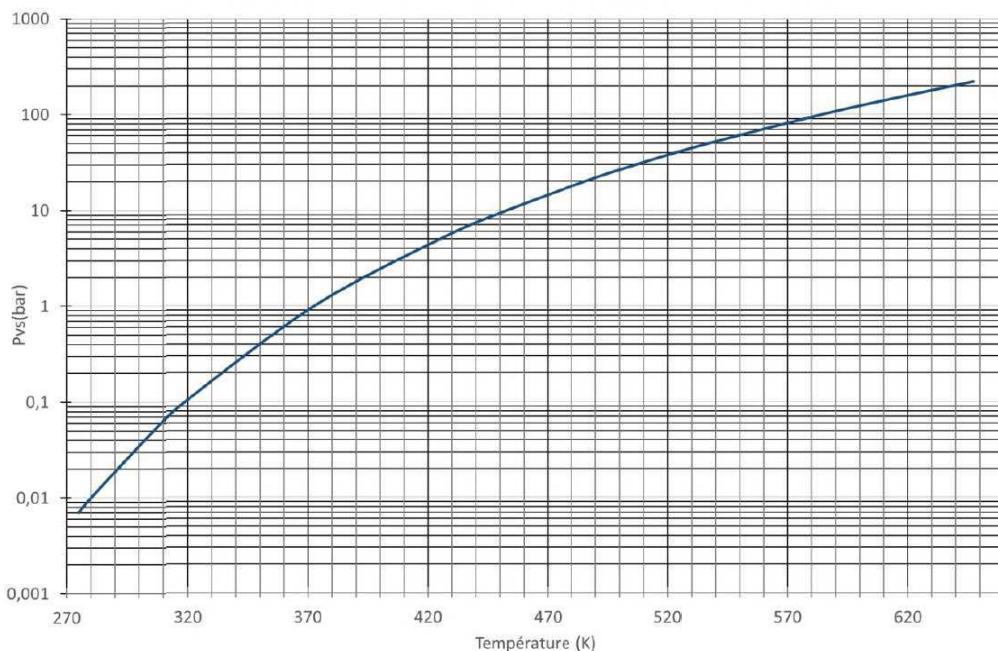


Figure O5-1 : Evolution de P_{vs} en fonction de la température dans le cas de l'eau

L'augmentation de la pression de vapeur saturante avec la température a plusieurs applications :

- 1) La température d'ébullition de l'eau augmente donc avec la pression. Par exemple $P_{vs}(116^{\circ}C) = 1,8 \text{ bar}$: dans une cocotte-minute, la température d'ébullition sera donc supérieure à $100^{\circ}C$. Inversement $P_{vs}(84^{\circ}C) = 0,54 \text{ bar}$: en haut du Mont Blanc l'ébullition aura lieu à moins de $100^{\circ}C$!

2) Le fait que P_{vs} augmente avec la température constitue ce qu'on appelle un feedback « positif » dans le changement climatique, c'est-à-dire qu'il accélère le réchauffement climatique : en effet la vapeur d'eau est un des gaz à plus fort effet de serre (bien plus que le CO₂). L'intérêt de la vapeur d'eau est que $P_{vs} < P_{atm}$ donc la quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère est limitée par P_{vs} : $n_{H_2O-vap-max} = \frac{P_{vs}V}{RT}$: si beaucoup d'eau liquide s'évapore, il finira par pleuvoir¹. Mais comme P_{vs} augmente avec T , la quantité d'eau sous forme de vapeur augmentera avec le réchauffement et donc aussi l'effet de serre dû à H₂O.

¹Le problème du CO₂ est que $P_{vs} \gg P_{atm}$ donc le CO₂ de l'atmosphère ne se liquéfiera jamais !

O6 : La capacité thermique

A. Observations

Si on fournit dans les mêmes conditions une quantité de chaleur identique à deux corps de même masse et de même température initiale, mais de nature chimique différente, leur température finale ne sera pas identique. Cette propension de la température à augmenter plus ou moins selon la nature du corps auquel on fournit de la chaleur est appelée **capacité thermique** ou **capacité calorifique**.

Par ailleurs, pour des corps de même nature chimique et pour une même quantité de chaleur fournie, la température finale sera d'autant plus grande que la masse chauffée est faible.

On observe expérimentalement que l'écart de température entre l'état final et l'état initial est dans le même rapport que celui des masses des corps auxquels on fournit de la chaleur : la capacité thermique est donc une **grandeur extensive**.

B. Définitions

La capacité thermique est donc une grandeur extensive permettant de quantifier la possibilité d'un corps à absorber ou à restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. C'est l'énergie qu'il faut apporter à ce corps pour augmenter sa température d'un Kelvin. Elle s'exprime en Joule par Kelvin (J/K).

On la note $C_{(x)}$ pour un corps x .

Un corps présentant une valeur élevée de capacité thermique permettra le stockage d'une grande quantité d'énergie en son sein moyennant une augmentation relativement faible de sa température. Cette propriété d'un corps de voir sa température varier différemment selon sa nature chimique, pour un même échange d'énergie d'origine thermique avec le milieu extérieur, est liée à l'agitation thermique des molécules le constituant, et donc à leur possibilité de mouvements interatomiques, intra-atomiques, intermoléculaires.

On peut définir plusieurs **grandeur intensives** associées à la capacité thermique :

- Capacité thermique molaire, rapportée à une mole du corps x considéré (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

$$\overline{C}_{(x)} = \frac{C_{(x)}}{n}$$

- Capacité thermique massique (ou chaleur spécifique), rapportée à un kg de corps x considéré (en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) :

$$C_{m,(x)} = \frac{C_{(x)}}{m}$$

Pour les solides et les liquides (pour lesquels on néglige les variations de volume sous l'effet de la pression), la capacité thermique ne dépend pas de la façon dont la variation de température est obtenue : **on définit une valeur de capacité thermique** (qui peut dépendre de la température). Le cas des gaz, compressibles, est différent et traité ci-dessous.

C. Capacités thermiques des gaz

1. Observations et définitions

Si on gonfle un pneu, sa température augmente alors qu'il n'est en contact avec aucune source de chaleur. Pour liquéfier un gaz, c'est-à-dire abaisser sa température jusqu'à atteindre sa température de liquéfaction, on augmente sa pression.

Il existe donc une infinité de façons de faire varier la température d'un gaz d'un degré, par échange d'énergie combinant chaleur et travail. Cette propriété est en relation directe avec la compressibilité des gaz.

Considérons 1 kg de gaz contenu dans un volume V constant à la température initiale T et à la pression initiale P (à gauche sur la Figure O6-1) et la même masse d'un gaz identique, aux mêmes température T et pression P initiales, dont la pression est maintenue constante (à droite sur la Figure O6-1). On apporte la même quantité de chaleur Q aux deux masses de gaz. La pression et la température augmentent à gauche ; le volume et la température augmentent à droite. On observe cependant que l'élévation de température à gauche ΔT_{gauche} est plus élevée que l'élévation de température à droite ΔT_{droite} .

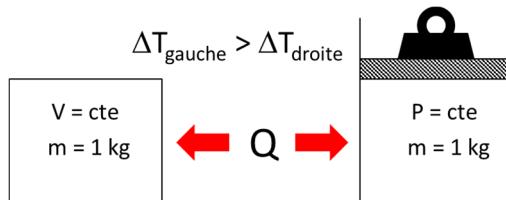


Figure O6-1 : Elévation de température d'un gaz par rapport de chaleur,
à volume constant à gauche et à pression constante à droite

De la même manière, pour éléver la température du gaz de gauche d'un degré, cela ne nécessitera pas la même quantité de chaleur que pour éléver de un degré celui de droite (Figure O6-2).

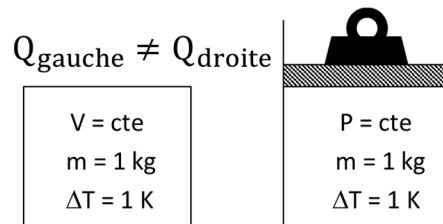


Figure O6-2 : Quantité de chaleur à apporter pour éléver la température d'un gaz de un degré,
à volume constant à gauche et à pression constante à droite

Un gaz présente donc plusieurs valeurs de capacité thermique selon que les conditions dans lesquelles l'expérience est conduite.

Parmi ces valeurs, on en retient deux :

- la capacité thermique à volume constant, notée C_V ; de cette grandeur découlent la capacité thermique molaire à volume constant, notée \bar{C}_V , et la capacité thermique massique à volume constant, notée $C_{m,V}$; la quantité de chaleur échangée lorsque la variation de température ΔT est réalisée à volume constant est égale à : $Q_{V=cte} = C_V \cdot \Delta T$
- la capacité thermique à pression constante, notée C_P ; de cette grandeur découlent la capacité thermique molaire à pression constante, notée \bar{C}_P , et la capacité thermique massique à pression constante, notée $C_{m,P}$; la quantité de chaleur échangée lorsque la variation de température ΔT est réalisée à pression constante est égale à : $Q_{P=cte} = C_P \cdot \Delta T$

Remarque : La définition de la capacité thermique donnée plus haut est construite sur une variation de température unitaire. Dans les faits, si la gamme de température d'étude est importante (cf. Figure O6-4 page suivante), la capacité thermique ne peut plus être considérée constante et il sera nécessaire de connaître sa loi de variation avec la température $C_V(T)$ ou $C_P(T)$ pour effectuer des calculs sur des transformations.

On définit le *coefficient adiabatique*, également appelé *indice adiabatique* ou *coefficient de Laplace* comme étant le rapport des capacités thermiques molaires à pression et volume constants :

$$\gamma = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V}$$

2. Cas des gaz monoatomiques et diatomiques

La théorie cinétique des gaz (hors programme) permet de modéliser l'agitation thermique des molécules et de calculer les valeurs des capacités thermiques pour les gaz monoatomiques (par exemple les gaz rares à température ambiante) et pour les gaz diatomiques (par exemple H₂, N₂, O₂, F₂, mais aussi HCl). On obtient ainsi une valeur constante de C_P et de C_V selon que la molécule de gaz est constituée de 1 ou 2 atomes, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales (Figure O6-3). Cette modélisation conduit à une valeur de $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$ pour les gaz monoatomiques et à une valeur de $\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$ pour les gaz diatomiques.

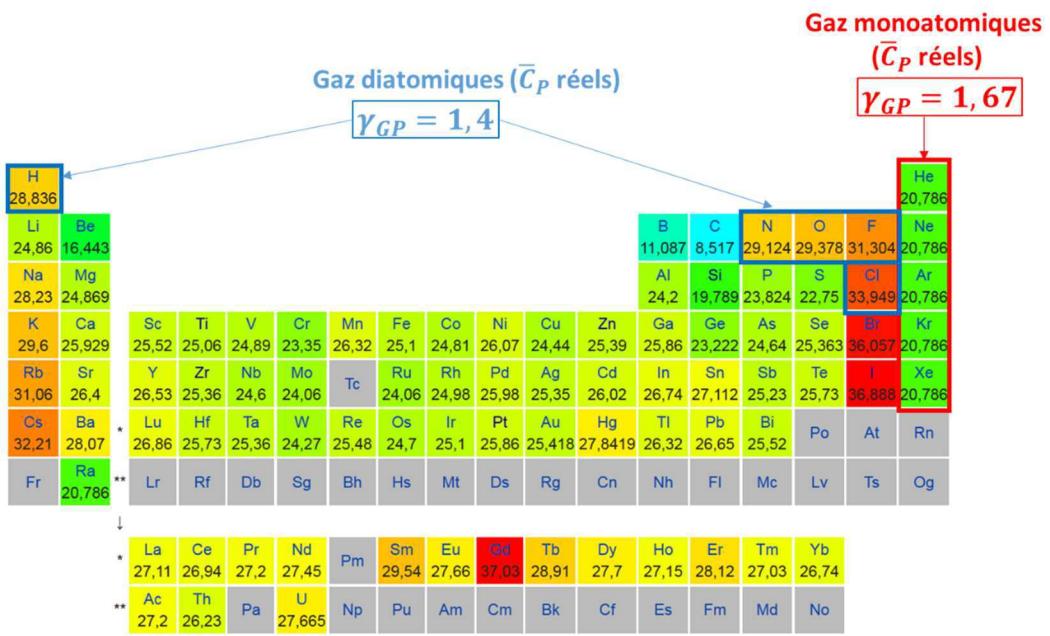


Figure O6-3 : Capacité thermique molaire à pression constante des corps simples à température ambiante ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
(Rappel : à température ambiante, à l'exception des corps gazeux encadrés dans le tableau périodique, les corps simples sont à l'état solide, sauf Hg et Br₂ qui sont liquides)

3. Influence de la température

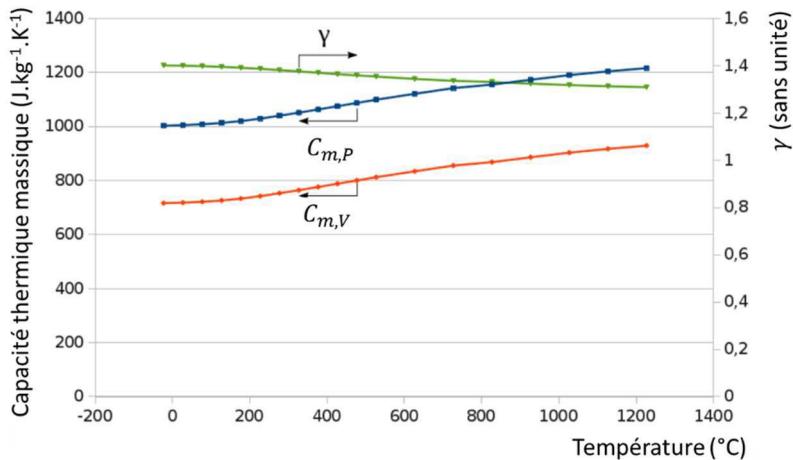


Figure O6-4 : Capacité thermique massique de l'air en fonction de sa température

Les capacités thermiques à pression constante ou à volume constant sont des fonctions croissantes de la température (Figure O6-4), que l'on peut généralement modéliser par des fonctions polynomiales. *Dans une gamme de température restreinte, on considérera cependant en général (et sauf indication contraire dans le cadre de ce cours) qu'elles restent indépendantes de la température.*

Attention : si dans le domaine de température exploré a lieu un changement d'état, la valeur de la capacité thermique variera brusquement au moment du changement d'état.

Exemple pour l'eau : $C_{m(eau liq.)} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C_{m,P(vap. eau)} = 2,01 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

D. Capacité thermique et coefficients calorimétriques

La propriété de fonction d'état de l'énergie interne permet d'écrire pour un système physique fermé (immobile et dont l'altitude est constante), en prenant T et V comme variables, que (cf. O9) :

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

Par ailleurs, le 1^{er} principe s'exprime selon (cf. O10) :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{ext}dV = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} = \delta Q_{rév} - PdV$$

On en déduit que :

$$\delta Q_{rév} = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

D'après la définition donnée plus haut de la capacité thermique à volume constant, on en déduit que : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

En raisonnant de la même manière en prenant T et P comme variables (cf. O11) :

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

$$\begin{aligned} dH &= \delta Q + \delta W + PdV + VdP = \delta Q - P_{ext}dV + PdV + VdP = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} + PdV + VdP \\ &= \delta Q_{rév} + VdP \end{aligned}$$

$$\text{soit : } \delta Q_{rév} = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP$$

$$\text{et : } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P.$$

C_V et C_P sont des *coefficients calorimétriques pour le système étudié*.

E. Relation de Mayer pour un gaz parfait

Les expressions d'une variation élémentaire de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un gaz parfait s'écrivent :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT$$

Par définition : $dH = dU + d(PV)$, et pour un gaz parfait : $PV = nRT$

Donc pour un système fermé dont le nombre de moles ne varie pas : $dH - dU = nRdT$

On obtient donc finalement : $C_P - C_V = nR$

Soit :

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$$

(relation de Mayer pour un gaz parfait)

O7 : Changements d'état du corps pur

A. Rappels

1. Définition du corps pur

Une substance, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse, est qualifiée de « **corps pur** » si, à l'inverse d'un mélange, elle n'est constituée que d'une seule espèce chimique.

Les corps purs peuvent se présenter sous la forme de **corps simples** – ils sont alors constitués d'un seul élément chimique, à l'état atomique ou moléculaire (ex : Cu, Fe, H₂, O₂) – ou de **corps composés** – ils sont alors constitués d'atomes différents sous la forme de molécules, de sels, d'ions complexes... (ex : H₂O, NaCl).

Les caractéristiques des changements d'état d'un corps pur sont différentes de celles des changements d'état d'un mélange (mélanges binaires au programme de deuxième année).

2. Propriétés comparées des 3 états de la matière (cf. Cours de Chimie 1)

Les caractéristiques des trois états de la matière sont résumées sur la Figure O7-1. Sur cette figure est considéré l'état solide cristallisé. L'état solide amorphe (ou vitreux) est quant à lui caractérisé par un ordre à courte distance s'apparentant à celui observé pour l'état liquide.

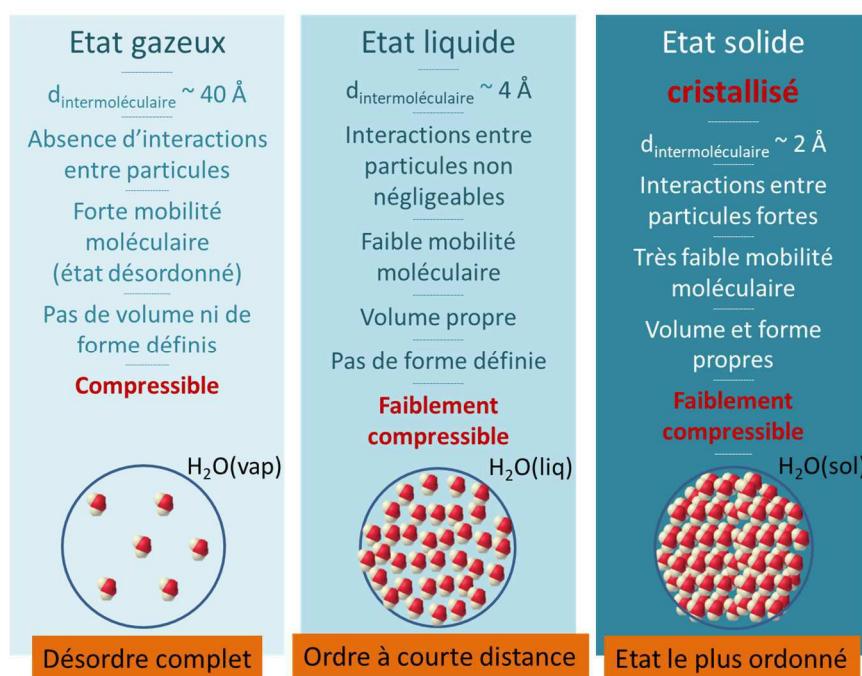


Figure O7-1 : Résumé des caractéristiques des états physiques de la matière (état solide cristallisé)

D'un point de vue thermodynamique, les changements d'états s'accompagnent d'échanges de travail et de chaleur, associés respectivement aux variations de volume (notamment entre l'état

gazeux et les états liquide et solide) et aux ruptures ou formations d'interactions entre les molécules du corps pur (intermoléculaires de van der Waals et/ou par liaisons hydrogène). Les calculs de ces grandeurs, résultant de l'application du 1^{er} principe, sont détaillés en RM5. La chaleur échangée au cours d'un changement d'état est appelée **chaleur latente**. Elle correspond à **la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une certaine quantité de matière pour la faire changer d'état physique**. Il existe ainsi trois sortes de chaleur latente de transformation :

- la **chaleur latente de fusion** L_{fus} liée au passage de l'état solide à l'état liquide ;
- la **chaleur latente de vaporisation** L_{vap} liée au passage de l'état liquide à l'état gazeux ;
- la **chaleur latente de sublimation** L_{sub} liée au passage de l'état solide à l'état gazeux.

Les transformations inverses associées (respectivement *solidification*, *liquéfaction*, *condensation*) mettent bien sûr en jeu la même quantité de chaleur, mais avec un signe opposé.

La chaleur latente est une **grandeur intensive**, exprimée en J.kg⁻¹ ou J.mol⁻¹.

Aux changements d'états associés aux trois états physiques de la matière (solide, liquide ou gaz), s'ajoutent des changements d'état cristallin dans certains cas ; on parle de **transition allotropique**. L'ensemble des termes associés aux changements d'état (à connaître) sont rassemblés sur la Figure O7-2.

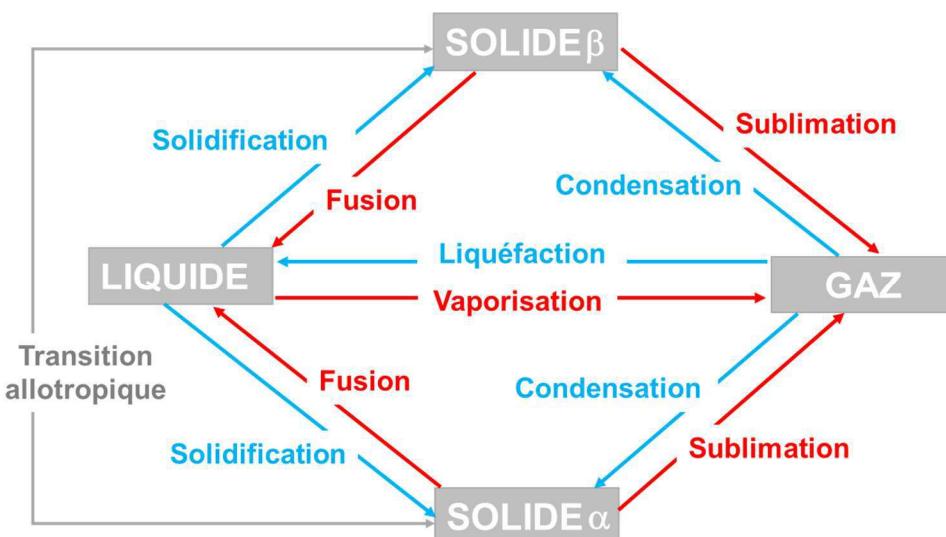


Figure O7-2 : Dénomination des changements d'état

B. Observations expérimentales

1. Courbe d'analyse thermique lors de l'échauffement d'un corps pur

Lorsqu'on chauffe régulièrement un corps pur à pression constante et que l'on mesure sa température T en fonction du temps, on obtient une courbe d'analyse thermique telle que celle présentée sur la Figure O7-3, obtenue pour l'eau pure.

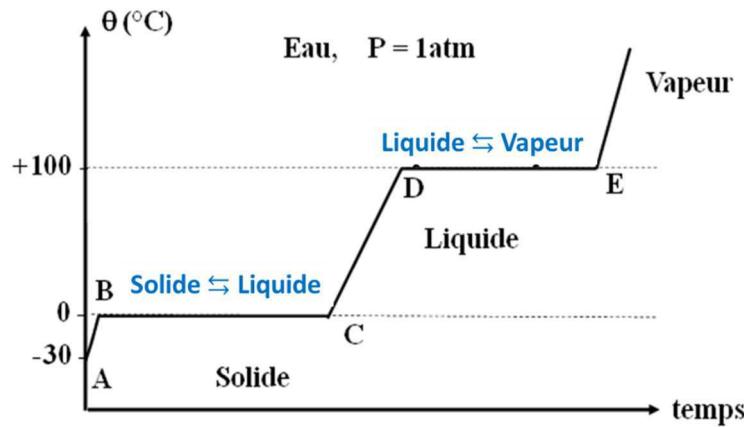


Figure O7-3 : Courbe d'analyse thermique lors de l'échauffement de l'eau pure sous la pression atmosphérique

Cette courbe témoigne des différentes étapes rencontrées lors du changement d'état de l'eau pure sous une pression de 1 atm :

- Etape AB : élévation de la température du solide ; en B, il y a apparition de la première goutte de liquide ; en C, c'est la fin de la fusion du solide.
- Etape CD : élévation de la température du liquide ; en D, il y a apparition de la première bulle de vapeur ; en E, tout le liquide est vaporisé.
- Au-delà, il y a élévation de la température du gaz.

Cette expérience montre *qu'à pression constante, la coexistence de deux phases du corps pur n'est possible qu'à une unique température dont la valeur dépend de la pression et de la nature du corps pur considéré.*

2. Compression d'un corps pur gazeux à température constante

Considérons maintenant une mole de dioxyde de carbone dans les conditions normales de température et de pression (0°C – 1 atm). Comprimons ce gaz de manière isotherme et réversible. En représentation de Clapeyron ($P = f(V)$), la courbe obtenue a une allure hyperbolique (cf. O4 et O8), bien que CO_2 ne se comporte pas exactement comme un gaz parfait. Si l'on comprime jusqu'à ce que la pression atteigne 34 atm (le volume molaire du gaz \bar{V}_{gaz} est alors voisin de 450 cm^3), on constate l'apparition d'une première goutte de liquide ; on est alors au point B sur le diagramme de la Figure O7-4. Si l'on comprime encore, le volume va évidemment diminuer mais la pression va demeurer constante tant que les deux phases, liquide et gazeuse, seront en présence, d'où un palier horizontal sur le diagramme. Lorsque le volume total sera égal à $\bar{V}_{liq} = 45 \text{ cm}^3$ (point A sur le diagramme de la Figure O7-4), le CO_2 sera entièrement à l'état liquide et une nouvelle compression se traduira par une nouvelle augmentation de pression, la valeur absolue de la pente de la courbe étant très grande par suite de la très faible compressibilité des liquides.

A une autre température (20°C par exemple) les phénomènes observés seraient les mêmes : sous une pression d'équilibre égale à 56 atm apparaîtra au contact d'une phase vapeur de volume molaire \bar{V}_{gaz} voisin de 220 cm^3 une phase liquide de volume molaire \bar{V}_{liq} de l'ordre de 50 cm^3 .

A 31°C , \bar{V}_{gaz} et \bar{V}_{liq} sont égaux ($\sim 95 \text{ cm}^3$), de sorte que le palier horizontal de liquéfaction se réduit sur la courbe isotherme au point C ($P_C = 73 \text{ atm}$).

Pour des températures supérieures à 31°C (température critique du CO_2), on n'observe plus le phénomène de liquéfaction : la température critique d'un corps pur est la température au-dessus de laquelle il n'est plus possible de liquéfier ce corps, quelle que soit la pression à laquelle on le soumet.

L'ensemble des constatations expérimentales précédentes peut se résumer sur un diagramme de Clapeyron (Figure O7-4).

Sur chaque isotherme les paliers horizontaux correspondent aux mélanges gaz-liquide de telle sorte que le domaine du plan situé en dessous de la courbe de saturation (obtenue en joignant les extrémités des paliers entre elles jusqu'au point C, représentée en pointillés sur la Figure O7-4) est biphasé. La partie comprise entre A et C de la courbe de saturation est appelée **courbe d'ébullition** et la partie C-B **courbe de rosée**. À une température donnée, la pression d'équilibre dans le domaine biphasé est la **pression de vapeur saturante** du corps pur (cf. O5).

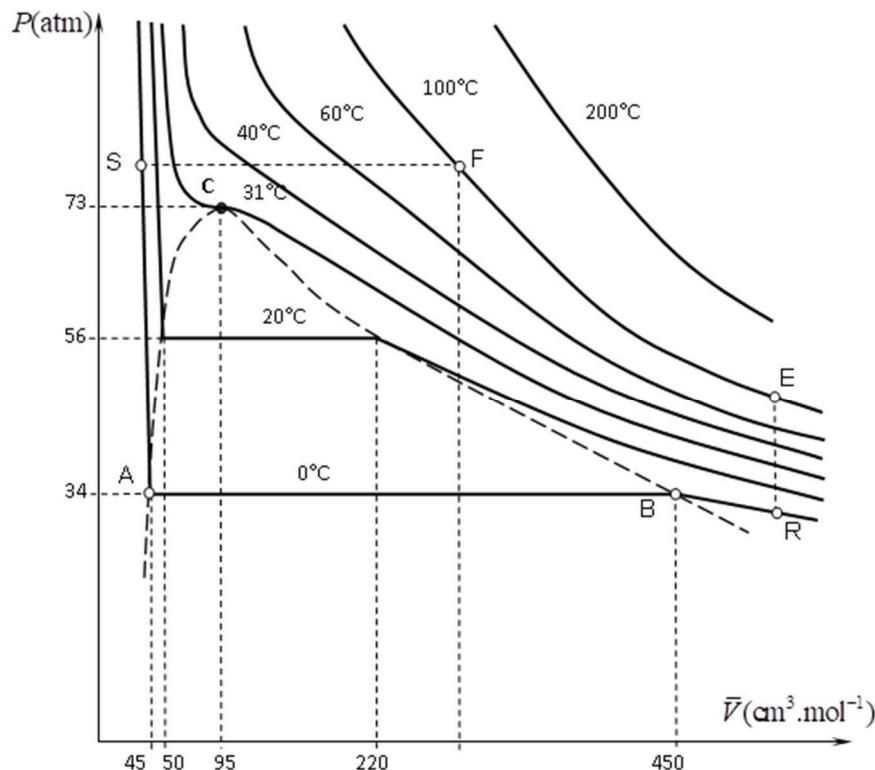


Figure O7-4 : Diagramme de Clapeyron de la vaporisation du CO_2 , à différentes températures. Les paliers horizontaux de pression dans le domaine biphasé donnent les valeurs de la pression de vapeur saturante du CO_2 pour les différentes températures d'essai (cf. O5).

Considérons les états R et S de la figure O7-4. On peut passer de R à S en suivant l'isotherme 0°C selon R-B-A-S. Mais on peut également suivre le chemin R-E (on chauffe à volume constant) E-F (on comprime à température constante) F-S (on refroidit à pression constante). On se retrouve en S sans qu'aucune propriété du fluide n'ait subi de discontinuité contrairement au premier cas. Le fluide est constamment demeuré homogène. Cette possibilité de passage continu de l'état R à l'état S rend les

termes liquide et gaz quelque peu imprécis. Il n'y a pas de critère naturel qui permette de distinguer le liquide du gaz. Si on suit le chemin R-E-F-S : où cesse le gaz, où commence le liquide ? C'est à cause de cette ambiguïté qu'il est commode de parler d'**état fluide** sans préciser davantage. Pour des températures supérieures à T_C , on parle d'**état supercritique**.

C. Diagrammes de changements d'état

1. Diagramme isotherme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron représentant le changement d'état liquide-vapeur est donné sur la Figure O7-4 dans le cas du CO₂. Le changement d'état liquide-vapeur pour tous les corps purs présentera les mêmes caractéristiques dans un diagramme (P, V). Dans le domaine biphasé, caractérisé par une température et une pression (pression de vapeur saturante) fixées, les proportions de chacune des phases (liquide ou vapeur) varient. Elles peuvent être déterminées par la règle des moments chimiques démontrée en RM5.

2. Diagramme Pression – Température – Volume

L'étude complète des différents états d'un corps pur permet de tracer, sur un diagramme en trois dimensions, les surfaces caractéristiques des états physiques de ce corps. Il est remarquable de noter que les surfaces correspondant aux domaines biphasés sont toutes les trois perpendiculaires au plan (P, T) ce qui implique que dans chacun de ces domaines biphasés, à une température déterminée correspond une pression d'équilibre déterminée. Une projection sur le plan (P, T) conduira alors à trois courbes (fusion, sublimation, vaporisation), concourantes en un point triple et délimitant trois domaines correspondant aux trois états solide, liquide et vapeur (Figure O7-6).

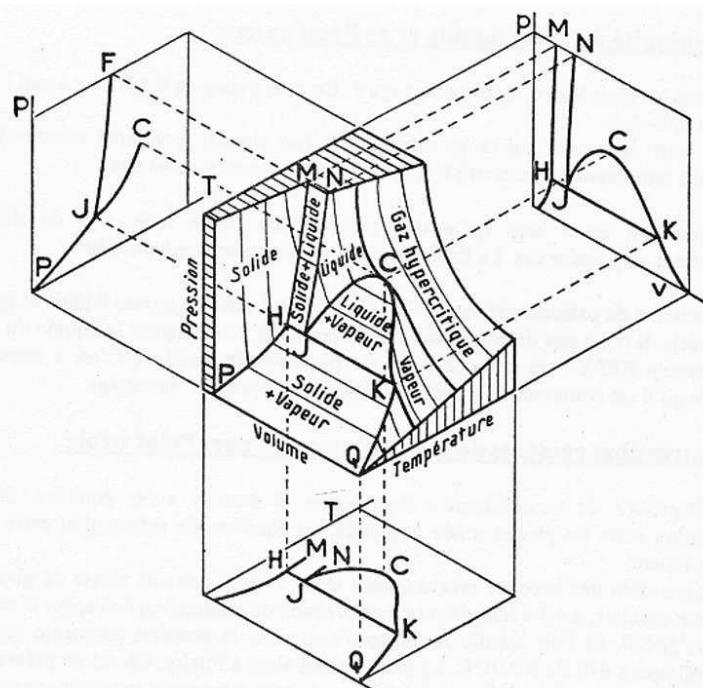


Figure O7-6 : Diagramme de changement d'état complet du corps pur

3. Diagramme pression-température

Le diagramme pression-température de changement d'état est obtenu par projection du diagramme (P, T, V) sur le plan (T, P) . Un exemple est donné sur la Figure O7-7. On y retrouve les domaines d'existence des phases solide, liquide et gazeuse, ainsi que le point triple (J sur la Figure O7-6) et le point critique C. La courbe de vaporisation, isolée dans le cas de l'eau sur la Figure O7-8, donne l'évolution de la pression de vapeur saturante P_{H2O}^* en fonction de la température entre le point triple et le point critique. Si on représente cette évolution sous la forme $\log(P_{H2O}^*) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on obtient une droite (Figure O7-8).

Cette évolution linéaire est modélisable moyennant la prise en considération de 3 hypothèses et l'utilisation de la fonction enthalpie libre G (cf. O17 et RM5).

L'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température peut également être représentée sur un diagramme tracé avec une échelle logarithmique (cf. Figure O5-1).

Pour l'eau la courbe de fusion présente une pente négative, alors que la courbe de fusion de la plupart des autres corps purs présente une pente positive. Ce fait expérimental est explicité en RM5.

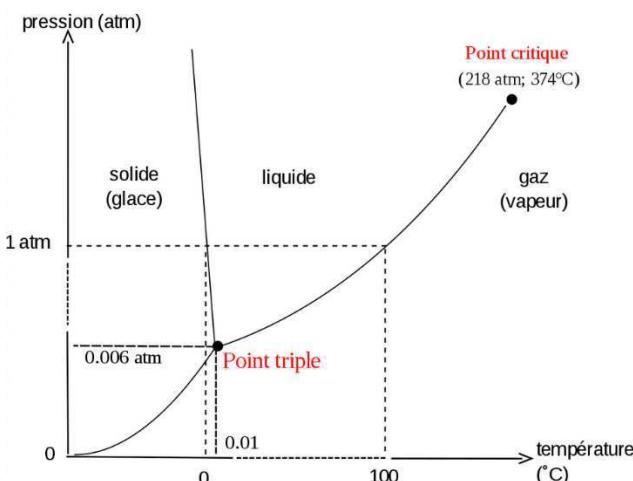


Figure O7-7 : Diagramme pression-température de changement d'état de l'eau.

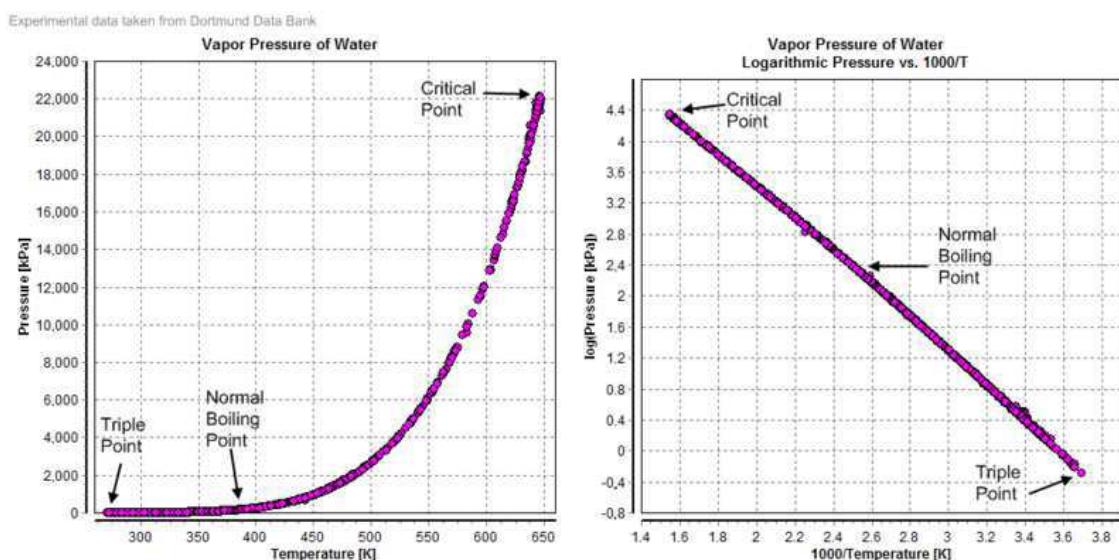


Figure O7-8 : Courbe de vaporisation de l'eau - $P_{H2O}^* = f(T)$ à gauche et $\log(P_{H2O}^*) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ à droite

O8 : Diagrammes thermodynamiques

Tout fluide dans un état d'équilibre thermodynamique peut être caractérisé par des grandeurs thermodynamiques, variables d'état ou fonction d'état (P, V, T, U, H, S, G), comme détaillé dans O2 et O9. Il peut donc être utile de représenter ces états dans des *diagrammes thermodynamiques*, en fonction de deux variables ou fonctions d'état, afin de décrire une transformation, mais également de calculer graphiquement d'autres grandeurs, comme le travail et la quantité de chaleur échangés. Nous nous limiterons ici aux systèmes monophasiques gazeux mais ce type de diagramme peut également être utilisé pour des systèmes multiphasiques, par exemple pour l'étude du changement d'état d'un corps pur (cf. O7 et RM5).

A. Diagramme de Clapeyron (P, V)

Le *diagramme de Clapeyron*, où le volume est en abscisse et la pression en ordonnée permet de représenter un état thermodynamique ou une transformation, par l'ensemble des couples (P, V) lorsque ceux-ci sont définis (Figure O8-1). Il faut noter que l'axe des abscisses peut également représenter le *volume molaire* (exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, et noté \bar{V}) ou le *volume massique* (exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, et noté ν). Dans certains ouvrages, notamment anglo-saxons, cette représentation peut être appelée *diagramme de Watt*.

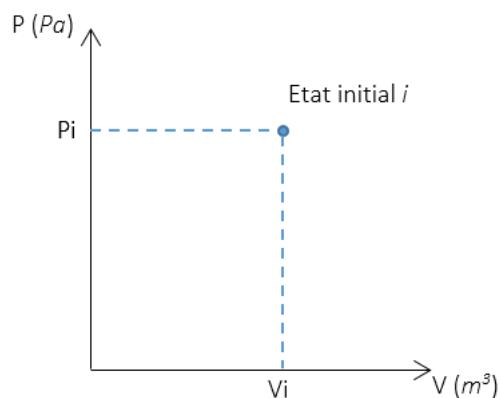


Figure O8-1 : Diagramme de Clapeyron

1. Représentation des transformations d'un système gazeux

Une transformation ne peut être complètement représentée dans un diagramme, par un trait continu, que lorsque l'ensemble des états thermodynamiques sont connus et définis, c'est-à-dire lorsque le système étudié suit une succession d'états d'équilibre avec le milieu extérieur à tous les instants de la transformation. Comme cela a été présenté dans O3, cette situation correspond à une transformation idéale, ou réversible. En résumé, seules les transformations réversibles pourront être représentées par un trait continu dans les diagrammes thermodynamiques.

Comment représenter les principales transformations dans le diagramme de Clapeyron (Figure O8-2) ?

- Les transformations isobares sont représentées par des droites horizontales.

- Les transformations isochores sont représentées par des droites verticales.
- Les transformations isothermes des gaz parfaits sont représentées par des courbes d'équation : $P \cdot V = cte_1$ (cf. O4) ou $P = \frac{cte_1}{V}$. Il s'agit donc d'hyperboles équilatères.
- Les transformations adiabatiques réversibles des gaz parfaits sont représentées par des courbes d'équation : $P \cdot V^\gamma = cte_2$ (cf. O10) ou $P = \frac{cte_2}{V^\gamma}$.

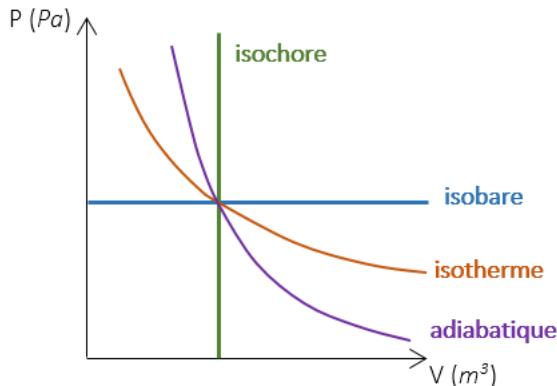


Figure O8-2 : Allure des transformations type dans un diagramme de Clapeyron

Dans un diagramme de Clapeyron, la pente d'une courbe est égale à $\left(\frac{dP}{dV}\right)$. On peut remarquer que la pente d'une transformation adiabatique est, en valeur absolue, supérieure à celle d'une transformation isotherme pour un point donné car $\gamma > 1$.

En effet, de $P \cdot V = cte_1$ (isotherme), on tire $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$, soit $\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$

Et de $P \cdot V^\gamma = cte_2$ (adiabatique), on tire $\frac{dP}{P} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} = 0$, soit $\frac{dP}{dV} = -\gamma \cdot \frac{P}{V}$

Pour un gaz parfait, si les transformations sont réversibles :

- L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendant que de la température, une **transformation isenthalpique** suit une évolution isotherme.
- La courbe adiabatique correspond à une transformation à entropie constante, c'est-à-dire une **transformation isentropique**.

2. Calcul du travail échangé lors d'une transformation et d'un cycle

Considérons une mole de gaz parfait dans un cylindre, fermé par un piston. Initialement, le gaz est dans un état thermodynamique I , décrit sur la Figure O8-1 par le couple (P_i, V_i) . Lorsque le piston descend, le gaz est comprimé, le volume diminue et la pression augmente, le point représentant l'état thermodynamique se déplace vers le haut et vers la gauche et le travail reçu par le gaz est positif. Si le piston monte, le gaz se détend, le volume augmente, la pression diminue, le point se déplace vers le bas et vers la droite. Le travail est ici négatif. Cette expérience permet « d'intuiter » qu'il est possible de lier le travail, et son signe, au tracé d'une transformation dans un diagramme de Clapeyron.

Par exemple, toujours dans la même configuration, on peut tracer la dilatation très lente du gaz contre une pression extérieure constante dans le diagramme de Clapeyron de la Figure O8-3.

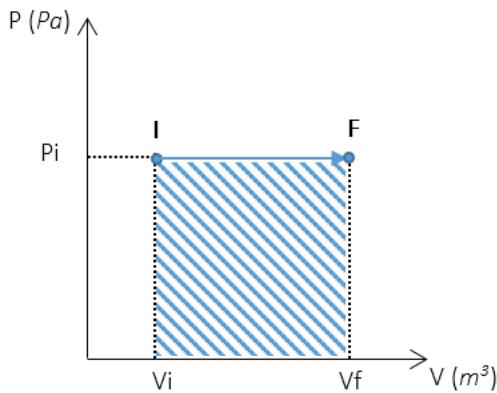


Figure O8-3 : Dilatation très lente d'un gaz contre la pression extérieure ($P_{ext} = P_i$).

En considérant le piston comme système, il est facile de calculer le travail reçu par ce dernier W_{piston} . Le piston est en effet soumis à une force \vec{F} exercée par le gaz, dont la norme est égale au produit de la pression P par la surface du piston S (norme constante). Le travail est égal au produit de cette force par le déplacement L du piston : $W_{piston} = F \times L = P \times S \times L = P \times \Delta V$

Dans le cas d'une dilatation, $\Delta V > 0$, donc $W_{piston} > 0$.

Or, si le piston se déplace sans frottement, $W_{piston} = -W_{gaz}$, ce qui implique $W_{gaz} < 0$.

On peut remarquer que la valeur absolue du travail associé au gaz est égale à l'aire grisée sous le segment qui représente la transformation.

Peut-on généraliser cette observation à tous les types de transformation ? Mathématiquement, l'aire sous une courbe quelconque dans un diagramme (P, V) est égale à l'intégrale $\int P dV$, dans laquelle P est la pression du gaz.

Dans le cas d'une transformation réversible, la pression du gaz est constamment égale à la pression extérieure, $P = P_{ext}$, on obtient donc $\int P dV = \int P_{ext} dV$.

En utilisant les résultats obtenus dans RM3, dans laquelle le travail des forces de pression est calculé par $W_{forces de pression} = - \int P_{ext} \cdot dV$, il apparaît donc bien que l'aire sous la courbe est l'opposée du travail des forces de pression pour les transformations réversibles. Pour déterminer le signe du travail, il faut tenir compte du sens de la transformation.

Sur la Figure O8-3, pour une transformation de I vers F , $\int P dV > 0$, donc : $W_{forces de pression} = W_{gaz} < 0$.

Dans le sens opposé, de F vers I , $\int P dV < 0$, donc : $W_{forces de pression} = W_{gaz} > 0$.

Pour une transformation isochore, l'aire sous la courbe est nulle, et on confirme qu'il n'y a donc pas de travail des forces de pression.

Dans le cas d'une transformation cyclique du gaz (Figure O8-4), il est donc possible de déterminer le travail total des forces de pression et son signe à partir de l'aire du cycle.

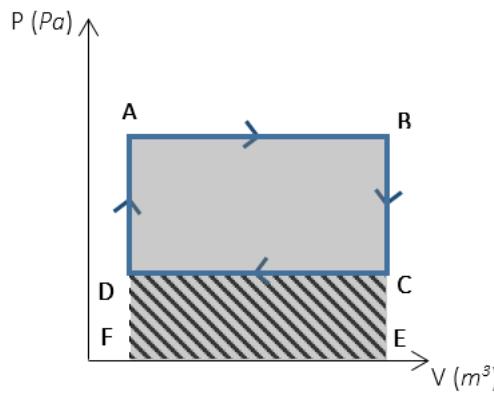


Figure O8-4 : Cas d'une transformation cyclique

Le travail total des forces de pression est égal à : $W_{total} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$.

Les transformations BC et DA sont isochores (l'aire sous les courbes est nulle), donc $W_{BC} = W_{DA} = 0$.

Le travail échangé au cours de la transformation AB est égal à l'opposé de l'aire du rectangle ABEF (grisé), et est donc négatif. Le travail échangé au cours de la transformation CD est égal à l'aire du rectangle CDEF (hachuré), et est donc positif. Finalement, le travail total est donc égal à l'opposé de l'aire du rectangle ABCD. Le travail total est négatif, le gaz fournit du travail au milieu extérieur, ce cycle est donc qualifié de « moteur ».

En résumé, lors d'une transformation cyclique réversible d'un gaz parfait, l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron est égale à la valeur absolue du travail total des forces de pression.

Si le cycle est effectué dans le sens direct, ou trigonométrique, le travail total est positif $W_{total} > 0$.

Si le cycle est effectué dans le sens indirect, ou des aiguilles d'une montre, le travail total est négatif $W_{total} < 0$ (Figure O8-5).

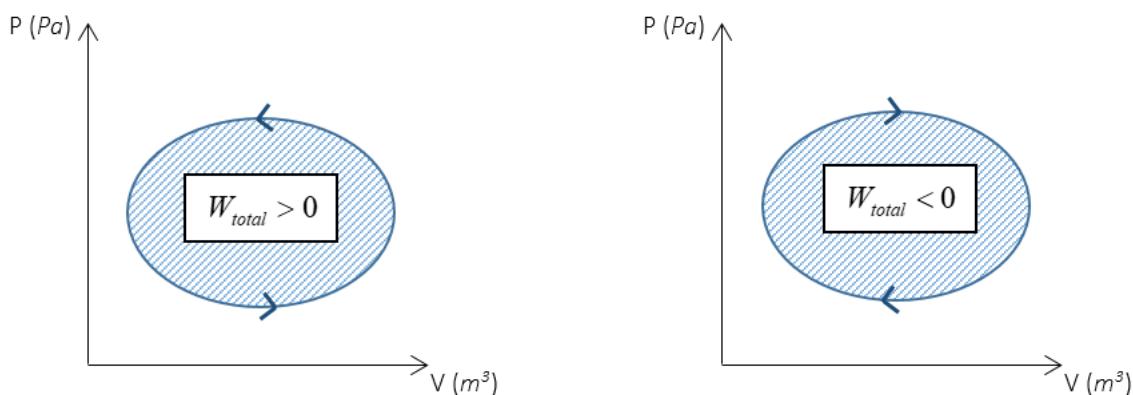


Figure O8-5 : Signe du travail échangé et sens de parcours d'un cycle

B. Diagramme entropique (T, S)

1. Représentation des transformations d'un système gazeux

Comme pour le diagramme de Clapeyron, seules les transformations réversibles peuvent être représentées par un trait continu.

Comment représenter les principales transformations dans le diagramme entropique (Figure O8-6) ?

- Les transformations isothermes d'un gaz parfait sont représentées par des horizontales.
- Les transformations sans variation d'entropie, c'est-à-dire isentropiques, sont verticales.
- Les transformations isochores et isobares des gaz parfaits sont représentées par des exponentielles.

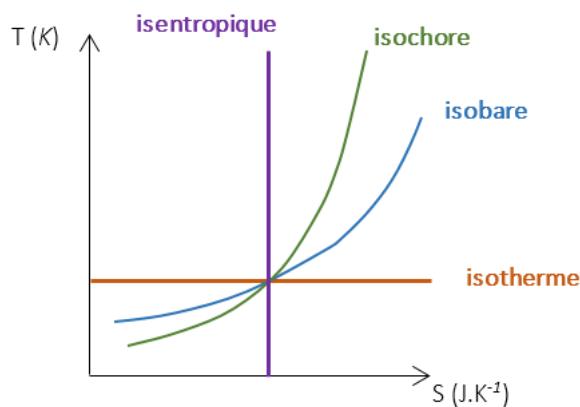


Figure O8-6 : Allure des transformations type dans un diagramme entropique

Exercice : En utilisant les relations $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$ (cf. O13) et $\delta Q_{rév} = dU = C_V dT$ pour une transformation isochoire réversible d'un gaz parfait et $\delta Q_{rév} = dH = C_P dT$ pour une transformation isobare réversible d'un gaz parfait, retrouver les équations des isochores et isobares dans le diagramme entropique.

2. Détermination de la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation

Le raisonnement est identique à celui proposé pour le calcul de la quantité de travail échangée dans le diagramme de Clapeyron.

Dans un diagramme entropique, l'aire sous une courbe quelconque est égale à l'intégrale $\int T dS$.

Dans le cas d'une transformation réversible, l'entropie, la température et la quantité de chaleur sont liées par la relation : $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$ (cf. O13). Il apparaît donc que l'aire sous la courbe est égale à la valeur absolue de la quantité de chaleur échangée.

Généralisation : lors d'une transformation cyclique réversible d'un gaz parfait, l'aire du cycle dans le diagramme entropique est égale à la valeur absolue du travail total des forces de pression.

Si le cycle est effectué dans le sens direct, ou trigonométrique, la quantité de chaleur totale est négative $Q_{total} < 0$.

Si le cycle est effectué dans le sens indirect, ou des aiguilles d'une montre, la quantité de chaleur totale est positive $Q_{total} > 0$ (Figure O8-7).

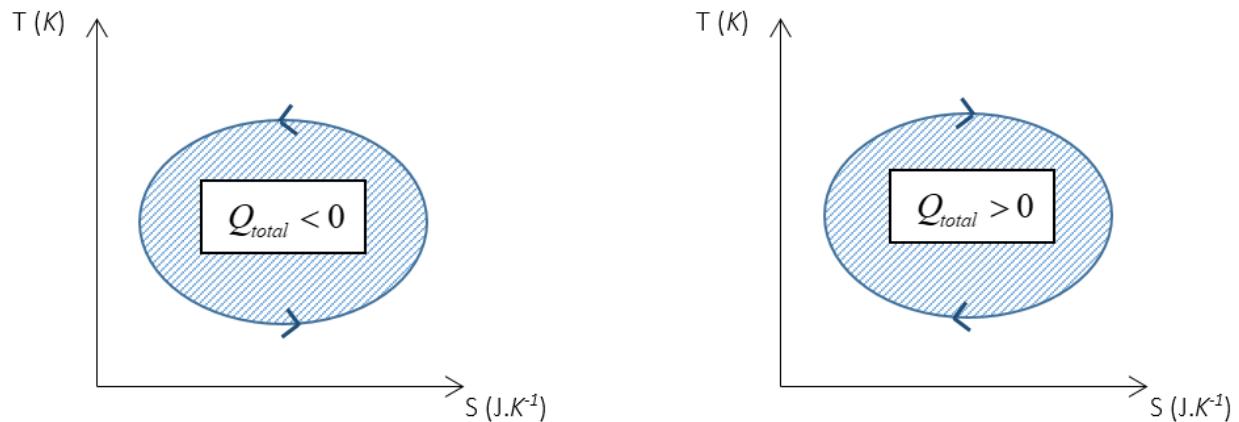


Figure O8-7 : Signe de la chaleur échangée et sens de parcours d'un cycle

O9 : Propriétés d'une fonction d'état – Intérêt en Thermodynamique

Cet item est largement inspiré de l'article : "Fonction d'état", Wikipédia, l'encyclopédie libre, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Fonction_d%27%C3%A9tat&oldid=159341808 (page consultée le 04 janvier 2022).

A. Observation

Considérons la fonction altitude A lors d'une randonnée en montagne. L'« état » du groupe de randonneurs peut être défini par exemple, par ses coordonnées GPS permettant de le situer sur le chemin de randonnée. Supposons que pour aller d'un sommet S_1 à 2500 m à un sommet S_2 à 2600 m, deux chemins s'offrent au groupe :

- un premier chemin qui suit la ligne de crête presque au niveau des deux sommets,
- un deuxième chemin qui redescend dans la vallée à 500 m d'altitude.

La variation d'altitude ΔA est la même pour les deux chemins :

$$\Delta A = A(S_2) - A(S_1) = 100 \text{ m}$$

La fonction altitude pourrait être considérée comme une fonction d'état de la randonnée. En revanche, les efforts consentis, travail et chaleur dégagée par les randonneurs ne seront pas identiques ! Ces grandeurs ne sont donc pas des fonctions d'état mais des grandeurs liées au chemin suivi (fonctions de parcours).

B. Propriété fondamentale des fonctions d'état

1. Rappel de définitions mathématiques

La différentielle d'une fonction d'état, fonction de plusieurs variables indépendantes, est une différentielle totale exacte. Cela signifie qu'elle est égale à la somme de ses différentielles partielles par rapport à chaque variable. Pour une fonction d'état de deux variables notée $F(x, y)$:

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

$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ est la dérivée partielle de F par rapport à x à y constant, et de même pour y .

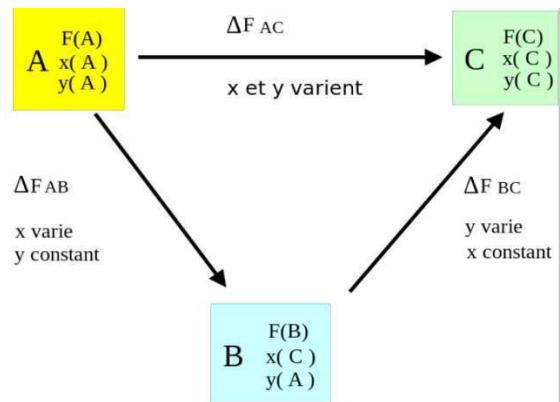
Application : si F est fonction de plusieurs variables au cours d'une transformation, on peut décomposer cette transformation en plusieurs étapes de telle manière que pour chaque étape une seule variable indépendante varie, ce qui rend l'étude plus simple. La variation globale de F sera égale à la somme des variations partielles de chaque étape et sera bien évidemment identique à la variation obtenue au cours de la transformation effectuée en une seule étape; toutes les variables variant simultanément.

Considérons une transformation définie par l'état initial A : $F(A)$; $x(A)$; $y(A)$ et l'état final C : $F(C)$; $x(C)$; $y(C)$.

On définit un état intermédiaire B : $F(B)$; $x(B) = x(C)$; $y(B) = y(A)$.

On dit alors que la variation de la fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi. Calculons la variation de la fonction :

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



$$\Delta F_{AC} = \Delta F_{AB} + \Delta F_{BC}$$

La variation de F ne dépend pas du chemin suivi

$$\Delta F_{A \rightarrow C} = F(C) - F(A) = \int_{x(A)}^{x(C)} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \int_{y(A)}^{y(C)} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

Remarque : L'ordre de variation des variables indépendantes x et y n'a aucune incidence sur le résultat. Cela se traduit mathématiquement par le fait que les dérivées secondes croisées de la fonction F par rapport à x et y sont égales : $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$

2. Exemple d'application : cas du Gaz Parfait (cf. O4)

On considère un gaz parfait dont l'état est donné par sa température T et sa pression P . Pour effectuer une transformation, on fait varier la pression ou la température du gaz de valeurs initiales notées T_i et P_i à des valeurs finales T_f et P_f . La quantité de matière est considérée comme constante.

Cas du volume : l'équation d'état du gaz parfait nous donne une expression explicite du volume en fonction de ces deux paramètres : $V(T, P) = \frac{nRT}{P}$

Le volume apparaît donc comme une fonction d'état. On peut calculer à partir de cette expression la variation de volume du gaz pendant la transformation de l'état initial vers l'état final :

$$\Delta V = V_f - V_i = nR \left[\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right]$$

On peut vérifier qu'on retrouve la même variation en suivant deux chemins différents pour la transformation. Pour le premier chemin, on fait varier la pression de P_i à P_f en maintenant la température constante et égale à T_i , puis on fait varier la température de T_i à T_f en maintenant la pression constante et égale à P_f puis l'inverse. Dans le second chemin, on procède de la même manière, mais en faisant varier la température avant la pression.

Pour une petite variation infinitésimale de la pression et de la température, on peut écrire :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP, \text{ soit, en utilisant l'équation d'état : } dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP.$$

On considère les deux chemins différents définis par l'ordre de variation de P et T :

Pour le premier chemin, on peut écrire la variation totale de volume comme suit en faisant varier d'abord la pression :

$$\Delta V_1 = \int_{P_i \rightarrow P_f; T=T_i} dV + \int_{T_i \rightarrow T_f; P=P_f} dV = \int_{P_i}^{P_f} -\frac{nRT_i}{P^2} dP + \int_{T_i}^{T_f} \frac{nR}{P_f} dT = \left(\frac{nRT_i}{P_f} - \frac{nRT_i}{P_i} \right) + \frac{nR}{P_f} (T_f - T_i) = nR \left[\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right]$$

Pour le second chemin, on fait varier la température en premier :

$$\Delta V_2 = \int_{T_i \rightarrow T_f; P=P_i} dV + \int_{P_i \rightarrow P_f; T=T_f} dV$$

On retrouve le même résultat que pour le premier chemin, qui est évidemment le même que celui obtenu directement à partir de l'équation d'état.

Pour que la forme différentielle dV de la fonction $V(T, P)$ soit une différentielle exacte, il faut que l'ordre de la dérivation de V par rapport à T et P soit indifférent ou encore que les dérivées secondes croisées soient égales, ce qui est le cas : $\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = -\frac{nR}{P^2}$.

Cas du travail : en revanche, le travail des forces de pression dépend du chemin suivi, il ne peut donc pas être écrit comme la variation d'une fonction d'état, et le travail fourni au cours d'une transformation infinitésimale δW n'est pas une différentielle exacte (cf. RM3).

Nous avons établi précédemment la différentielle du volume d'un gaz parfait : $dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP$

or le travail des forces de pression est donné par : $\delta W = -P_{ext} dV$.

Considérons pour simplifier les calculs que les deux chemins suivis sont des chemins réversibles (idéaux) : alors $P_{ext} = P_{syst \sigma} = P$ et $\delta W = -P dV$.

Donc la forme différentielle du travail associé à un gaz parfait, est égale à : $\delta W = -nRdT + \frac{nRT}{P} dP$.

On peut démontrer que δW n'est pas une différentielle exacte en remarquant que les dérivées secondes croisées ne sont pas égales : $\frac{\partial}{\partial P} (-nR) = 0 \neq \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P} \right) = \left(\frac{nR}{P} \right)$

Ceci est confirmé par le calcul du travail fourni au cours de la transformation en suivant les deux chemins différents décrits précédemment. On trouve alors pour le premier chemin un travail fourni $W_1 = nRT_i \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) - nR(T_f - T_i)$

et pour le second : $W_2 = -nR(T_f - T_i) + nRT_f \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$.

Le travail total obtenu dans les deux cas envisagés est différent. Il dépend donc du chemin suivi et ne peut pas être écrit sous la forme de la variation d'une fonction d'état.

C. Intérêt des fonctions d'état en Thermodynamique

Les transformations réelles sont irréversibles et leur déroulement dépend de la façon de procéder. Leurs évolutions dans un diagramme ne sont donc pas définies mathématiquement et les grandeurs thermodynamiques qui leur sont associées ne sont pas connues à tout instant. Néanmoins, si la grandeur étudiée est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial d'équilibre. Pour calculer sa variation, il suffit alors d'imaginer une transformation réversible ou

idéale, partant du même état initial pour aboutir au même état final que pour la transformation réelle. Cette transformation idéale est caractérisée par une succession d'états d'équilibres. Elle est maintenant modélisable mathématiquement et sa variation est donc calculable. Cette variation est identique à celle observée pour la transformation irréversible et le problème est résolu. En outre, si la fonction d'état est fonction de plusieurs variables, on pourra décomposer la transformation en autant d'étapes intermédiaires idéales qu'il y a de variables ; chaque étape étant caractérisée par la variation d'une seule variable indépendante. Cela simplifie grandement les calculs.

Les fonctions d'état usuelles en Thermodynamique sont :

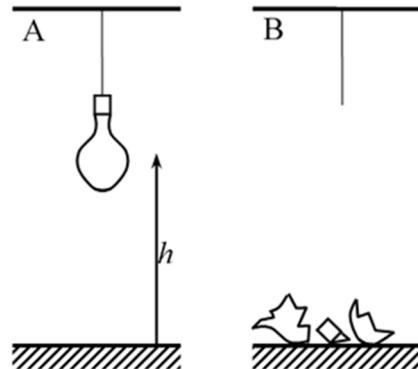
- l'énergie interne : U exprimée en J (joule) (cf. O1 et O10),
- l'enthalpie : $H = U + P \cdot V$ exprimée en J (cf. O11),
- l'entropie : S exprimée en $J.K^{-1}$ (cf. O13),
- l'enthalpie libre : $G = H - T \cdot S$ exprimée en J (cf. O17).

Remarque : il existe aussi la fonction énergie libre $F = U - T \cdot S$ exprimée en Joules, non abordée dans le cadre de ce cours.

O10 : Le premier principe de la Thermodynamique

A. Observations

Une lampe de masse m , définissant un système σ , est suspendue au plafond d'une pièce à une hauteur h par rapport au sol (état initial A). Le fil de suspension se rompt et la lampe tombe en chute libre sur un dallage de pierre et se casse (état final B). On considère que cette chute affecte très peu le dallage de pierre qui peut être considéré comme identique dans les états A et B. On considère que le sol est à l'altitude 0.



Dans l'état A, l'énergie interne (cf. O1) vaut U_A , l'énergie cinétique $E_{C,macro,A} = 0$, et l'énergie potentielle $E_{P,macro,A} = mgh$.

Dans l'état B, l'énergie interne vaut U_B , l'énergie cinétique $E_{C,macro,B} = 0$, et l'énergie potentielle $E_{P,macro,B} = 0$.

La variation d'énergie mécanique macroscopique totale est donc non nulle, alors que le système est au repos dans son état initial et dans son état final. De l'énergie mécanique a donc été transférée au système sous forme d'énergie interne. L'accroissement d'énergie interne de σ est essentiellement dû à la modification structurale de la lampe (la lampe s'est brisée et la création des nouvelles surfaces dues aux ruptures a nécessité de l'énergie). Il peut être aussi accessoirement dû à la variation de température des morceaux de la lampe qui peuvent s'être échauffés légèrement au cours du choc.

B. Le principe de conservation de l'énergie

Ce principe, qui est un principe général de la physique, peut être exprimé de la manière suivante :

L'énergie totale E_{totale} d'un système isolé se conserve.

Le principe de conservation de l'énergie signifie surtout qu'il ne peut pas y avoir création (ni destruction) d'énergie à l'intérieur d'un système isolé.

L'énergie E_{totale} d'un système isolé est donc une grandeur conservative, dont le contenu physique a été énoncé en O1 :

$$E_{totale} = E_{C,macro} + \sum E_{P,macro} + U$$

avec : $U = \sum E_{C,micro} + \sum E_{P,micro}$, énergie interne du système (cf. O1).

C. Premier énoncé du premier principe

Appliqué à un système fermé, le principe de conservation de l'énergie, qui postule l'impossibilité de création ou destruction d'énergie, annonce que la variation de l'énergie totale du système est égale aux échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Nous avons vu (cf. O1) que les deux façons de transférer de l'énergie sont le travail W et la chaleur Q . De sorte que :

$$\Delta E_{\text{totale}} = W + Q$$

Soit :

$$\Delta E_{C,\text{macro}} + \sum \Delta E_{P,\text{macro}} + \Delta U = W + Q$$

$\Delta E_{C,\text{macro}} = E_{C,\text{macro},f} - E_{C,\text{macro},i}$ est la variation d'énergie cinétique globale (macroscopique) du système entre un état initial et un état final.

$\sum \Delta E_{P,\text{macro}}$ est la variation des énergies potentielles des forces conservatives extérieures.

ΔU est la variation d'énergie interne (c'est-à-dire de l'ensemble des énergies potentielles et cinétiques microscopiques (cf. O1) entre l'état initial et l'état final.

Si le système est mécaniquement au repos, les variations d'énergie cinétiques et potentielles macroscopiques sont nulles et le premier principe de la thermodynamique se réduit à :

$$\Delta U = W + Q$$

Sauf précision contraire, on supposera dorénavant le système au repos.

D. Autre énoncé du 1^{er} principe

Considérons que le système σ échange de l'énergie sous forme de travail et de chaleur avec l'extérieur (noté σ_1). On note W et Q l'énergie comptée pour σ et W' et Q' l'énergie comptée pour σ_1 . Le travail donné par σ est intégralement reçu par σ_1 , de même pour la chaleur. On a donc $W = -W'$ et $Q = -Q'$. On peut donc écrire :

$$\Delta U(\sigma) = -\Delta U(\sigma_1) \quad \text{ou encore} \quad \Delta U(\text{univers}) = \Delta U(\sigma_1) + \Delta U(\sigma) = \mathbf{0}$$

L'énergie de l'univers (ou de tout système isolé) se conserve

E. Conséquences sur l'énergie interne

1. L'énergie interne, fonction d'état.

L'énergie cinétique microscopique ne dépend que de la vitesse d'agitation thermique des particules. L'énergie potentielle microscopique ne dépend que de la position de toutes les particules. L'énergie interne U ne dépend donc que de l'état du système, on dit que c'est une fonction d'état. Cela revient à dire que la variation d'énergie interne ΔU du système ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

Pour un système au repos dans les états initial A et final B, on écrira : $\Delta U = W + Q = U_B - U_A$

Pour une transformation élémentaire (infinitésimale), on écrira : $dU = \delta W + \delta Q$

Remarque importante : La différentielle de l'énergie interne se note avec un "d droit" car il s'agit de la différentielle d'une fonction d'état (cf. O9) (donc d'une petite variation de stock). Les petits échanges de travail et de chaleur ne sont pas des formes différentielles exactes au sens de l'OMSI (cf. semestre 1), ce sont des transferts d'énergie et non des variations de stock, on les note donc avec un delta (δ).

2. Reformulation

Soient deux états A et B différents d'un même système σ , représentés par deux points dans l'espace des variables d'état indépendantes permettant de décrire les évolutions de σ (Figure O.10-1). On peut passer de l'état A à l'état B d'une infinité de manières (il y a une infinité de transformations possibles reliant les points A et B).

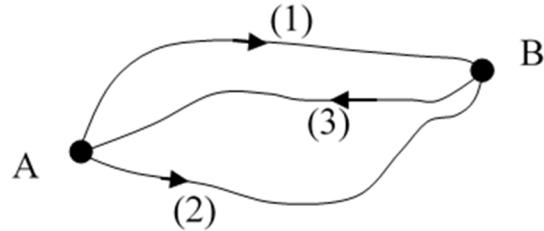


Figure O.10-1

Soient alors (1) et (2) les trajets correspondant à deux évolutions différentes menant de l'état A à l'état B et (3) celui correspondant à une évolution menant de l'état B à l'état A, et :

- W_1 et Q_1 les quantités de travail et de chaleur échangées entre σ et l'extérieur au cours de (1).
- W_2 et Q_2 les quantités de travail et de chaleur échangées entre σ et l'extérieur au cours de (2).
- W_3 et Q_3 les quantités de travail et de chaleur échangées entre σ et l'extérieur au cours de (3).

Considérons la transformation fermée (1) + (3). On peut écrire : $W_1 + W_3 + Q_1 + Q_3 = 0$

Considérons la transformation fermée (2) + (3). On peut écrire : $W_2 + W_3 + Q_2 + Q_3 = 0$

En comparant les deux expressions précédentes, il vient : $W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = cte$

Pour n'importe quelle évolution i faisant passer le système σ de l'état initial A à l'état final B, on a donc :

$$W_i + Q_i = cte$$

En conséquence, le premier principe peut aussi s'exprimer comme suit :

Quelle que soit la transformation subie par un système entre un état initial et un état final donnés, la quantité totale d'énergie $W + Q$ échangée par ce système avec le milieu extérieur au cours de la transformation ne dépend que de cet état initial et de cet état final.

3. Cas d'un cycle

Le fait que U est une fonction d'état permet d'écrire pour un cycle $\Delta U = U_B - U_A = 0$.

Pour un système subissant un cycle, la quantité totale d'énergie échangée au cours d'un cycle est nulle. et échangeant les quantités de travail W et de chaleur Q avec l'extérieur pendant cette transformation, la somme de ces deux grandeurs est nulle : $\Delta U = W + Q = 0$

F. Calcul du travail

1. Extension des notions vues au lycée

Vous avez étudié au lycée qu'il y a travail mécanique à partir du moment où une force extérieure agit sur le déplacement d'un point. Le travail est le produit scalaire de la force par le déplacement. Dans le cas où une force extérieure constante \vec{F} permet le déplacement d'un solide d'une position A à une position B , le travail de cette force constante est donné par : $W = \vec{F} \cdot \overrightarrow{AB} = \|\vec{F}\| \cdot \|\overrightarrow{AB}\| \cdot \cos\alpha$ (Figure O10-2).

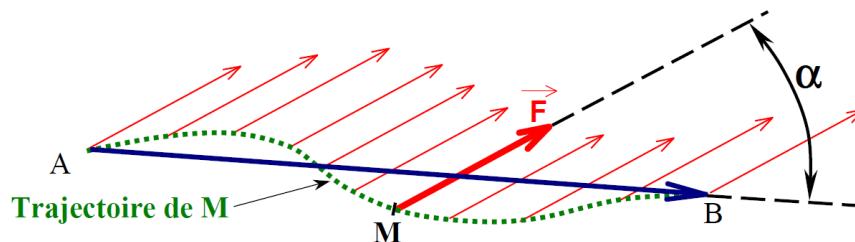


Figure O10-2 : Travail d'une force constante sur un trajet AB

Lorsque la force \vec{F} varie au cours du déplacement (ex : force électrostatique s'exerçant entre deux charges distantes de r qui varie en $1/r^2$), on généralise l'expression précédente, et le travail de la force \vec{F} le long d'un trajet AB est donné par :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

2. Calcul du travail des forces de pression

Cherchons l'expression du travail des forces extérieures de pression s'exerçant sur une certaine quantité de fluide (système) contenue dans un réservoir fermé par un piston mobile de surface S (Figure O10-3). La force de pression extérieure s'exerçant sur le système a pour norme $P_{ext} \times S$ et est dirigée vers la gauche, donc $\vec{F} = -P_{ext}S \cdot \vec{u}_x$. Le déplacement du piston peut s'écrire $d\vec{l} = dx \cdot \vec{u}_x$. Si le piston se déplace vers la gauche, $dx < 0$, sinon $dx > 0$. On a donc : $W = \int \vec{F} \cdot d\vec{l} = - \int P_{ext}S \cdot dx$

Or $S \cdot dx$ correspond à la variation de volume dV du fluide, (qui est négative si il y a compression c'est-à-dire quand le piston se déplace vers la gauche et positive lors d'une détente c'est-à-dire quand le piston se déplace vers la droite). On peut donc finalement écrire :

$$W_{\text{forces de pression}} = - \int P_{ext} \cdot dV$$

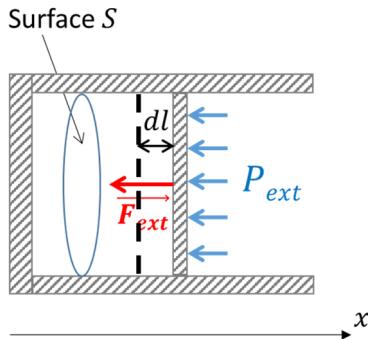


Figure O10-3 : Compression d'un fluide contenu dans un réservoir fermé par un piston mobile

Dans le cas de la compression, le travail échangé avec le milieu extérieur par le fluide (= système) qui se comprime sera donc positif : il reçoit effectivement de l'énergie sous forme de travail mécanique (cf. O1 et O2).

Dans le cas de la détente du fluide, le travail échangé avec le milieu extérieur par le fluide est négatif : le fluide fournit du travail (cf. O1 et O2).

Attention : W est le travail des forces extérieures de pression, c'est donc bien la pression extérieure qui conduit à un échange de travail, et non la pression du fluide, qui est en général différente de celle du milieu extérieur au cours de la transformation (cas de la compression brutale ci-après).

G. Cas particulier d'une transformation isochore

Lorsque le volume du système reste constant pendant une transformation (transformation isochore), il ne peut y avoir de travail des forces extérieures de pression : $W_{\text{forces de pression}} = 0$ car $dV = 0$. D'où :

$\Delta U = Q_{\text{isochore}} = Q_V$. L'énergie calorifique échangée par le système avec l'extérieur lors d'une transformation à volume constant est égale à la variation de l'énergie interne du système et par conséquent ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système dans ce cas particulier.

H. Dépendance de ΔU avec la température

1. Cas des gaz parfaits (C_V indépendant de T)

Nous avons vu que la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation conduisant à une variation de température du système, lorsque cette variation de température ΔT est réalisée à volume constant, est égale à : $Q_V = C_V \cdot \Delta T$ (par définition de C_V , cf. O6).

Par ailleurs, pour toute transformation réalisée à volume constant : $\Delta U = Q_V$ (cf ci-dessus).

On en déduit que : $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ lorsque la variation de température est réalisée à volume constant.

De plus, U étant une fonction d'état, ne dépendant que de la température pour un gaz parfait (cf. O4), peu importe la façon dont la variation de température ΔT est obtenue, et on peut écrire :

$\Delta U_{(GP)} = C_V \cdot \Delta T$ pour toute transformation d'un gaz parfait

2. Cas des phases condensées (C indépendant de T)

En première approximation, on peut considérer que pour un solide ou un liquide incompressible, les distances interatomiques et intermoléculaires ne varient pas au cours des transformations subies par ce liquide ou ce solide. Son énergie potentielle microscopique ne varie donc pas au cours de ces transformations. La variation d'énergie interne est donc également seulement dépendante de la variation d'énergie cinétique microscopique du système, c'est à dire de sa température. Par définition de la capacité thermique (cf. O6), on en déduit que pour un solide ou un liquide dont on néglige les variations de volume :

$$\Delta U_{(sol \text{ ou } liq)} \cong C \cdot \Delta T$$

Remarque : on peut retrouver ce résultat en utilisant les propriétés de U . En effet, U étant une fonction d'état, sa différentielle est totale exacte (cf. O9) et on peut écrire en considérant T et V comme variables :

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. En écrivant que dU ne dépend que de T pour une phase condensée, on fait l'hypothèse que $dV \cong 0$, et on a : $dU \cong C \cdot dT$ avec $C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (cf. O6).

Pour un gaz parfait en revanche, c'est $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ qui est nul dans l'expression différentielle de U .

3. Cas des changements d'état

Un changement d'état physique se produit pour un couple de pression-température donné (cf. O7 et RM5). La température du système reste donc constante au cours de son changement d'état. Néanmoins, les interactions entre les molécules sont fortement modifiées au cours d'un changement d'état (exemple : rupture de liaisons hydrogène lors de la vaporisation de l'eau), ce qui induit de fortes variations d'énergie potentielle microscopique. *L'énergie interne n'est donc pas constante au cours d'un changement d'état*, bien que la température reste constante :

$$\Delta U_{(chgt \text{ état})} \neq 0$$

4. Cas des réactions chimiques

Comme pour le changement d'état, une réaction chimique modifie la structure des molécules constituant le système, et induit donc de fortes variations d'énergie potentielle microscopique. *Pour une réaction chimique se déroulant à température constante, la variation d'énergie interne est en général non nulle.* Ce cas fera l'objet de la thermo chimie (cf. O15, O16 et RM7)

5. Capacités thermiques dépendant de T

La définition de la capacité thermique donnée en O6 est construite sur une variation de température unitaire. Dans les faits, si la gamme de température d'étude est importante (cf. Figure O6-4), la capacité thermique ne peut plus être considérée constante ; il est nécessaire de connaître sa loi de variation avec la température $C_V(T)$ ou $C(T)$ et on écrit alors : $\Delta U_{(GP)} = \int C_V(T) \cdot dT$ ou $\Delta U_{(sol \text{ ou } liq)} = \int C(T) \cdot dT$ (hors changement d'état ou réaction chimique).

I. Cas d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

On cherche l'équation de transformation, c'est-à-dire la relation entre deux variables d'état décrivant cette transformation. L'ensemble des variables d'état du système variant entre l'état initial et l'état final, on doit considérer une transformation infinitésimale pour pouvoir répondre à cette question. La relation $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ devient : $dU = n\bar{C}_V dT = \delta W + \delta Q = \delta W = -P_{ext} dV = -PdV$ pour une transformation réversible ($P_{ext} = P$ à tout instant de la transformation, cf. O3 et RM3).

On a donc : $n\bar{C}_V dT + PdV = 0 = n\bar{C}_V dT + \frac{nRT}{V} dV$ pour un gaz parfait.

$$\text{Soit : } \frac{dT}{T} + \frac{R}{\bar{C}_V} \frac{dV}{V} = 0.$$

Par intégration : $\ln T + \frac{R}{\bar{C}_V} \ln V = cte$ et avec $\frac{R}{\bar{C}_V} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_V} - 1 = \gamma - 1$ (cf.O6), on obtient :

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

Pour un gaz parfait : $T = \frac{PV}{nR} = \frac{PV}{cte}$. En portant dans la relation précédemment obtenue, il vient :

$$P \cdot V^\gamma = cte \text{ pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait}$$

J. Conversion travail–chaleur. Notion de performance

Nous avons vu que le premier principe, ou principe de la conservation de l'énergie, exprime que l'énergie contenue dans un système isolé ou qui évolue selon un cycle fermé reste constante, quelles que soient les transformations qu'il subit. Les différentes formes que peut prendre l'énergie d'un système : énergie mécanique, énergie calorifique, énergie potentielle, énergie cinétique... sont ainsi toutes équivalentes entre elles au sens du premier principe, et toutes les conversions entre ces différentes formes d'énergie sont possibles. Les organes permettant ces conversions sont nombreux (cf. RM1); on peut citer le moteur thermique convertissant chaleur en travail mécanique, le réfrigérateur convertissant travail électrique en chaleur (qui prendra une valeur négative, rapportée au système auquel on retire de la chaleur)... Chacun de ces convertisseurs fonctionne avec une certaine **performance**, c'est-à-dire que l'énergie qu'il consomme est différente de l'énergie qu'il fournit à l'utilisateur, ce qui se traduit sous forme de pertes pour l'utilisateur. Le premier principe appliqué à ce processus de conversion de l'énergie s'écrit donc : $|E_{utile}| + |E_{perdue}| = |E_{consommée}|$ (Figure O10-4).

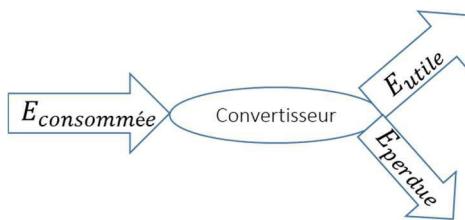


Figure O10-4 : Premier principe appliqué   un convertisseur d'  ergie

La performance d'un convertisseur d'énergie (ou machine thermique, cf. RM6 et E3) peut être estimée à partir d'un coefficient, appelé **coefficient de performance** ou **Cop**. Ce coefficient peut

également être nommé efficacité énergétique, notamment pour les machines réceptrices. Il est défini de la manière suivante :

$$CoP = \frac{|E_{utile}|}{|E_{consommée}|} = \frac{\text{ce qui m'intéresse}}{\text{ce que je paie}}$$

Généralement, seules les énergies qui ont un coût pour l'utilisateur sont prises en compte au dénominateur.

Attention, il ne faut pas confondre ce coefficient avec la définition usuelle du rendement global d'une installation, qui est le rapport entre l'énergie utile à sa sortie et l'ensemble des énergies nécessaires à son fonctionnement.

Avec cette notion de performance, on commence à toucher du doigt les limites du 1^{er} principe de la Thermodynamique : si toutes les conversions sont possibles, sont-elles équivalentes ? Le second principe nous montrera que non et que la qualité des énergies converties n'est pas équivalente (cf. O12 et O13).

O11 : La fonction enthalpie

A. Introduction

Le premier principe de la Thermodynamique exprime que la variation d'énergie interne au cours d'une transformation d'un système mécaniquement au repos est égale à l'énergie que le système échange avec le milieu extérieur sous la forme de travail et de chaleur : $\Delta U = W + Q$ (cf. O10).

Pour déterminer par exemple le rendement d'une installation (rapport de l'énergie utile (travail et/ou chaleur) sur l'énergie payée (travail et/ou chaleur)), il est indispensable de calculer le travail et la chaleur que cette installation échange avec le milieu extérieur.

Le calcul du travail est en général accessible à partir de son expression générale :

$$W = \int \delta W = \int \vec{F} \cdot \vec{dl} \text{ (cf. O10).}$$

Dans le cas des forces de pression, on montre par exemple que $W = \int -P_{ext} dV$ (cf. O10).

Le calcul de la chaleur pose souvent plus de difficultés et nécessite dans certains cas (qui restent limités aux cas des transformations idéales ou réversibles), le recours à la fonction entropie (cf. O13).

Nous avons vu qu'un cas simple est celui du calcul de la chaleur échangée au cours d'une transformation isochore d'un système au repos (ex : système contenu dans un contenant indilatable). En effet, dans ce cas, $dV = 0$ et donc $W = 0$. De ce fait, la chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur est égale à sa variation d'énergie interne :

$$Q_{isochore} = Q_V = \Delta U \text{ (cf. O10)}$$

Pour un gaz parfait, on sait que $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ (avec C_V capacité thermique à volume constant du gaz et ΔT sa variation de température au cours de la transformation) ; pour un solide ou liquide, on sait qu'en première approximation $\Delta U \approx C \cdot \Delta T$ (avec C capacité thermique du solide ou du liquide considéré et ΔT sa variation de température au cours de la transformation) (cf. O10). On a donc accès à la quantité de chaleur échangée par le système si on connaît sa variation de température.

Dans un autre cas, pourtant très courant, des transformations ayant lieu à pression constante (sous la pression atmosphérique par exemple), le calcul de la chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur n'est pas trivial puisqu'elle est donnée par : $Q_P = \Delta U - W$.

La fonction enthalpie est introduite, entre autres, pour résoudre ce problème.

B. La fonction enthalpie H

1. Définition, propriétés et intérêt

La fonction enthalpie H est définie par : $H = U + P \cdot V$

C'est une **fonction d'état** puisque :

$\Delta H = \Delta(U + P \cdot V) = \Delta U + \Delta(P \cdot V) = (U_f - U_i) + (P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i) = H_f - H_i$ ne dépend que de l'état final et de l'état initial, et donc $\Delta H_{cycle} = 0$.

L'enthalpie est une **grandeur extensive**, comme U et V qu'elle contient. Sa variation est donc relative à la quantité de matière constituant le système qui subit la transformation (on peut aussi définir une valeur de l'**enthalpie molaire, notée \bar{H}** , relative à une mole de matière constituant le système).

2. Le premier principe de la thermodynamique appliqué à une transformation monobare

Dans le cas d'une transformation monobare, la pression initiale P_i et la pression finale P_f sont identiques et égales à la pression extérieure P_{ext} , et le travail des forces de pression est donné par : $W = -P_{ext} \times (V_f - V_i)$ (cf. RM3). On aura donc :

$$\begin{aligned} Q_{\text{monobare}} &= \Delta U - W = \Delta U - W_{\text{autre que les forces de pression}} + P_{ext} \times (V_f - V_i) \\ &= \Delta U - W_{\text{autre que les forces de pression}} + P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i \\ &= \Delta H - W_{\text{autre que les forces de pression}} \end{aligned}$$

Dans le cas où seules les forces de pression travaillent, on obtient : $Q_{\text{monobare}} = Q_P = \Delta H$.

Le calcul de la variation d'enthalpie du système subissant une transformation monobare permet donc d'obtenir la valeur de la chaleur échangée au cours de la transformation. Dans ce cas particulier, la chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur ne dépend pas du chemin (monobare) suivi, qui peut être réversible ou irréversible.

Remarque : Si la transformation avait été plus restrictive (isobare), le résultat aurait été identique.

Cette fonction est donc particulièrement intéressante dès lors que l'on a affaire à des transformations à pression extérieure « constante » :

- isobares : $P = cte$ pendant toute la durée de la transformation
- monobares : $P_i = P_f = P_{ext} = cste$, mais pendant la transformation la pression du gaz peut évoluer.

C. Dépendance de H et ΔH avec la température

1. Cas des gaz parfaits

Nous avons vu que U ne dépend que de T pour un gaz parfait, et le produit $P \cdot V$ ne dépend lui-même également que de T puisque $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$. En conséquence :

L'enthalpie d'un gaz parfait n'est fonction que de sa température.

On sait également que :

- la quantité de chaleur échangée lorsque la variation de température ΔT est réalisée à pression constante est égale à : $Q_P = C_P \cdot \Delta T$ (cf. définition de C_P dans O6) ;
- pour toute transformation réalisée à pression constante : $\Delta H = Q_P$

On en déduit que : $\Delta H = C_P \cdot \Delta T$.

H étant une fonction d'état, ne dépendant que de la température pour un gaz parfait, peu importe la façon dont la variation de température ΔT est obtenue, et on peut écrire :

$$\Delta H_{(GP)} = C_P \cdot \Delta T \text{ pour toute transformation d'un gaz parfait}$$

Remarque : on a considéré ici la capacité thermique indépendante de la température. Si elle varie avec la température, il faut écrire : $\Delta H = \int C_P(T) \cdot dT$

2. Cas des phases condensées

H étant une fonction d'état, sa différentielle est totale exacte (cf. O9) et on peut écrire en considérant T et P comme variables : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$, mais on ne peut pas alors négliger les variations de pression et **H dépend de T et P .**

Dans le cas d'une transformation monobare cependant, $dP = 0$ et $\Delta H = Q = C \cdot \Delta T = \Delta U$.

Remarque : Pour un gaz parfait, c'est $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ qui est nul dans l'expression différentielle de H .

D. Application aux changements d'état

Un changement d'état physique se produit pour un couple pression-température donné (cf. O7 et RM5). Aucun travail autre que celui des forces de pression n'est associé à cette transformation.

La chaleur latente de changement d'état est par définition la quantité de chaleur qu'il faut prélever ou fournir à un corps pour qu'il change d'état (c'est une grandeur intensive algébrique) à une température donnée. La pression est alors constante égale à la pression de vapeur saturante (cf. O5 et RM5). D'après ce qui a été montré précédemment, on en déduit que :

La chaleur latente est une variation d'enthalpie molaire ou massique (selon la quantité de matière à laquelle se rapporte la chaleur latente).

Ainsi, bien que la température et la pression restent constantes au cours d'un changement d'état, la variation d'enthalpie est non nulle, comme c'était le cas pour la variation d'énergie interne (cf. O10) :

$$\Delta H_{(\text{chg t état})} \neq 0$$

Les enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation seront très souvent considérées comme indépendantes de la température, notamment dans le cadre de l'intégration de l'équation de Clapeyron (cf. RM5). Cette hypothèse n'est vraie que dans une gamme restreinte de températures, comme le montre la Figure O11-1.

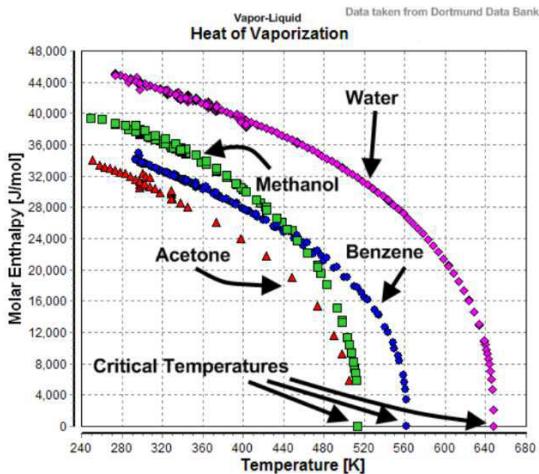


Figure O11-1 : Variation de l'enthalpie molaire de vaporisation avec la température pour différents corps purs (d'après https://fr.wikipedia.org/wiki/Enthalpie_de_changement_d%27%C3%A9tat#D%C3%A9pendance_de_l'enthalpie_de_changement_d'%C3%A9tat)

E. Application aux réactions chimiques

Un grand nombre de transformations chimiques se produisent à pression constante (souvent la pression atmosphérique du laboratoire). Dans ce cas, les quantités de chaleur associées à ces transformations sont donc également des variations d'enthalpie, et ont ainsi les propriétés d'une fonction d'état (pas de travail autre que celui des forces de pression non plus dans ce cas). Ce cas fera l'objet de la thermochimie (cf. O15, 016 et RM7).

O12 : Le second principe de la Thermodynamique – Cas des machines thermiques

Cet item est largement inspiré de l'ouvrage *Thermodynamique de l'ingénieur*, Olivier Cleynen, 2021, 3^{ème} édition accessible via le lien : <https://thermodynamique.fr/>.

A. Enoncé du second principe

Le second principe de la thermodynamique s'exprime ainsi :

La chaleur ne se déplace spontanément que vers une température plus basse.

Le transfert de chaleur vers une température plus haute ne peut se faire sans apport d'énergie.

Nous allons voir que ce simple constat a des conséquences multiples et profondes pour l'ingénieur/e. En particulier, il détermine l'efficacité maximale de tous les moteurs et réfrigérateurs !

Remarques :

Le second principe peut être énoncé de multiples façons. Il est plus impressionnant de parler d'« accroissement de l'entropie » (cf. O13) que du comportement spontané de la chaleur ; pourtant ces différents énoncés, que nous allons aborder progressivement, sont tous équivalents.

L'apparente évidence manifeste du postulat – on se doute que nul n'a jamais vu de tasse de thé chaud se réchauffer spontanément, ni de boisson fraîche se refroidir seule à température ambiante – s'effrite dès que l'on étudie les phénomènes à l'échelle microscopique. En effet, si la température n'est que le niveau d'agitation des particules, alors rien n'empêche a priori celle-ci d'augmenter localement même si la température ambiante est plus faible. Il a fallu un demi-siècle de travail ardu aux thermodynamiciens pour répondre à cela de façon satisfaisante. Il ne s'agit pas d'un problème trivial.

B. Le second principe et les machines thermiques

1. Tous les moteurs rejettent de la chaleur

Imaginons qu'on veuille créer du travail en prenant de la chaleur à un objet « chaud », c'est-à-dire à haute température : par exemple, 100 °C, comme montré en Figure O12-1. On accolé à cet objet un cylindre rempli d'un fluide, et on laisse le fluide (= système) pousser sur un piston au fur et à mesure qu'il reçoit de la chaleur. Une fois qu'une quantité de travail a été fournie au piston (en B sur la Figure O12-1), le fluide a augmenté de volume. Si nous souhaitons continuer à transformer de la chaleur en travail et que nous ne souhaitons pas que le moteur « gonfle » indéfiniment, il nous faut refroidir le fluide pour le ramener à son volume initial.

Malheureusement, la seule façon d'extraire de la chaleur du fluide est de le mettre en contact avec un corps plus « froid », comme montré en Figure O12-2. En particulier, il est impossible de restituer la chaleur accumulée dans le fluide au corps « chaud » ; il faudrait pour cela que la température du fluide soit plus grande que lui. Cette chaleur accumulée est donc irrémédiablement perdue. Ainsi, pour qu'un moteur fonctionne en continu, il faut qu'en plus d'une source à haute température où capter de la chaleur, il dispose d'un « puits » à faible température, où rejeter la chaleur dont il ne peut plus rien faire.

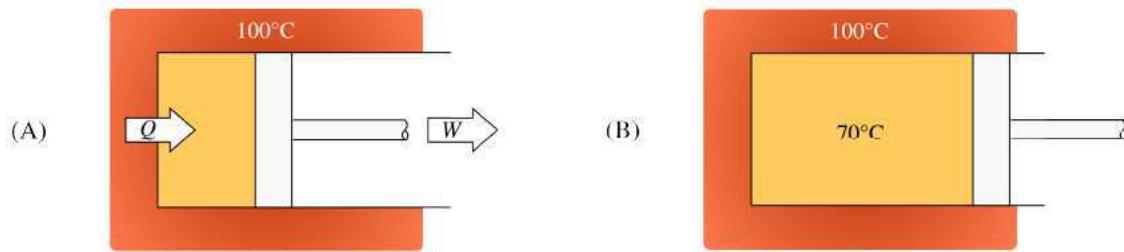


Figure O12-1 : Production d'un travail avec de la chaleur issue d'un corps à 100 °C : le transfert de chaleur permet la production d'un travail mais il provoque également une augmentation de température du fluide.

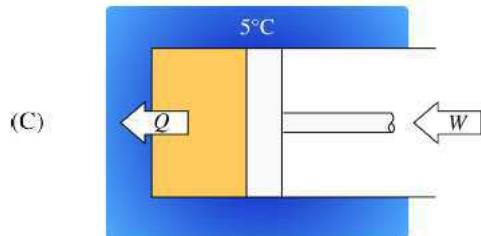


Figure O12-2 : Le refroidissement inévitable du moteur. La seule manière de ramener le fluide à son état initial (A) dans l'expérience en Figure O12-1 est de lui prélever de la chaleur, ce qui ne peut se faire qu'avec un « puits » à chaleur de température plus basse. Les transferts de chaleur et de travail sont ici plus faibles qu'à l'aller, mais tous deux non nuls.

Remarque : En poussant le raisonnement à ses limites, le moteur pourrait recevoir et fournir la chaleur à température constante. Mais alors, le travail à fournir pour ramener le fluide à son état initial serait exactement le même que celui développé pendant la détente : le cycle ne transformerait effectivement pas de chaleur en travail, et ne présenterait alors pas d'intérêt pratique

Ce raisonnement s'applique de la même façon aux machines conçues pour absorber de la chaleur à basse température (réfrigérateurs, climatiseurs, et pompes à chaleur). Une fois que la chaleur a été captée dans le fluide à basse température, la seule façon de la rejeter à une température plus haute est d'augmenter la température du fluide. Cela nécessite un travail de compression non-nul. Ainsi, pour qu'un réfrigérateur fonctionne en continu, il faut qu'il reçoive de l'énergie sous forme de travail.

2. Limites des machines thermiques

Pour étudier plus rigoureusement les transformations de chaleur et de travail, nous utiliserons la notation suivante pour décrire les machines thermiques :

- T_C et T_F représenteront respectivement les températures haute (source chaude) et basse (source froide) ;
- Nous appellerons Q_C la chaleur transmise à haute température, et Q_F son équivalente à basse température (elles peuvent chacune être de signe positif ou négatif).

Les machines thermiques fonctionnant de manière cyclique, on peut écrire :

$$\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$$

Le second principe a des conséquences particulières pour chacun des deux grands types de machines thermiques :

Un moteur prélève de la chaleur à une source à haute température ($Q_C > 0$) et produit un travail ($W < 0$). Nous venons de voir que si nous voulons effectuer cette transformation en continu, nous n'avons d'autre choix que de rejeter de la chaleur dans un réservoir à basse température ($Q_F < 0$).

Dans les centrales électriques, les deux zones de température sont identifiables facilement : la vapeur prélève de la chaleur au cœur de la centrale (réacteur nucléaire, chaudière à gaz ou à charbon) et rejette de la chaleur par les larges cheminées de refroidissement.

Les moteurs automobiles et aéronautiques, quant à eux, doivent vidanger l'air qui leur sert de fluide de travail à cause des produits de combustion qui empêchent leur réutilisation. Pour cette raison, le refroidissement a lieu dans l'atmosphère, en dehors de la carcasse du moteur. Leur « zone de refroidissement » n'est pas distinguable facilement.

Appliqué au moteur, le second principe peut s'exprimer ainsi :

Aucun moteur ne peut transformer continûment de la chaleur en travail à partir d'une seule source de chaleur.

Une machine frigorifique (réfrigérateur, climatiseur ou pompe à chaleur) a un fonctionnement inverse à celui des moteurs. Ces machines extraient de la chaleur d'une source à basse température ($Q_F > 0$) pour la rejeter dans un réservoir à plus haute température ($Q_C < 0$). Une conséquence inévitable est qu'elles consomment pour cela du travail ($W > 0$).

Appliqué à une machine réceptrice, le second principe s'exprime ainsi :

Toute machine transférant de la chaleur depuis un corps vers un autre de température plus haute (machine réceptrice) consomme du travail.

C. Généralisation

Nous avons illustré sur l'exemple des machines thermiques qu'il n'était pas possible de convertir de l'énergie dans n'importe quelles conditions sur le seul principe de sa conservation. Au-delà du cas des machines thermiques, notre intuition et notre expérience quotidienne nous apprennent que beaucoup de transformations ne peuvent avoir lieu que dans un seul sens. Par exemple, il y a autant d'énergie dans un verre d'eau au rebord d'une table que dans ce même verre brisé avec cette même eau renversée sur le sol (1^{er} principe). Or nous savons, ou plus exactement, nous avons la conviction profonde, qu'il est possible que le verre tombe et se casse, mais impossible que les éclats et l'eau sur le sol se rassemblent spontanément en un verre plein sur la table. Ainsi, la conservation de l'énergie (1^{er} principe, cf. O10) n'est pas entièrement suffisante pour déterminer ce qui est possible. Nous avons besoin du second principe et d'un outil de quantification (l'entropie, cf. O13) pour déterminer dans quel sens l'énergie peut ou ne peut pas être transférée et quel type de transformation est réalisable en pratique.

O13 : L'entropie et le second principe

Cet item est largement inspiré de l'ouvrage *Thermodynamique de l'ingénieur*, Olivier Cleynen, 2021, 3^{ème} édition accessible via le lien : <https://thermodynamique.fr/>.

A. Le concept de l'entropie

1. À quoi sert l'entropie ?

L'entropie a été pensée pour répondre aux questionnements énoncés en O12. Avec l'entropie, nous disposerons d'un outil permettant de calculer le sens d'une évolution, c'est-à-dire de prédire mathématiquement laquelle de deux situations séparées dans le temps doit avoir eu lieu avant l'autre.

Dans le vocabulaire de la thermodynamique, le concept d'une « évolution à sens unique » est nommé irréversibilité. L'irréversibilité a deux causes principales (cf. O14) :

- La transformation d'un travail en chaleur, par frottement et turbulence ;
- La transmission d'une quantité de chaleur entre deux corps de températures différentes.

Les transformations irréversibles dans les fluides conduisent invariablement à des états où la température, la pression ou le volume sont plus grands qu'ils ne l'auraient été avec une transformation réversible.

Pour quantifier l'irréversibilité d'une évolution, nous allons quantifier la chaleur qu'il faudrait retirer au corps pour le ramener dans son état initial de manière réversible. En lui soustrayant la chaleur qui a été effectivement transmise, nous obtenons en quelque sorte la chaleur qui a été inutilement créée pendant l'évolution. Or, plus la température à laquelle cette chaleur créée est basse, moins elle peut être transformée en travail (cf. RM6 - moteur de Carnot). Nous allons ainsi « pénaliser » le coût en chaleur en le divisant par la température. De cette manière, nous allons obtenir une grandeur en joules par kelvin (l'entropie créée pendant l'évolution) qui va être nulle pendant les évolutions réversibles et qui va toujours être positive pendant les évolutions irréversibles. C'est cette création qui sera le signe manifeste que la transformation n'est possible que dans un sens.

2. Définition

Commençons par admettre le fait que *l'entropie est une propriété physique*, c'est-à-dire quelque chose qui caractérise l'état d'un système. Dit autrement : si l'on considère une portion de l'Univers à un moment donné (un système), nous trouvons que ce système a une masse, un volume, une température : ces propriétés décrivent son état actuel (raison pour laquelle elles sont nommées grandeurs d'état). L'entropie est une de ces propriétés. Par contraste, nous avons vu que la chaleur et le travail ne sont pas des propriétés : ce ne sont pas des quantités qui décrivent un objet, mais plutôt un transfert entre deux objets (des grandeurs de chemin). Nous penserons donc toujours à l'entropie comme étant l'entropie « de quelque chose » (peut-être comme nous dirions la couleur,

la température « de quelque chose »). Nous dirons par exemple « ce corps a de l'entropie » ou « l'entropie de ce corps augmente/diminue », et non pas « nous prenons/donnons de l'entropie à ce corps ». Rigoureusement, nous disons que l'entropie est une grandeur d'état additive.

- Lorsqu'un système suit une évolution réversible, son entropie varie de façon telle que :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$

où l'indice « rév » spécifie que le calcul se fait le long d'un chemin réversible ;

dS est la variation infinitésimale d'entropie (J.K^{-1}) ;

δQ est la quantité infinitésimale de chaleur fournie de façon réversible (J) ;

et T est la température à laquelle a lieu le transfert de chaleur (K).

Lorsqu'il passe d'un état A à un état B de façon réversible, l'entropie d'un système varie donc d'une quantité ΔS :

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$

où l'indice « rév » spécifie que l'intégration se fait le long d'un chemin réversible.

- Lorsqu'un système suit une évolution irréversible entre A et B (comme pour la majorité des évolutions réelles), alors il faut trouver un chemin réversible entre ces deux états et y effectuer l'intégration ci-dessus pour calculer ΔS .

Il existe toujours une façon réversible (en fait, il existe même une infinité de telles façons) de faire évoluer un système entre deux états quelconques. Pour cela, il faut que le travail qui lui est transféré le soit de façon infiniment lente et que la chaleur qui lui est transférée le soit avec une différence de température infinitésimale.

Attention : si l'on intègre la quantité $\frac{\delta Q}{T}$ le long d'une évolution où la température ou la pression ne sont pas homogènes (par exemple lors d'une détente rapide, d'un réchauffement hétérogène ou d'un gradient interne de température, cf. §2.4.3), alors on obtiendra un résultat plus faible que ΔS , la variation d'entropie réelle.

L'unité SI de l'entropie est le J.K^{-1} .

Remarque : On ne peut calculer les variations d'entropie que le long d'évolutions réversibles, ce qui est une limitation très importante (aucune évolution réelle intéressante pour l'ingénieur/e n'est réversible). Cependant, il existe toujours de multiples façons réversibles, toutes équivalentes, de reproduire l'état final d'une évolution irréversible.

3. Analogie avec le volume

Lorsque son évolution est réversible, le travail fourni par un fluide lorsque son volume varie s'exprime selon : $W = - \int_A^B P dV$ (pour un système fermé lorsque les variations de volume sont infiniment lentes). On pourrait ainsi proposer de définir le volume comme étant « ce qui varie avec

la pression lorsque l'on fournit un travail, lorsque l'évolution est réversible », ce qui reviendrait à définir : $dV = -\left(\frac{\delta W}{P}\right)_{rév}$, où l'indice rév. spécifie que le calcul se fait le long d'un chemin réversible. ou encore l'expression suivante plus appréhensible, que l'on peut visualiser sur un diagramme pression-volume (cf. O8) :

$$\Delta V = - \int_A^B \left(\frac{\delta W}{P}\right)_{rév}$$

où l'indice rév. spécifie que l'intégration se fait le long d'un chemin réversible.

On peut voir que l'entropie est définie de façon similaire, c'est-à-dire comme étant la variable S qui lors d'un transfert de chaleur réversible nous permet de lier la chaleur à la température avec la relation :

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rév}$$

Nous avons alors :

$$Q = \int_A^B (TdS)_{rév}$$

pour toute évolution, où l'indice rév. spécifie que l'intégration se fait le long d'un chemin réversible.

Il est alors possible de représenter les évolutions sur un diagramme température-entropie (cf. O8). L'aire sous la courbe d'une évolution représentera la chaleur transmise si l'évolution est réversible, mais pas si elle est irréversible, comme montré sur le Figure O14-1.

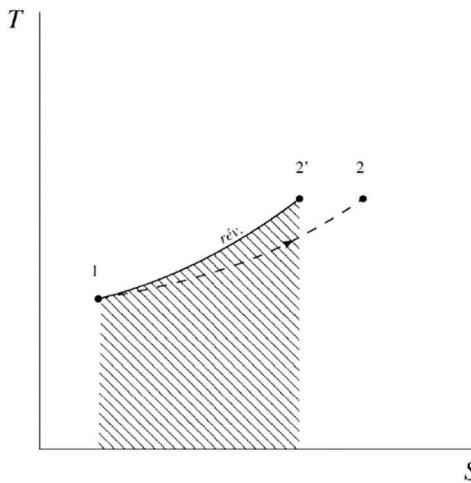


Figure O14-1 : Diagramme température-entropie. Lors d'une transformation réversible, l'aire sous la courbe d'un diagramme T – S représente la chaleur transmise $Q_{1 \rightarrow 2}$; mais pas lorsqu'elle est irréversible.

B. Prédire le sens des transformations

1. Irréversibilités lors des transferts de chaleur

Considérons un système A est à température T_A , plus haute que T_B , la température d'un système B (Figure O14-2). Les deux systèmes sont mis en contact sur un temps très court durant lequel une

quantité de chaleur infinitésimale δq passe de A vers B. Si nous supposons que la température du corps A est homogène (parfaitement valide dans le cas où δq est infiniment petit), sa perte de chaleur se fait de façon réversible. Ainsi la variation d'entropie de A est : $dS_A = -\frac{\delta Q}{T_A}$.

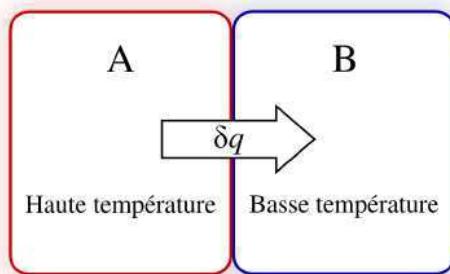


Figure O13-2 : Création d'entropie par transfert de chaleur. La transformation est réversible intérieurement pour chacun des deux corps A et B, mais irréversible pour le système [A-B]

De même, on peut considérer que la température du corps B est homogène : son évolution est réversible et la variation de son entropie est : $dS_B = +\frac{\delta Q}{T_B}$

En revanche, la température du système entier [A+B] n'est pas du tout homogène : son évolution n'est pas réversible. Même si l'ensemble ne reçoit aucune quantité de chaleur de l'extérieur, il n'a pas « une » température et nous ne savons pas lui appliquer l'intégrale $\int_1^2 (TdS)_{rév}$ pour calculer sa variation d'entropie. La variation de l'entropie du système [A+B] est la somme de celles de ses constituants, c'est-à-dire : $dS_{[A+B]} = dS_A + dS_B = \frac{\delta Q}{T_B} - \frac{\delta Q}{T_A}$.

Comme $T_A > T_B$, cette variation est positive et non-nulle ; de l'entropie a été créée lors du transfert thermique irréversible. L'irréversibilité n'a lieu ni dans le système A, ni dans le système B, mais dans la fine frontière matérielle qui les sépare. L'évolution peut être représentée de manière plutôt convaincante sur un diagramme $T - S$ (Figure O13-3) (cf. O8).

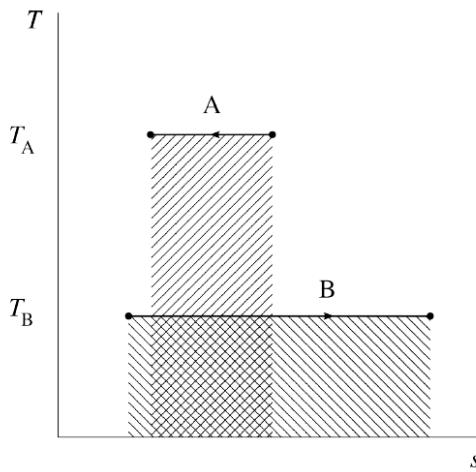


Figure O13-3 : Variation d'entropie des corps A et B. Les deux aires hachurées sont égales (représentant la quantité de chaleur Q), mais la somme des deux entropies augmente

Tout gradient de température donne lieu à une irréversibilité, et se traduit par une augmentation de l'entropie totale. On peut se représenter un flux de chaleur entre deux sources de températures différentes par une opportunité perdue de produire un travail. En plaçant une machine de Carnot (cf. RM6 et E3) entre les corps A et B, aucune irréversibilité n'aurait eu lieu et $dS_{[A+B]}$ serait nul. En

plaçant une machine thermique réelle, $dS_{[A+B]}$ serait faible ; le cas ci-dessus où le transfert de chaleur se fait sans machine est le cas limite où aucun travail n'est produit.

2. Irréversibilités lors des compressions et détentes adiabatiques

Un second type de transformation donne lieu à des irréversibilités, et donc à une augmentation de l'entropie totale : c'est le transfert de travail dans les fluides. En pratique, toute détente ou compression se fait en présence d'irréversibilités internes (turbulence interne, qui provoque la transformation d'énergie cinétique en chaleur, par frottement). Ainsi, une compression adiabatique réelle (irréversible) provoque plus d'échauffement du fluide qu'une compression adiabatique réversible (Figure O13-4) : une partie du travail fourni est entièrement convertie en chaleur, au travers des frottements internes. Par le même phénomène, une détente adiabatique réelle abaisse moins la température qu'une détente adiabatique réversible. À chaque fois, l'entropie est augmentée bien qu'aucun transfert de chaleur Q n'ait eu lieu (transformations adiabatiques).

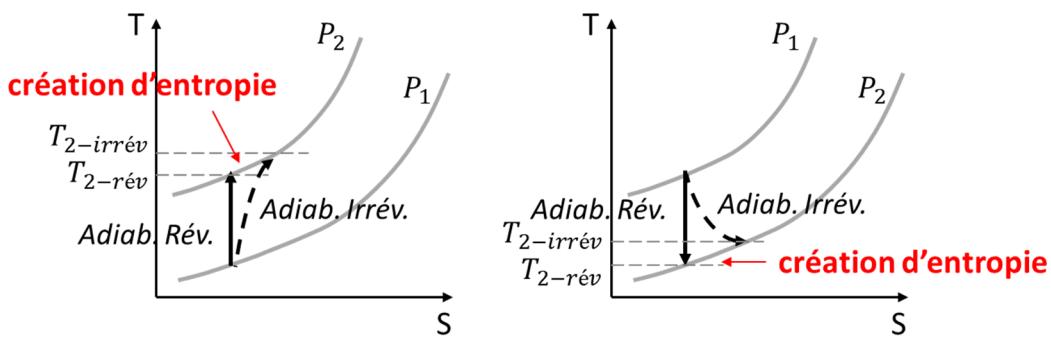


Figure O13-4 : Compression (à gauche, $P_2 > P_1$) et détente (à droite, $P_2 < P_1$) adiabatiques idéales (ou réversibles, c'est-à-dire isentropiques, traits continus) et réelles (traits pointillés)

Exercice : En utilisant les relations $dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$ et $\delta Q_{rév} = dH = C_p dT$ pour une transformation isobare réversible d'un gaz parfait, retrouver les équations des isobares dans le diagramme entropique.

3. Le second principe et l'entropie

Nous avons admis en énonçant le second principe (cf. O12) que la chaleur ne se déplaçait spontanément que vers une température plus basse. Nous pouvons maintenant formuler cette affirmation avec une expression mathématique.

Lors d'un transfert de chaleur d'un corps à température T_A vers un autre à température T_B , la variation globale d'entropie $\Delta S = \frac{-Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B}$ est nécessairement nulle ou positive car T_A est nécessairement égale ou supérieure à T_B .

Lors d'un transfert de travail réalisé en condition monotherme, nous avons montré que les irréversibilités conduisent à une consommation de travail plus élevée (compression monotherme d'un gaz parfait) ou à une production de travail plus faible (détente monotherme d'un gaz parfait) que si la transformation est idéale (réversible) (cf. RM3). On peut également démontrer que toute irréversibilité donne lieu à une température finale plus haute qu'elle n'aurait pu l'être (cf. Figure O13-4 et O8). L'obtention du même état final avec un chemin réversible demande donc un apport

de chaleur, c'est-à-dire un terme $\int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rév}$ positif. Une irréversibilité se traduit donc par une augmentation de l'entropie globale.

Ainsi, nous pouvons traduire le second principe de la façon suivante :

Lorsqu'un système σ isolé énergétiquement évolue, son entropie S varie de façon telle que :

$$\Delta S_\sigma \geq 0$$

On peut toujours réduire l'entropie d'un système pour la ramener à sa valeur initiale (il suffit pour cela de ramener le système lui-même à son état initial, quelle que soit la manière de procéder), mais cela se fera nécessairement au prix d'une augmentation au moins aussi grande de celle d'un autre système. Nous pourrions également dire, de la même façon que nous avions décrit l'énergie comme « une grandeur qui ne varie pas lors des transformations » (cf. O1), que l'entropie est conceptualisée comme « une grandeur qui augmente toujours lors des transformations ». C'est l'indicateur que nous recherchions pour pouvoir déterminer le sens des transformations.

4. Prédire le sens des transformations

Dans la réalité, seul l'Univers (= *l'ensemble de tout ce qui existe*) est un système parfaitement isolé. On étendra cette notion, et cette appellation « univers », à tout système considéré comme isolé, constitué du système étudié σ et du milieu extérieur σ_1 (cf. O2). On pourra donc écrire que :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S' = \Delta S_\sigma + \Delta S_{\sigma_1}$$

Remarque : Pour exprimer la variation d'entropie de l'univers, les deux notations $\Delta S_{univers}$ et $\Delta S'$ seront indifféremment utilisées.

Pour déterminer si une transformation de σ est réversible (idéale), irréversible, ou impossible, il faut donc d'étudier la variation d'entropie de l'univers (et pas uniquement celle du système ΔS_σ) :

- Si $\Delta S_{univers} > 0$, la transformation est possible et irréversible,
- si $\Delta S_{univers} = 0$, la transformation est possible et réversible,
- si $\Delta S_{univers} < 0$, on peut conclure à l'impossibilité de la transformation envisagée, l'entropie d'un système isolé ne pouvant être détruite.

C. Variation d'entropie pour une source de chaleur parfaite (thermostat)

Une source de chaleur (SC) parfaite, ou thermostat, est un système de capacité infinie dont la température T_{SC} reste constante lors des échanges de chaleur avec son environnement (cf. O2). Comme une source de chaleur échange seulement de la chaleur, et donc aucun travail, il est possible d'écrire dans ce cas : $Q_{SC} = \Delta U_{SC}$. La chaleur échangée par la source étant égale à la variation d'une fonction d'état, ne dépendant pas du chemin suivi : $Q_{SC} = Q_{SC}^{rév}$.

La variation d'entropie d'une source de chaleur parfaite qui échange une quantité de chaleur Q_{SC} à la température T_{SC} est donc : $\Delta S_{SC} = \frac{Q_{SC}}{T_{SC}}$

Remarque : Q_{SC} est définie ci-dessus par rapport à la source de chaleur et pas par rapport au système σ avec lequel elle échange Q_{SC} .

D. L'entropie, le temps et l'Univers

1. L'entropie pour l'ingénieur

Nous avons vu que l'entropie, de la même façon que l'énergie, est un concept dont le calcul des variations permet de déterminer les transformations qui sont possibles. Il s'agit donc fondamentalement d'un concept de physicien/ne. Pour l'ingénieur/e, l'entropie est :

- « ce qui ne varie pas lorsque l'on comprime et détend les fluides de façon idéale ». Ainsi le calcul de ΔS nous permet de connaître les propriétés que devrait avoir un fluide à la sortie d'un compresseur ou d'une turbine ;
- « ce qui ne varie pas lorsque l'on transfère de la chaleur à l'intérieur d'un système de façon idéale ». Ainsi le calcul de ΔS nous permet de déterminer l'irréversibilité qui a lieu lors des transferts de chaleur.

À chaque fois que nous donnons lieu à une augmentation de l'entropie globale, il nous faut au final effectuer un rejet de chaleur indésirable. Ainsi, ces calculs de ΔS nous permettent de mesurer la qualité des détentes, compressions, refroidissements et réchauffements que nous effectuons avec les fluides dans les machines thermiques.

2. Contexte : le sens du temps

La démarche adoptée pour déterminer le sens des transformations dans le cadre d'exemples d'ordre technologique (cf. RM3) reste valide pour toute transformation : une pierre jetée dans un étang, une assiette qui se casse en tombant, etc. C'est le désir de retrouver l'ordre absolu dans lequel se succèdent les états, c'est à-dire le sens du temps, qui a mené le physicien allemand Rudolf Clausius jusqu'à proposer le concept d'entropie en 1865. Clausius forge le mot *en-tropie* à partir du grec ancien *tropè τροπή* (révolution, changement). Le concept est si puissant, et la relation $\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$ si simple, qu'ils sont universellement acceptés. Ainsi, après un siècle d'efforts, la physique de la chaleur a rattrapé la technologie des moteurs. Nous voilà capables de décrire entièrement et de façon quantitative le comportement des corps sans devoir nous pencher sur celui de leurs constituants, tels que les molécules, atomes ou particules subatomiques : l'entropie était la dernière pièce manquante de ce que nous appelons aujourd'hui la thermodynamique macroscopique.

3. L'entropie à l'échelle microscopique

Passé Clausius, le développement de la thermodynamique n'intéresse plus guère les ingénieurs, mais les physiciens ne sont pas rassasiés. Il reste en effet un problème, car si nous avons bien décrit le phénomène d'irréversibilité, nous n'avons toujours pas expliqué son origine à l'intérieur de corps

constitués de particules dont les évolutions (un incessant bourdonnement de collisions, à base de forces d'attraction et de répulsion), elles, sont parfaitement réversibles. Il ne faudra que dix ans pour que la réponse soit formalisée : l'autrichien Ludwig Boltzmann propose en 1875 une définition microscopique de l'entropie : $S = k \ln \Omega$, où Ω est le nombre de configurations possibles du système qui correspondent à son état, et k est une constante. Ainsi pour Boltzmann l'entropie est une mesure de la probabilité du système d'être dans l'état où on l'observe. Plus la configuration est probable (homogénéité de la pression et de la température), plus l'entropie est grande.

À l'échelle macroscopique, le second principe a été décrit comme une impossibilité (cf. O12) : un objet de température homogène ne peut pas voir spontanément une extrémité se refroidir et l'autre se réchauffer. Selon Boltzmann, un tel événement n'est pas strictement impossible, mais seulement très improbable. L'état où les molécules les plus rapides sont toutes rassemblées à une extrémité, et les plus lentes à l'autre, est bien moins probable (entropie plus faible) qu'un état où elles sont réparties de façon homogène (entropie plus grande). Cette approche a non seulement le mérite de raccrocher notre discipline avec la théorie atomique, et nous parlerons dès lors de thermodynamique microscopique et statistique, mais elle va aussi ouvrir la porte de la théorie de l'information. En effet, la résolution et la précision avec lesquelles on évalue l'état d'un système affectent le nombre de configurations possibles que l'on peut lui attribuer. Voici le concept de l'information rattaché à d'autres propriétés physiques : un résultat impressionnant pour une discipline qui ne visait qu'à explorer ce que voulait dire « chaud » !

4. L'entropie et l'Univers

Nous quittons l'entropie sur une question ouverte. Dans la mesure où l'on pense l'Univers comme étant un ensemble fini, c'est-à-dire comme à un système isolé contenant une quantité fixe d'énergie, peut-on lui appliquer l'équation $\Delta S \geq 0$ lorsque le temps passe ?

L'Univers tend-il vers une température minimale homogène finale ? Clausius est sans équivoque : il termine aussitôt son article de 1865 par l'affirmation : *Si l'on imagine que l'on ait calculé d'une manière conséquente pour l'Univers entier [...] la quantité que j'ai nommée entropie pour un corps particulier, ainsi que la quantité désignée sous le nom d'énergie et dont le sens est plus facile à saisir, on pourra exprimer très simplement, sous la forme suivante, les lois fondamentales de l'Univers qui correspondent aux deux principes essentiels de la théorie mécanique de la chaleur :*

1. L'énergie de l'Univers est constante - 2. L'entropie de l'Univers tend vers un maximum.

E. Troisième principe de la Thermodynamique

Dans un cristal parfait au zéro absolu (0 K), les molécules d'un corps pur occupent des places parfaitement définies et disposées périodiquement. Comme ces molécules sont toutes dans le même état énergétique, leur permutation éventuelle fournira un solide rigoureusement identique de sorte que le nombre de micro-états du cristal est égal à 1 et que son entropie est nulle. La définition statistique de l'entropie permet donc de fixer une échelle absolue pour cette fonction d'état (à la différence de l'énergie interne ou de l'enthalpie pour lesquelles nous n'avons accès qu'à leur variation).

L'entropie à 0 K d'un solide parfaitement cristallisé est nulle

Cette proposition est connue sous l'appellation de ***troisième principe de la thermodynamique*** ou ***principe de Nernst***.

O14 : Irréversibilités

Cet item est largement inspiré de l'article : "Réversibilité thermodynamique", Wikipédia, l'encyclopédie libre, https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9versibilit%C3%A9_thermodynamique (page consultée le 04 janvier 2022).

La réversibilité et son complémentaire l'irréversibilité sont des concepts importants en physique et tout particulièrement en thermodynamique.

Tout le monde a fait les expériences suivantes :

- un morceau de verre se brise sur le sol et il ne se reconstitue jamais de lui-même ;
- en revanche, on peut tirer sur un élastique, le déformer et, dans une certaine limite, quand on le relâche cet élastique retrouve un état semblable à son état initial.

La première expérience est typique d'un comportement irréversible, la seconde est ce qui s'approche le plus d'une transformation renversible, mais non exactement réversible. Aussi simples qu'ils puissent paraître, ces deux exemples illustrent respectivement la possibilité ou l'impossibilité pour un système thermodynamique de retrouver spontanément et de manière exacte son état immédiatement antérieur à une modification.

A. Rappels et définitions

Un phénomène est **renversible** si une modification infinitésimale des conditions permet à un système qui a évolué sous l'influence de ce phénomène de retrouver son état immédiatement antérieur. Ce phénomène devient **réversible** si, en plus de la condition nécessaire précédente, il en est de même du milieu extérieur. Le système est alors en équilibre permanent avec le milieu extérieur durant toute la transformation qu'il subit (cf. O3).

Remarque : Lorsque l'on détend l'élastique initialement tendu cité ci-dessus, on cesse d'appliquer la force, et elle n'est pas identique à son état initial, c'est pour cela que cette transformation est dite renversible et pas réversible. Pour avoir une transformation réversible avec l'élastique, il faudrait partir d'une force nulle et l'augmenter très progressivement.

Par opposition, tous les autres phénomènes sont dits **irréversibles**. Ce sont ceux pour lesquels il est impossible à un système de retrouver l'état immédiatement antérieur sans modifications importantes des conditions. En thermodynamique, cela se traduit par la production d'entropie (cf. O13).

En physique, tous les phénomènes sont irréversibles. La réversibilité est un cas limite mathématique ou une idéalisation.

B. L'irréversibilité thermodynamique

La thermodynamique, qui interprète les phénomènes macroscopiques à partir de leurs causes microscopiques, a permis un traitement plus rigoureux des irréversibilités, en élargissant certains concepts de la mécanique classique (notamment celui d'énergie) et en lui adjoignant de nouveaux principes (second principe de la Thermodynamique).

1. Conditions d'irréversibilité

Les transformations réelles sont irréversibles à cause notamment de phénomènes dissipatifs, soit par dissipation d'énergie (effet Joule, frottements...) soit par dissipation de matière (diffusion d'un parfum dans l'air, d'une goutte d'encre dans l'eau...). Le système ne peut pas « revenir en arrière » de façon spontanée. En thermodynamique ceci est formalisé dans le cadre du second principe par un terme de création d'entropie qui caractérise le fait que le désordre global (système + milieu extérieur) augmente ou bien encore qu'une partie de l'information sur le système a été perdue. Il est tout à fait possible pour le système de retourner à un état immédiatement antérieur à une transformation irréversible, mais cela nécessite l'action d'un opérateur extérieur.

2. L'irréversibilité en Thermochimie

En thermochimie, la notion d'irréversibilité est aussi présente de façon majeure. En effet, aucune transformation chimique n'est réversible, et la variation d'entropie de l'univers sera toujours strictement positive. Cela provient du fait que tout système physico-chimique évolue vers un état d'équilibre dans lequel la composition du système ne varie plus à l'échelle macroscopique. Avant d'aboutir à cet équilibre, les composants du système sont dans un état moins stable, et on ne peut pas imaginer que le système réactionnel revienne à l'état initial, sans une intervention du milieu extérieur. Une réaction chimique peut être renversable, mais n'est jamais réversible.

3. Conséquences sur le travail échangé

On peut démontrer (cf. RM3) qu'une transformation motrice fournira d'autant plus de travail qu'elle tend vers l'idéalité (ou la réversibilité) ; une transformation réceptrice nécessitera d'autant moins de travail qu'elle tend vers l'idéalité (ou la réversibilité).

O15 : Avancement d'une réaction chimique

Un système thermodynamique dans lequel peut avoir lieu une réaction chimique sera appelé **système chimique**. La réaction chimique induira une modification de la composition du système. En effet, à la suite de la modification des liaisons interatomiques, certains constituants (**les réactifs**) disparaîtront alors que de nouveaux (**les produits**) apparaîtront.

L'évolution d'un système chimique d'un état initial vers un état final d'équilibre peut être suivie par l'évolution d'une grandeur adaptée, caractéristique des réactifs et des produits : nombre de moles, concentration molaire, concentration massique, pression partielle, fraction molaire ou massique.

Le **tableau d'avancement** est un précieux outil permettant de caractériser la composition du système chimique à différents instants de la transformation : à l'état initial, à un instant intermédiaire t quelconque et à l'état final.

A. Notion de réaction chimique

1. Conditions de déroulement d'une réaction chimique

La réaction chimique traduit les modifications macroscopiques du système chimique de l'état initial (où rien n'a réagi) vers l'état final (où sa composition ne varie plus à l'échelle macroscopique). **Les états final et initial seront toujours considérés comme étant à la même température pour réaliser le calcul des grandeurs thermodynamiques associées aux modifications chimiques du système**. Dans la pratique, si la réaction dégage de la chaleur, la température finale pourra être plus élevée que la température initiale ; mais il conviendra alors de distinguer l'étape de réaction chimique en tant que telle, qui se déroule de façon monotherme, de l'étape de réchauffement des produits de la réaction (cf. RM7).

Deux cas seront alors possibles :

- *Soit la réaction chimique se déroulera à pression constante* (transformation monobare, c'est-à-dire que la pression des réactifs sera égale à la pression de produits en fin de réaction, ou une fois l'équilibre atteint, mais qu'elle peut avoir ponctuellement varié au cours de la réaction), souvent à la pression atmosphérique, mais pas exclusivement.
- *Soit la réaction chimique se déroulera à volume constant*, dans une enceinte indilatable ou une bombe calorimétrique (et dans ce cas, la pression finale après réaction pourra être différente de la pression initiale des réactifs).

2. Équation chimique ou équation bilan de réaction

Une équation chimique ou équation bilan de réaction est l'écriture de la réaction chimique. Les réactifs et les produits y sont représentés par leurs formules (brutes généralement). Par convention, les réactifs sont placés à gauche et les produits à droite soit d'une flèche simple (\rightarrow) dans le cas d'une réaction totale, soit d'une flèche double (\rightleftharpoons) dans le cas d'une réaction équilibrée.

Des coefficients sans dimension, appelés *coefficients stœchiométriques* sont placés devant la formule de chaque espèce mise en jeu, et permettent de traduire la conservation de la matière et la conservation de la charge.

L'écriture d'une équation chimique doit traduire :

- la conservation des éléments : chaque côté de l'équation doit comporter le même nombre d'un même élément que ceux-ci soient présents dans des ions, des molécules ou des cristaux.

- la conservation des charges : la somme algébrique des charges positives et négatives de chaque côté de l'équation doit être la même.

Les nombres stœchiométriques indiquent dans quelles proportions les quantités de matière des réactifs réagissent et ce quelles que soient les quantités de matières des réactifs mis en présence.

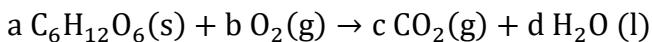
Enfin, en raison de l'aspect énergétique lié aux changements d'état physique, *il sera indispensable de préciser l'état physique des réactifs et des produits intervenant dans la réaction étudiée.*

3. Comment établir une équation bilan de réaction ? Exemple d'une réaction de combustion.

Rappel (voir également E6) : le terme *combustion traduit l'oxydation complète d'une substance organique appelée combustible en présence d'un comburant (dioxygène gazeux dans la majorité des cas). Une réaction de combustion entraîne un dégagement d'énergie important sous forme de chaleur (réaction exothermique).*

Les réactifs d'une réaction de combustion seront donc : l'espèce organique dont on réalise la combustion et le dioxygène gazeux (sauf indication contraire). Comme les substances organiques contiennent du carbone (C) et de l'hydrogène (H), on trouve comme produits de la réaction leurs oxydes CO₂ et H₂O. Si les combustibles contiennent aussi de l'azote N (amines) ou du soufre S, on trouvera aussi des oxydes NO_x et SO_x en fin de réaction (x nombre entier). L'état physique sera à préciser suivant les conditions de réalisation de la combustion.

On écrira ainsi pour la combustion du glucose solide C₆H₁₂O₆ réalisée à 298 K sous une pression *P = 1 bar* :



les symboles (s), (l) et (g) signifiant que le corps est à l'état solide, liquide ou gazeux.

Depuis les travaux de Lavoisier, on sait que « *rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* » donc il doit y avoir une parfaite égalité entre les atomes de part et d'autre de la flèche de réaction soit autant d'atomes de carbone à droite et à gauche soit : 6a = c (on multiplie le coefficient stœchiométrique (a) par le nombre d'atomes dans la molécule, ici 6). De même avec les autres atomes :

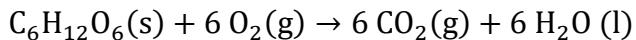
C	6a = c
H	12a = 2d
O	6a + 2b = 2c + d

Ayant 3 équations pour 4 inconnues, on pose : a = 1

On en déduit :

$$\begin{aligned} c &= 6 \\ d &= 6 \\ b &= 6 \end{aligned}$$

Soit :



B. Évolution d'un système chimique

1. Avancement de réaction

L'avancement molaire d'une réaction chimique est noté par la lettre grecque ξ (prononcer ksi) et défini par :

$$\xi = \frac{|n_i(t) - n_i(t = 0)|}{v_i}$$

où :

$n_i(t = 0)$ est la quantité de matière initiale de la substance ;

$n_i(t)$ étant sa quantité de matière dans l'état d'avancement considéré (instant t) ;

v_i son nombre stœchiométrique strictement positif.

L'avancement de réaction s'exprime en moles.

Ainsi, la quantité de matière d'un réactif i à l'instant t s'exprimera suivant :

$$n_{\text{réactif } i}(t) = n_{\text{réactif } i}(t = 0) - v_{\text{réactif } i} \times \xi$$

Soit :

$$\Delta n_{\text{réactif } i} = -\xi \times v_{\text{réactif } i}$$

De même, la quantité de matière d'un produit j à l'instant t s'exprimera suivant :

$$n_{\text{produit } j}(t) = n_{\text{produit } j}(t = 0) + v_{\text{produit } j} \times \xi$$

Soit :

$$\Delta n_{\text{produit } j} = \xi \times v_{\text{produit } j}$$

La valeur de l'avancement dépend de la manière d'écrire l'équation bilan de réaction, il faut donc toujours indiquer cette dernière. *Elle est toutefois indépendante de la substance i (ou j) choisie pour la calculer.*

2. Tableau d'avancement

Afin de réaliser un tableau d'avancement, il faut adopter la méthodologie suivante :

- dresser la liste des constituants présents à l'état initial,
- établir l'équation de réaction (attention celle-ci ne fait pas apparaître les substances inertes c'est-à-dire non réactives),
- dresser le tableau d'avancement de la réaction,

- en supposant la réaction de combustion totale, identifier le réactif limitant et déterminer l'avancement maximal à l'état final.
- en déduire la composition finale du système.

Application : on réalise la réaction de combustion de 9,00 g de glucose solide (de formule brute C₆H₁₂O₆) dans 2,50 mol d'air sous une pression $P = 1$ bar et à une température $T = 298\text{ K}$. Préciser la composition molaire du système à l'état initial et à l'état final, la réaction étant totale.

- 1) Bilan à l'état initial (sous l'hypothèse simplificatrice que l'air soit composé de 20% de dioxygène et de 80% de diazote) :

Substance	Nombre de moles initial
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	$n_0 = \frac{m(C_6H_{12}O_6)}{M(C_6H_{12}O_6)} ; n_0 = 0,05\text{ mol}$
O ₂ (g)	$n'_0 = 0,20 \times 2,50 = 0,50\text{ mol}$
N ₂ (g)	$n''_0 = 0,80 \times 2,50 = 2,00\text{ mol}$

- 2) Tableau d'avancement en mol (on note ξ l'avancement molaire de la réaction) :



Etat initial	0,05	0,50	0	0
Etat intermédiaire	$0,05 - \xi$	$0,50 - 6\xi$	6ξ	6ξ
Etat final	$0,05 - \xi_{max}$	$0,50 - 6\xi_m$	$6\xi_{max}$	$6\xi_{max}$

3) Identification du réactif limitant :

- Hypothèse n°1 : C₆H₁₂O₆ (s) est le réactif limitant $\Rightarrow 0,05 - \xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = 0,05\text{ mol}$
- Hypothèse n°2 : O₂ (g) est le réactif limitant $\Rightarrow 0,50 - 6\xi_{max} = 0 \Rightarrow \xi_{max} = 0,08\text{ mol}$

Le réactif limitant est celui dont la consommation conduit à l'avancement ξ_{max} le plus faible : c'est donc le glucose C₆H₁₂O₆ (s) dans ce cas.

4) Conclusion : composition du système à l'état final

Substance	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
Nb de moles final	0 mol	0,20 mol	2,00 mol	0,30 mol	0,30 mol

3. Proportions stœchiométriques

Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques *lorsque leurs quantités de matière initiales sont proportionnelles à leurs coefficients stœchiométriques*.

Dans ces conditions, si la réaction est totale, tous les réactifs seront entièrement consommés en fin de réaction.

Dans l'exemple de la combustion du glucose traité ci-dessus, ceci correspondrait à $n'_0(\text{O}_2\text{(g)}) = 0,30\text{ mol}$ pour $n_0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{ (s)}) = 0,05\text{ mol}$.

O16 : Grandeurs standard de réaction

Dans le cas particulier d'un système chimique au sein duquel une réaction chimique a lieu entre l'état initial et l'état final, les variations des fonctions d'état énergie interne U , enthalpie H et entropie S , **dépendront non seulement des paramètres d'état physiques (P , T , V) mais également de l'avancement molaire de la réaction chimique, noté ξ** (exprimé en mol, cf. O15). On comprend en effet aisément que la chaleur dégagée par exemple par la réaction de combustion du glucose sera d'autant plus importante si on consomme 0,05 mol plutôt que 0,01 mol de glucose.

Cette spécificité liée à la réaction chimique nécessite l'introduction de nouvelles grandeurs, appelées **grandeurs de réactions** et notées $\Delta_r X$ ($X = U$ ou H ou S).

Afin d'établir des **tables thermodynamiques**, ces grandeurs seront associées à des réactions chimiques particulières (appelées réactions standard de formation) et calculées dans des conditions particulières (état standard).

A. Enthalpie, énergie interne et entropie molaires de réaction

1. Définition

Dans le cas d'une transformation physique infinitésimale, la variation d'enthalpie peut s'exprimer sous la forme (cf. O9 et O11):

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

Dans le cas particulier où une réaction chimique a lieu au cours de l'évolution du système entre l'état initial et l'état final, la variation d'enthalpie dépendra également de l'avancement molaire de la réaction chimique, noté ξ (exprimé en mol). Ainsi, la variation d'enthalpie s'écrit suivant :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

On introduit ainsi **l'enthalpie molaire de réaction**, notée $\Delta_r H$ et exprimée en J.mol^{-1} comme :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Cette grandeur intensive ne dépend que de T , P et de la réaction chimique mise en jeu. Ainsi,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \Delta_r H \times d\xi$$

Remarque : la notation Δ_r et la définition associée indiquent implicitement que la grandeur de réaction est une grandeur molaire. Il est donc inutile (et redondant) de mettre une barre sur la lettre représentant la grandeur.

Généralisation aux autres fonctions d'état :

Fonction d'état	Grandeur de réaction	Expression	Unité
U	Énergie interne de réaction	$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$	J.mol ⁻¹
S	Entropie de réaction	$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
G	Enthalpie libre de réaction (cf. O17)	$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$	J.mol ⁻¹

La fonction enthalpie libre G est définie par : $G = H - T \times S$, d'où :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial (T \cdot S)}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Soit :

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S}$$

2. Influence de la température sur les grandeurs de réaction

Les grandeurs de réaction sont dépendantes de la température à laquelle la réaction chimique a lieu puisque la température régit les mouvements moléculaires, qui eux-mêmes agissent sur les probabilités de rupture et de formation de liaisons à l'origine de la transformation chimique. Pourtant, $\Delta_r U$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ seront très souvent considérées comme indépendantes de la température et prises égales à leur valeur pour une réaction chimique ayant lieu à 298K. Leur variation avec T est cependant accessible par le calcul ; la démarche permettant d'y accéder est détaillée dans RM7 (cycle de Kirchhoff).

On a montré par ailleurs que : $\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$; en considérant $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ indépendantes de T , on peut en déduire une relation affine entre $\Delta_r G$ et T , ce qui constitue l'approximation d'Ellingham.

3. Relations entre grandeurs de réaction

Nous avons vu que pour une réaction chimique, la température finale T' des produits et des réactifs en excès ou spectateurs doit être considérée égale à la température initiale des réactifs T (la réaction chimique est considérée avoir lieu en conditions monothermes), si l'on veut pouvoir calculer les grandeurs thermodynamiques de réaction (cf. O15).

Supposons en outre que :

- les gaz (réactifs ou produits) présents dans le système sont des gaz parfaits ;
- le volume des phases condensées (liquides ou solides) présentes dans le système est négligeable devant celui des gaz, le volume du système pouvant donc être assimilé à celui des gaz, de même que sa pression.

De $H = U + P \cdot V$, il vient :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V) = \Delta U + P' \cdot V' - P \cdot V, \text{ soit :}$$

$$\Delta H = \Delta U + n'_{gaz}RT' - n_{gaz}RT = \Delta U + RT'\Delta n_{gaz} = \Delta U + RT\Delta n_{gaz}$$

Δn_{gaz} représentant la variation ($n'_{gaz} - n_{gaz}$) du nombre de moles de gaz au cours de la réaction chimique.

Important : nous avons vu que la variation d'énergie interne d'un corps (gaz parfait ou phase condensée) subissant une transformation monotherme est nulle (cf. O10 où il est montré que ΔU ne dépend que de T). Ce résultat est vrai seulement si le corps en question ne subit pas de modifications chimiques qui, par nature, induisent des variations d'énergie potentielle microscopique. Pour la réaction chimique considérée ci-dessus, ΔU est donc non nulle bien que la réaction ait lieu en conditions monothermes. Il en est de même pour ΔH .

On en déduit que : $\xi \times \Delta_r H = \xi \times \Delta_r U + RT \times \Delta n_{gaz}$

Soit :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \frac{\Delta n_{gaz}}{\xi}$$

Or pour une réaction chimique quelconque, ayant lieu potentiellement en conditions non stœchiométriques (c'est-à-dire qu'il peut rester des réactifs en excès à la fin de la réaction et/ou que des produits étaient présents avant le début de la réaction) :

$$\Delta n_{gaz} = \Delta n_{réactifs,gaz} + \Delta n_{produits,gaz}$$

D'après O15 : $\Delta n_{réactifs,gaz} = -\xi \times \sum_{réactifs,gaz} \nu_i$, avec ν_i coefficients stœchiométriques des réactifs.

De même, $\Delta n_{produits,gaz} = \xi \times \sum_{produits,gaz} \nu'_i$, avec ν'_i coefficients stœchiométriques des réactifs.

$$\text{Donc, } \Delta n_{gaz} = \xi \times (\sum_{produits,gaz} \nu'_i - \sum_{réactifs,gaz} \nu_i)$$

D'où :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \times \left(\sum_{produits,gaz} \nu'_i - \sum_{réactifs,gaz} \nu_i \right)$$

ν_i et ν'_i correspondant respectivement aux coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits à l'état gazeux, en supposant le volume des phases condensées négligeable devant le volume des gaz considérés comme parfaits.

Exemple : Combustion du glucose (cf. O15) : $C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6H_2O(l)$

$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \times (\nu_{CO_2} - \nu_{O_2})$, et dans ce cas particulier, on remarque que $\Delta_r H = \Delta_r U$.

B. Lien entre grandeurs de réaction et chaleurs de réaction

Pour un système chimique évoluant de manière monotherme de l'état initial à l'état final ($T_i = T_f = T_{ext}$), la quantité de chaleur Q échangée par le système avec le milieu extérieur sera appelée **chaleur de réaction monotherme ou à la température T** . Elle dépend de la nature de la réaction chimique mise en jeu et de la température. Elle s'exprime en Joules (J).

Si $Q > 0$, (chaleur absorbée), la réaction sera dite endothermique

Si $Q < 0$, (chaleur dégagée), la réaction sera dite exothermique

Si $Q = 0$, (pas d'échange de chaleur), la réaction sera dite athermique

Nous avons vu en O10 et O11 que, si le travail échangé par le système est dû uniquement aux forces de pression, il existe deux cas particuliers de transformations pour lesquels la chaleur échangée s'exprime comme une variation de fonction d'état :

- Cas d'une transformation isochore : $\Delta U = Q_V$. La quantité de chaleur transférée dans une transformation isochore, notée Q_V , est égale à la variation de l'énergie interne du système et est indépendante de la transformation entre ces deux états.
- Cas d'une transformation monobare : $\Delta H = Q_P$. La quantité de chaleur transférée dans une transformation monobare, notée Q_P , est égale à la variation de l'enthalpie du système et est indépendante de la transformation entre ces deux états.

Reprendons l'exemple d'une transformation chimique réalisée dans des conditions monotherme et monobare. Ainsi, au cours de cette transformation $T_i = T_f$ et $P_i = P_f$. Il vient donc :

$$\begin{aligned}\Delta H = Q_p &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} dH \\ &= \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \Delta_r H \times d\xi = \Delta_r H \times \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} d\xi = \Delta_r H \times \int_0^{\xi_{max}} d\xi = \Delta_r H \times \xi_{max}\end{aligned}$$

Par analogie : $\Delta U = Q_V = \Delta_r U \times \xi_{max}$

En résumé :

Cas d'une transformation monotherme et monobare : $\Delta H = Q_p = \xi_{max} \times \Delta_r H(T, P)$

Cas d'une transformation monotherme et isochore : $\Delta U = Q_V = \xi_{max} \times \Delta_r U(T, P)$

Nous avons par ailleurs démontré précédemment que : $\Delta H = \Delta U + RT \times \Delta n_{gaz}$

Par conséquent :

$$Q_p = Q_V + RT \times \Delta n_{gaz}$$

L'égalité sera rigoureusement exacte si tous les constituants du système (réactifs et produits) sont des gaz parfaits et que l'on peut négliger le volume des phases condensées.

C. Recours à un état standard : grandeurs standard de réaction

1. Notion d'état standard

Les états standard d'un constituant sont des états choisis conventionnellement. Quel que soit l'état physique, ils correspondent à une **pression, dite standard et notée P° , fixée à 1 bar soit 10^5 Pa .**

À chaque température, correspond un état standard particulier : il est donc nécessaire de préciser la température T .

Constituant gazeux, pur ou en mélange : l'état standard est l'état du gaz parfait, à la même température T et sous la pression standard P° .

Constituant à l'état liquide ou solide, pur et solvant : c'est l'état de ce constituant pur dans le même état physique à la température T et sous la pression P° .

Soluté à l'état solide ou liquide en solution : c'est le composé infiniment dilué à la température T et sous la pression P° et à une concentration de référence $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

La notion d'état standard n'implique pas que l'état physique soit le plus stable.

2. Grandeurs standard de réaction

$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$ est une grandeur intensive qui ne dépend que de T, P et de la réaction chimique mise en jeu.

Si on se place dans l'état standard, la pression est fixée $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. On définit alors **l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$** (en J.mol^{-1}). Cette grandeur ne dépend donc plus que de la température T et de la réaction chimique mise en jeu.

Pour fixer les idées, reprenons l'exemple de la réaction de combustion du glucose pour montrer l'influence de la température d'une part et de l'écriture de la réaction d'autre part :

Equation bilan écrite sous la forme : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (s)} + 6 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 6 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)}$

A 25°C : $\Delta r H_1^\circ = -2816 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A 37°C : $\Delta r H'_1^\circ = -2776 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Equation bilan écrite sous la forme : $2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (s)} + 12 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 12 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 12 \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)}$

A 37°C : $\Delta r H'_2^\circ = -5552 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2 \times \Delta r H'_1^\circ$

On définit de même : **l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^\circ$, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$.**

Les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de l'équation écrite (coefficients stœchiométriques de l'équation bilan et états physiques des différents constituants) et de la température.

D. Calculs des grandeurs standard de réactions à partir de tables de données thermodynamiques

1. Etat standard de référence d'un ÉLÉMENT chimique à la température T

Les éléments et les corps simples sont des constituants à partir desquels on peut envisager la formation de tous les édifices chimiques.

A un élément peuvent correspondre plusieurs formes du corps simple (O_2 et O_3 pour l'oxygène, C graphite et C diamant pour le carbone ...). Il est donc nécessaire de préciser encore la notion d'état standard de référence d'un élément.

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est l'état du corps simple associé le plus stable, d'atomicité la plus faible, dans l'état physique le plus stable à cette température T et sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Exemple : de 0 K à 291 K, l'étain α est cubique ; de 291 à 495 K, l'étain β est quadratique ; de 495 K à 505 K, l'étain γ est orthorhombique ; de 505 à 2533 K, l'étain est liquide ; au-delà de 2533 K, l'étain est à l'état gazeux (gaz monoatomique).

Cas particuliers :

- Le **carbone** existe sous deux variétés allotropiques stables : le carbone graphite et le carbone diamant. Quelle que soit T , l'état standard de référence du C est le **carbone graphite** à T sous P° : C_{graphite}
- Les éléments autres que les gaz nobles dont les corps simples associés ont une température d'ébullition inférieure à 25°C sous 1 bar (O, N, Cl...) : l'état standard de référence est, quelle que soit la température, le **gaz parfait diatomique** associé à cette température T sous P° .

On retiendra donc :

<i>Elément :</i>	C	H	O	N	Cl
<i>Etat standard de référence :</i>	$C_{(\text{graphite})}$	$H_{2(\text{gaz})}$	$O_{2(\text{gaz})}$	$N_{2(\text{gaz})}$	$Cl_{2(\text{gaz})}$

2. Réaction standard de formation d'un composé

La réaction standard de formation d'une espèce chimique, dans un état physique donné à une température T , est la réaction au cours de laquelle une mole de cette espèce, dans son état standard à T , est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui la constituent ; chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément correspondant à T .

Conséquence : pour une réaction standard de formation, on connaît précisément la pression P à laquelle on la réalise ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$) et les coefficients stœchiométriques associés (on forme une mole du composé considéré).

Ces réactions chimiques n'ont aucune réalité expérimentale mais en les combinant dans des cycles thermodynamiques, on pourra étudier toutes les réactions chimiques imaginables. Les réactions

standard de formation doivent donc être considérées comme « des équations de réactions tabulées », dont on connaît l'enthalpie standard de formation.

Application : plus que la définition précisée ci-dessus, il est important de savoir reconnaître une équation chimique correspondant à une réaction standard de formation et de savoir écrire pour un composé donné l'équation de sa réaction standard de formation.

1 : la réaction suivante : $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$ est-elle une réaction standard de formation ?

2 : écrire la réaction standard de formation du $\text{CO}_{2(g)}$

3 : écrire la réaction standard de formation de $\text{NH}_{3(g)}$

Réponses : 1 : non car $\text{CO}_{(g)}$ ne correspond pas à un élément dans son état standard de référence

2 : $\text{C}_{(\text{graphite})} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$

3 : $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{NH}_{3(g)}$

3. Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'un composé et entropie molaire standard \bar{S}° d'un composé. Tables thermodynamiques.

Ce sont respectivement *l'enthalpie et l'entropie de la réaction standard de formation* de l'espèce chimique X, à une température T et dans un état physique donné. Elles se notent $\Delta_f H^\circ$ (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et \bar{S}° ou S° (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Remarque 1 : pourquoi ne définit-on pas $\Delta_f S^\circ$? Contrairement à l'enthalpie, il existe une référence pour les entropies : l'entropie d'un corps pur parfaitement cristallisé est nulle à 0 K. Cette loi constitue le troisième principe de la thermodynamique (cf. O13). Il est alors possible de définir l'entropie molaire standard \bar{S}° de chaque espèce, qui est nulle à 0 K.

Remarque 2 : la réaction standard de formation étant une réaction particulière, on ne met à nouveau pas de barre sur les grandeurs associées, qui sont implicitement molaires. Pour l'entropie standard, les deux notations sont acceptées.

Conséquences :

- Une enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et une entropie molaire standard \bar{S}° ne dépendent que de la température T et de l'état physique du composé considéré.

- On trouve dans les tables thermodynamiques *les enthalpies standards de formation et les entropies molaires standard à 298 K* (soit 25°C) d'un grand nombre de composés, notées $\Delta_f H^\circ_{298}$ et \bar{S}°_{298} . Ces tables constituent des bases de données thermodynamiques mais l'écriture de ces réactions de formation n'implique en aucun cas que la réaction soit réalisable en pratique.

- *L'enthalpie standard de formation du corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément est nulle.*

Exemples : $\Delta_f H^\circ_{298}(H_2(g)) = 0$

$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}(\text{graphite})) = 0$ mais $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C(diamant)}) = 1,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

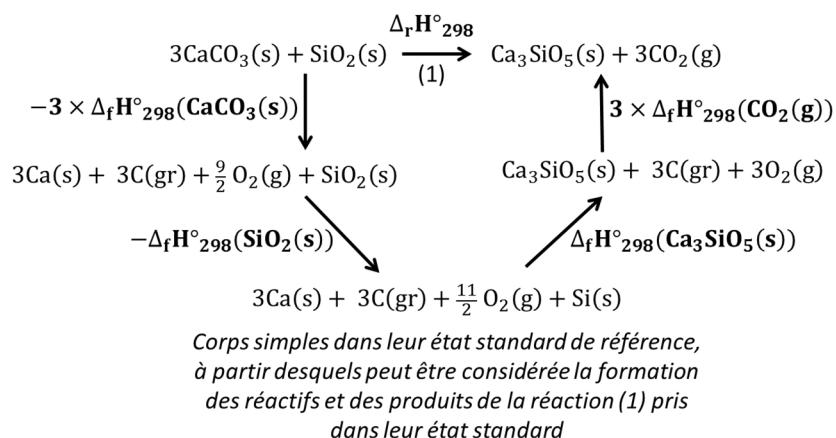
La variété graphite correspond en effet à l'état standard de référence du carbone à 298 K sous la pression de 1 bar.

4. Calcul des enthalpies standard de réaction Δ_rH° et des entropies standard de réaction Δ_rS° à partir des enthalpies standard de formation Δ_fH° et des entropies molaires standard \bar{S}° tabulées : loi de Hess

Les fonctions H , U et S étant des fonctions d'état, leurs variations au cours de n'importe quelle transformation, en particulier lors d'une réaction chimique, sont indépendantes du chemin de transformation suivi, c'est-à-dire du nombre et de la nature des étapes intermédiaires.

Il est ainsi possible d'exprimer l'enthalpie standard de toute réaction en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits (respectivement pour l'entropie standard de réaction à partir des entropies molaires standard). Il suffit de décomposer la réaction chimique étudiée à partir des réactions standard de formation des réactifs et des produits.

Application sur l'exemple de la réaction (1) de formation d'un ciment (Ciment de Portland) :



Dans cet exemple, on peut donc finalement écrire :

$\Delta_rH^\circ_{298(1)} = 3 \times \Delta_fH^\circ_{298}(\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta_fH^\circ_{298}(\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})) - \Delta_fH^\circ_{298}(\text{SiO}_2(\text{s})) - 3 \times \Delta_fH^\circ_{298}(\text{CaCO}_3(\text{s}))$
et calculer la valeur de la variation d'enthalpie de la réaction (1) à partir des valeurs fournies par les tables thermodynamiques.

En généralisant à une réaction quelconque et à une température T , on obtient la *loi de Hess* :

$$\Delta_rH^\circ_T = \sum_{\text{produits}} v'_i \times \Delta_fH'^\circ_{T(i)} - \sum_{\text{réactifs}} v_i \times \Delta_fH^\circ_{T(i)}$$

Où v_i représentent les coefficients stœchiométriques et $\Delta_fH^\circ_{T(i)}$ les enthalpies standard de formation des réactifs (respectivement v'_i et $\Delta_fH'^\circ_{T(i)}$ pour les produits).

Une loi identique permet d'exprimer $\Delta_rU^\circ_T$.

Un raisonnement analogue permet de calculer l'entropie standard de la réaction suivant :

$$\Delta_rS^\circ_T = \sum_{\text{produits}} v'_i \times \bar{S}'^\circ_{T(i)} - \sum_{\text{réactifs}} v_i \times \bar{S}^\circ_{T(i)}$$

Où v_i représentent les coefficients stœchiométriques et $\bar{S}^\circ_{T(i)}$ les entropies molaires standard des réactifs (respectivement v'_i et $\bar{S}'^\circ_{T(i)}$ pour les produits).

O17 : Enthalpie libre, fonction potentiel, potentiel chimique

A. Introduction

Nous avons vu que l'entropie est une fonction d'état qui permet de prédire l'évolution d'un système isolé. Si on considère un système σ qui échange de l'énergie avec un milieu extérieur σ_1 , la variation totale d'entropie du système isolé ($\sigma + \sigma_1$) durant une transformation s'exprime (cf. O13) :

$$\Delta S' = \Delta S_{univers} = \Delta S_\sigma + \Delta S_{\sigma_1}$$

Si $\Delta S_{univers} > 0$, la transformation est possible et irréversible,

si $\Delta S_{univers} = 0$, la transformation est possible et réversible,

si $\Delta S_{univers} < 0$, on peut conclure à l'impossibilité de la transformation envisagée, l'entropie d'un système isolé ne pouvant être détruite.

Cependant, cette démarche n'est pas toujours facile à utiliser car elle nécessite le calcul de la variation de l'entropie du système σ et du milieu extérieur σ_1 .

Pour chaque transformation particulière du système σ , on essaie donc de construire une fonction d'état de σ , permettant de jouer le même rôle prédictif que l'entropie totale du système isolé en ce qui concerne l'évolution du système pour la transformation considérée.

On appelle **potentiels thermodynamiques** de telles fonctions car elles présentent des propriétés analogues à celles de l'énergie potentielle d'un corps en mécanique. Celle-ci ne peut pas augmenter au cours d'une évolution spontanée du corps (sans intervention extérieure). Elle ne peut que demeurer constante (état d'équilibre) ou diminuer au cours d'une chute (évolution spontanée).

Nous définirons cette année un seul potentiel thermodynamique, qui est notamment utile pour l'étude des systèmes chimiques. Il correspond à un cas particulier où le système σ échange de la chaleur et n'échange du travail que sous forme de travail des forces de pression avec un milieu extérieur σ_1 à température et pression constantes. Le système σ est en équilibre avec ce milieu extérieur σ_1 à l'état initial et à l'état final de la transformation. Cette fonction « potentiel thermodynamique » est **appelée enthalpie libre G (ou énergie libre de Gibbs)**.

B. La fonction d'état enthalpie libre G (ou énergie libre de Gibbs)

1. Définition

La fonction enthalpie libre G est définie par : $G = H - T \cdot S$.

Elle représente donc la différence entre la fonction d'état H et le produit de la variable d'état T et la fonction d'état S : **G est donc une fonction d'état et sa différentielle est exacte** (cf. O9). Cela implique que la fonction enthalpie libre G dépend seulement de l'état initial et de l'état final lors d'une transformation, et pas du chemin suivi entre ces deux états.

2. Signification de la fonction enthalpie libre

Considérons un système σ qui subit une transformation monotherme et monobare entre 2 états A et B : $P_A = P_B = P_{ext}$. Une quantité de chaleur Q est échangée avec une source de chaleur σ_1 à température constante T_1 . Une quantité de travail W_P des forces de pression et d'autres types de travaux W_N sont échangés avec le milieu extérieur. La quantité de travail échangée totale est :

$$W = W_P + W_N \quad \text{avec} \quad W_P = -P_{ext}(V_B - V_A).$$

Entre l'état initial et final, on peut donc écrire que $\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S$,

$$\text{avec : } \Delta H = Q + W_P + W_N + \Delta(P \cdot V) \quad \text{et} \quad \Delta(P \cdot V) = P_B V_B - P_A V_A = P_{ext}(V_B - V_A) = -W_P$$

Donc : $\Delta G = Q + W_N - T_1 \Delta S$.

De plus : $\Delta S' = \Delta S + \Delta S_{\sigma 1}$, et, si la source de chaleur σ_1 est un thermostat, elle fonctionne de manière réversible et ainsi : $\Delta S_{\sigma 1} = -Q/T_1$, soit $Q = -T_1 \cdot \Delta S_{\sigma 1}$.

Finalement, la variation de l'enthalpie libre prend la forme : $\Delta G = W_N - T_1 \Delta S'$

Dans le cas d'une transformation réversible $\Delta S' = 0$, l'expression précédente se simplifie et devient :

$$\Delta G = W_N$$

L'enthalpie libre est la fonction dont la variation, au cours d'une transformation réversible monotherme et monobare, est égale au travail, autre que celui des forces de pression, échangé par le système avec le milieu extérieur.

3. Travail réversible et travail irréversible échangés avec le milieu extérieur

Au cours d'une transformation irréversible monotherme et monobare, le travail, autre que celui des forces de pression, cédé au milieu extérieur est inférieur en valeur absolue à celui qui lui est cédé au cours d'une transformation réversible.

Au cours d'une transformation irréversible isotherme et isobare, le travail autre que celui des forces de pression, reçu du milieu extérieur, est supérieur à celui reçu au cours de la même transformation effectuée de manière réversible.

Ces deux affirmations proviennent du fait que $\Delta S' > 0$, ce qui entraîne $W_{N,irr} > W_{N,rév}$

Là encore $\Delta S'$ est égal au quotient du travail « dégradé » (c'est-à-dire au surplus de travail reçu lors de l'irréversibilité : $W_{N,irr} - W_{N,rév}$) divisé par la température.

4. L'enthalpie libre fonction « potentiel thermodynamique »

Dans des transformations monothermes et monobares pour lesquelles le milieu extérieur ne reçoit ni ne fournit de travail autre que celui des forces de pression, les équations ci-dessus deviennent :

$$\Delta G = 0 \quad \text{pour une transformation réversible (ou idéale)}$$

$$\Delta G + T \Delta S' = 0 \quad \text{pour une transformation irréversible (ou réelle)}$$

Dans ces conditions la fonction G ne peut que rester constante (transformation réversible) ou diminuer (transformation irréversible). Elle possède donc les caractères d'un **potentiel thermodynamique**.

On retiendra, avec les conditions restrictives ci-dessus, qu'à pression constante, et pour des conditions monothermes, la fonction potentiel thermodynamique d'un système est la fonction enthalpie libre.

Attention : la variation d'enthalpie libre ΔG est calculable pour n'importe quel type de transformation, mais elle ne peut être utilisée comme fonction potentiel thermodynamique pour prédire le sens d'évolution d'un système que dans les conditions restrictives ci-dessus.

C. Expression différentielle des fonctions d'état pour un système fermé

Pour une transformation quelconque, réversible ou irréversible, d'un système homogène de masse constante, on sait que $dU = \delta Q + \delta W$. U étant une fonction d'état, sa variation sera la même que la transformation soit réversible ou irréversible, du moment que les états initial et final sont identiques. On peut donc écrire $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév}$ (mais bien sûr $\delta Q \neq \delta Q_{rév}$ et $\delta W \neq \delta W_{rév}$), soit, pour un système n'échangeant que du travail dû aux forces de pression :

$$dU = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} = TdS - PdV$$

$$\text{Or : } dH = d(U + PV) = TdS + VdP$$

$$\text{D'où : } dG = d(H - TS) = -SdT + VdP$$

D. Expression différentielle des fonctions d'état dans le cas d'un système homogène de masse variable – Notion de potentiel chimique

Par les expressions différentielles établies ci-dessus, nous montrons que les grandeurs U , H et G sont respectivement fonctions des variables S et V , S et P , T et P pour un système fermé.

Si la masse du système homogène, constitué par un corps pur, varie, ces fonctions ainsi que le système lui-même devront être caractérisés par trois variables : aux deux variables caractéristiques identifiées ci-dessus doit être ajoutée la masse m ou le nombre de moles n du corps pur.

Considérons, par exemple, la fonction énergie interne. Elle s'écrit : $U = U(S, V, n)$ et sa différentielle : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$

Une telle expression devra évidemment conduire, à n constant, à l'expression : $dU = TdS - PdV$ ce qui permet d'écrire dans le cas présent : $dU = TdS - PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$ (1)

Le coefficient $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ représente la variation d'énergie interne du système lorsqu'on lui ajoute, à entropie et volume constants, une mole de corps pur. Cette variation est assez abstraite, aussi allons-nous essayer de la concrétiser.

En reportant l'équation (1) dans l'expression différentielle de l'enthalpie $dH = dU + PdV + VdP$, on obtient : $dH = TdS + VdP + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$ (2)

ce qui montre que H est une fonction de (S, P, n) . Sa différentielle peut donc s'écrire :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} dn$$

De nouveau pour $n = \text{cte}$ l'expression de la différentielle devient $dH = TdS + VdP$, signifiant que la différentielle de $H(S, P, n)$ peut s'écrire :

$$dH = TdS + VdP + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} dn \quad (3)$$

L'identification des équations (2) et (3) conduisent à : $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P}$

De la même manière, on peut obtenir l'expression différentielle de G :

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn$$

On peut donc écrire : $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \bar{G} = \mu$

Cette dernière valeur $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$ concrétise ces coefficients en leur donnant une signification physique précise. Ils représentent *l'enthalpie libre molaire* \bar{G} (ou notée μ) du système, égale à la variation d'enthalpie libre lorsqu'on ajoute à *température et pression constantes*, une mole de substance au système. On appelle aussi cette grandeur *potentiel chimique*, qui est la variable (intensive) « conjuguée » du nombre de moles n (variable extensive). On écrira alors pour une phase donnée :

$$dG = -SdT + VdP + \bar{G}dn$$

Repères méthodologiques

RM1 Chaine énergétique

RM2 Air humide

RM3 Calcul du travail

RM4 Application des deux principes aux transformations type d'un système physique

RM5 Application des deux principes aux changements d'état du corps pur

RM6 Application des deux principes à l'étude des machines thermiques

RM7 Application des deux principes à un système chimique (thermochimie)

RM1 : Chaine énergétique

A. Définitions et conventions

Le but d'une chaîne énergétique est de décrire les transferts d'énergie entre une source primaire et l'utilisation par le consommateur (énergie utile), en explicitant les différentes formes que prend l'énergie lors des transferts.

La schématisation conventionnelle est la suivante :

- Les réservoirs d'énergie sont schématisés par des rectangles : on indique dans le rectangle à la fois le nom du réservoir et la forme de l'énergie stockée (exemple : pétrole, énergie chimique, énergie potentielle microscopique)
- Les convertisseurs d'énergie (qui ne stockent pas) par des ovales
- Des flèches « épaisses » indiquent le sens des transferts : on indique la forme de l'énergie transférée dans la flèche
- Ne pas oublier que toute conversion s'accompagne d'un transfert de chaleur à l'air environnant.
- Le transport de l'énergie (et donc les pertes par transport) ne sont pas indiqués dans une chaîne énergétique.

B. Mise en application

Le début de la chaîne est forcément un réservoir puisque l'on commence à l'énergie primaire. (cf. O1 pour la liste des énergies primaires et la forme d'énergie correspondante). La fin de la chaîne est une flèche puisque c'est un transfert vers l'utilisation du consommateur (énergie utile, cf. O1).

Au milieu de la chaîne il y aura nécessairement des convertisseurs d'énergie, ainsi éventuellement que des réservoirs de stockage intermédiaire (cf. E4 pour le stockage des énergies intermittentes).

Quelques exemples de convertisseurs :

- Turbine à vapeur : Chaleur $Q_c \rightarrow$ Travail mécanique W_m
- Alternateur : Travail mécanique $W_m \rightarrow$ Électricité W_e
- Lampe : Électricité $W_e \rightarrow$ Rayonnement Q_r
- Moteur électrique : Électricité $W_e \rightarrow$ Travail mécanique W_m
- Moteur thermique : Chaleur $Q_c \rightarrow$ Travail mécanique W_m
- ...

Pour les réservoirs intermédiaires, ils peuvent être les mêmes que ceux des énergies primaires (cf. 01), mais il en existe d'autres, comme par exemple :

- Pile (Energie chimique = énergie potentielle microscopique)
- Volant d'inertie (Energie cinétique macroscopique)
- Condensateur (Energie potentielle électrique) ou bobine (énergie potentielle magnétique)
- Gaz comprimé (Energie potentielle microscopique)
- Matériau à changement de phase (Energie chimique = énergie potentielle microscopique)
- Essence (Energie chimique = énergie potentielle microscopique)
- ...

Un exemple de chaîne énergétique, respectant l'ensemble des conventions, est présenté sur la Figure RM1-1.

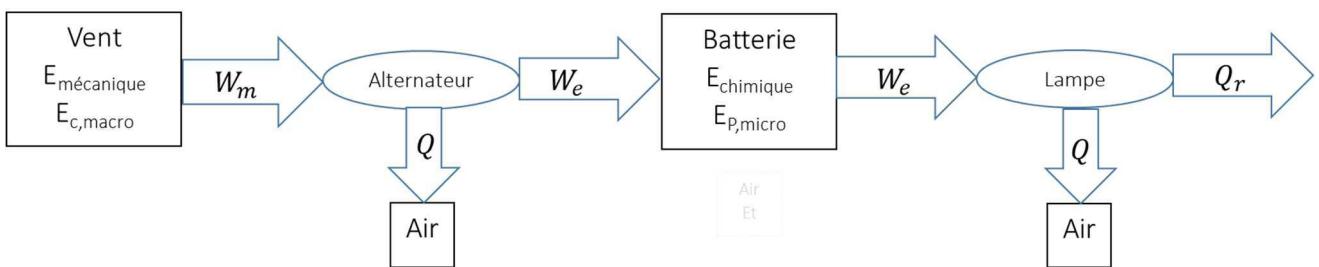


Figure RM1-1 : Exemple de la chaîne énergétique qui modélise une éolienne alimentant une lampe après stockage dans une batterie

RM2 : Air humide

A. Introduction

L'air qui nous entoure renferme toujours une proportion d'eau sous forme vapeur ; on qualifie cet air « d'air humide » par opposition au cas idéalisé souvent utilisé en TD d'un « air sec » qui ne contient pas de vapeur d'eau.

L'air humide renferme donc une quantité de vapeur d'eau variable mais limitée ; lorsque cette quantité est maximale, on parle « d'air saturé ». La quantité maximale d'eau que peut renfermer un air « saturé » dépend des conditions de température et de pression dans lesquelles il se trouve.

B. Grandeurs utilisées pour étudier l'air humide

On considère l'air humide comme un mélange de gaz parfaits : de l'air sec et de la vapeur d'eau.

1. Humidité relative

Dans l'air saturé d'eau sous forme vapeur, à la température T , la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau, à cette même température. On note cette pression $P_{vs,H_2O}(T)$: $P_{H_2O} = P_{vs,H_2O}$.

Dans un air humide non saturé, à la même température T , la pression partielle de la vapeur d'eau est $P_{H_2O} \leq P_{vs,H_2O}$.

Il peut être intéressant de définir une grandeur pour comparer la quantité d'eau sous forme gazeuse contenue dans l'air à la quantité maximale qui peut être présente à la saturation. Il s'agit de l'**humidité relative** (ou degré hygrométrique), noté **HR**, définie de la manière suivante :

$$\text{Humidité Relative} = HR = \frac{P_{H_2O}(T)}{P_{vs,H_2O}(T)} \times 100$$

On peut noter que **HR** est une grandeur sans dimension que l'on exprime le plus souvent en %.

On considère un volume V quelconque d'air humide, à la pression P et à la température T qui contient un nombre de moles d'eau n_{H_2O} sous forme gazeuse. Si l'air est saturé, dans les mêmes conditions de température et de pression, il contiendra une quantité de matière, $n_{H_2O,sat}$ de vapeur d'eau. On peut écrire les relations suivantes :

$$n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} \cdot V}{RT} \quad \text{et} \quad n_{H_2O,sat} = \frac{P_{vs,H_2O} \cdot V}{RT}$$

Et donc exprimer l'humidité relative à partir des quantités molaires : $HR = \frac{n_{H_2O}(T)}{n_{H_2O,sat}(T)} \times 100$

Par extension, il est également possible d'exprimer l'humidité relative à partir des quantités massiques, ce qui est régulièrement le cas dans l'industrie. En effet, avec la relation des gaz parfaits :

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times M_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} \cdot V}{RT} \times M_{H_2O} \quad \text{et} \quad m_{H_2O,sat} = n_{H_2O,sat} \times M_{H_2O} = \frac{P_{vs,H_2O} \cdot V}{RT} \times M_{H_2O}.$$

Ce qui permet d'écrire à présent : $HR = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O,sat}} \times 100$.

2. Humidité absolue

Dans la pratique, une autre grandeur est souvent utilisée, notamment dans les dispositifs industriels ou les systèmes de traitement de l'air pour l'habitat : l'**humidité absolue**.

On appelle **humidité absolue** de l'air humide, le rapport entre la masse de vapeur d'eau m_{eau} et la masse d'air sec m_{as} contenues dans un volume V d'air humide :

$$\text{Humidité absolue} = \omega = \frac{m_{vap}}{m_{as}}$$

3. Température ou point de rosée

La température de rosée de l'air humide est la température à laquelle il faut le refroidir pour que la première goutte d'eau liquide apparaisse. Le point de rosée est donc la température à laquelle la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à sa pression de vapeur saturante.

C. Diagramme psychrométrique de l'air humide

Un diagramme psychrométrique, ou diagramme de l'air humide, regroupe les principales caractéristiques thermodynamique de l'air humide pour une pression donnée, le plus souvent la pression atmosphérique (Figure RM2-1). Ce diagramme est représenté en fonction de la température en abscisse et de l'humidité absolue en ordonnée. Cette représentation est couramment utilisée par les industriels car elle permet de déterminer graphiquement, avec une assez bonne précision, les différents caractéristiques de l'air en connaissant au moins deux d'entre elles.

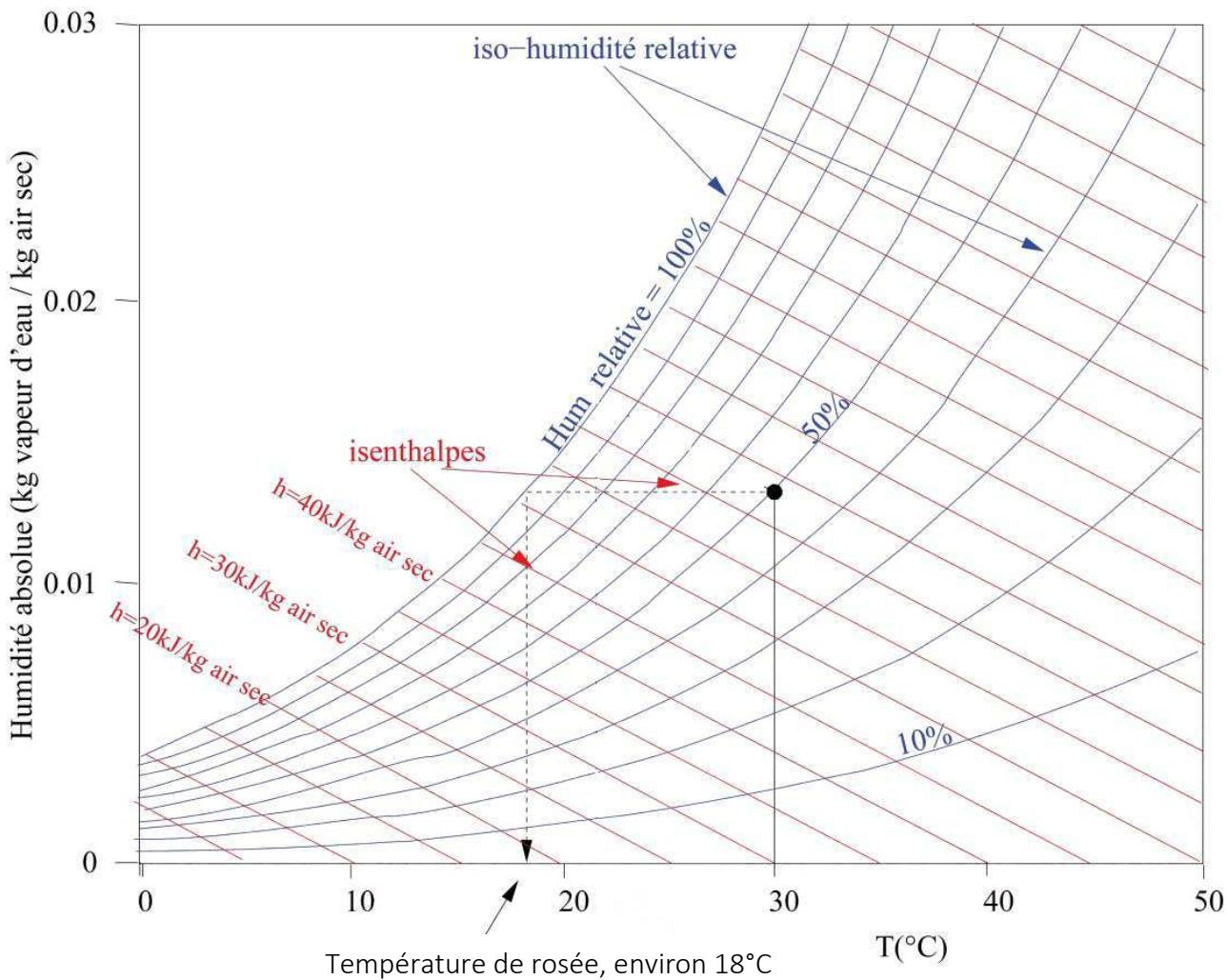


Figure RM2-1 : Diagramme psychométrique de l'air humide à la pression atmosphérique, ou diagramme de Carrier
 (source : Mines d'Albi – https://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/fr/co/uc_DiagrammeAirHumide.html)

Sur ce diagramme, les courbes à humidité relative constante sont tracées en bleu. La plus haute avec une humidité relative de 100% correspond donc à la courbe de saturation. Les courbes à enthalpie constante sont représentées en rouge et peuvent être assimilées à des droites en première approximation.

Sur le diagramme de la Figure RM2-1, pour de l'air humide à 30°C et 50% d'humidité relative, il est possible de déterminer graphiquement que la première goutte d'eau liquide apparaîtra à une température de 18°C environ, qui est la température de rosée dans ces conditions thermodynamiques.

RM3 : Calcul du travail

A. Transformations monothermiques du gaz parfait

Rappel (cf. O10) : $W_{\text{forces de pression}} = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV$

Si le fluide qui subit une variation de pression de P_A à P_B est un gaz parfait, alors $P = \frac{nRT}{V}$ et si la transformation est monothermique (cf. O3) alors $T_A = T_B$. Cependant P ne sera égale à P_{ext} au cours de toute la transformation uniquement si le gaz est en permanence en équilibre avec le milieu extérieur ; ce qui revient à considérer une transformation réversible (ou idéale). Dans le cas où la transformation est irréversible : $P \neq P_{\text{ext}}$.

1. Exemple 1 : la transformation est monothermique et réversible

Dans ce cas, le gaz est en permanence en équilibre avec le milieu extérieur : $P = P_{\text{ext}}$ et sa température ne peut pas subir de variation : la transformation est isotherme et $T = \text{cte} = T_A = T_B$.

On a alors :

$$W_{\text{rév}} = - \int_A^B nRT \frac{dV}{V} = nRT_A \times \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

Pour une compression, $\frac{V_A}{V_B} > 1$, et le travail sera bien positif ; pour une détente $\frac{V_A}{V_B} < 1$, et le travail sera négatif.

2. Exemple 2 : la transformation est monothermique et irréversible contre la pression P_B

Si la pression extérieure est constante pendant toute la transformation (qui peut donc être considérée comme brutale) alors à la fin de la transformation la pression du gaz vaut $P_B = P_{\text{ext}}$ et la travail vaut donc :

$$W_{\text{irrév}} = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV = -P_B \times (V_B - V_A)$$

3. Comparaison de $W_{\text{rév}}$ et $W_{\text{irrév}}$ pour un gaz parfait

$W_{\text{irrév}} = -P_B \times (V_B - V_A) = \frac{-nRT_B}{V_B} \times (V_B - V_A) = nRT_A \times \left(\frac{V_A}{V_B} - 1\right)$. Comparer $W_{\text{rév}}$ et $W_{\text{irrév}}$ revient donc à comparer $\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$ et $\left(\frac{V_A}{V_B} - 1\right)$ (Figure RM3-3).

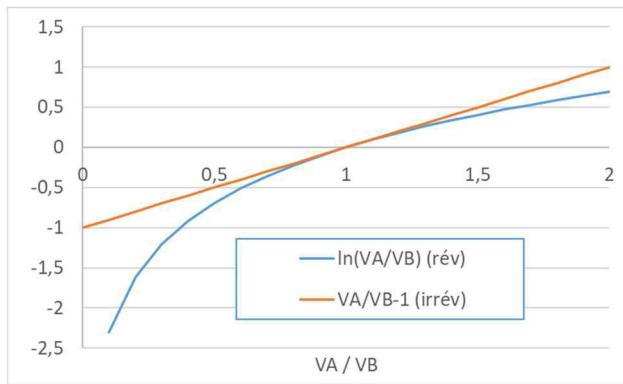


Figure RM3-3 : Comparaison de la valeur du travail échangé selon que la transformation monotherme est réversible ou irréversible

On constate que l'on a : $\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) \leq \left(\frac{V_A}{V_B} - 1\right)$. Pour comprimer le gaz ($\frac{V_A}{V_B} > 1$ et $W > 0$) de façon réversible, il faudra donc fournir moins de travail que si on le comprime de manière irréversible : $0 < W_{rév} < W_{irrév}$.

Le travail échangé dans les deux cas, pour la compression, peut aussi être représenté sur un diagramme de Clapeyron (cf. O8) (Figure RM3-4).

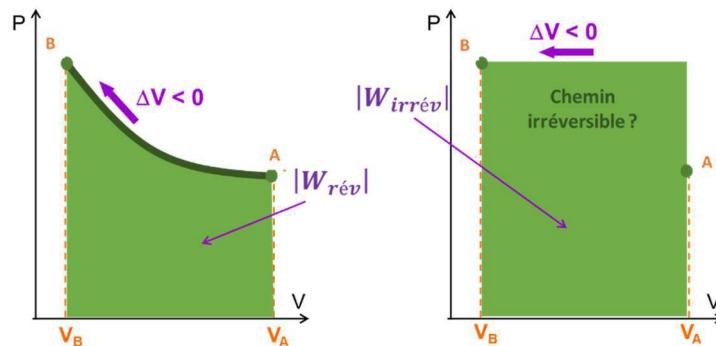


Figure RM3-4 : Représentation du travail échangé au cours de la compression monotherme d'un gaz parfait dans un diagramme de Clapeyron (à gauche : réversible, à droite : irréversible contre la pression P_B)

Remarque : le chemin suivi au cours de la transformation irréversible ne peut pas être représenté sur le diagramme de Clapeyron, car le système est hors-équilibre au cours de la transformation.

La détente ($\frac{V_A}{V_B} > 1$) du gaz fournira plus de travail ($W < 0$) si elle est réversible : $|W_{rév}| > |W_{irrév}|$.

Ces conclusions peuvent être généralisées à tout type de transformation : une transformation motrice fournira d'autant plus de travail qu'elle tend vers l'idéalité (ou la réversibilité) ; une transformation réceptrice nécessitera d'autant moins de travail qu'elle tend vers l'idéalité (ou la réversibilité).

B. Transformation adiabatique du gaz parfait (compression ou détente, réversible ou irréversible)

Pour toute transformation adiabatique A → B : $\Delta U = W$ (car $Q = 0$), et dans le cas d'un gaz parfait, en supposant \bar{C}_V constant sur l'intervalle de température $[T_A ; T_B]$, nous obtenons (cf. O10) :

$$\Delta U = n\bar{C}_V(T_B - T_A)$$

Or : $T_B = \frac{P_B V_B}{nR}$ et $T_A = \frac{P_A V_A}{nR}$

$$\text{d'où : } \Delta U = W = n\bar{C}_V \left[\frac{P_B V_B}{nR} - \frac{P_A V_A}{nR} \right] = \frac{\bar{C}_V}{R} (P_B V_B - P_A V_A)$$

Avec : $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$ et $\frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} = \gamma$ (cf. O6), on obtient : $\frac{R}{\bar{C}_V} = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} - 1 = \gamma - 1$

d'où : $W_{adiab} = n\bar{C}_V(T_B - T_A) = \frac{1}{\gamma-1} (P_B V_B - P_A V_A)$ que la transformation soit réversible ou irréversible.

C. Autres travaux

Le travail des forces de pression est un transfert d'énergie mécanique. Il est le produit d'une variable de tension du système (la pression P , intensive) avec la variation du variable d'extensité (le volume V , extensif). On peut exprimer de la même manière le travail d'un couple : $W = \int \Gamma \cdot d\theta$ (sera vu en Physique au S2), avec Γ le couple et θ l'angle de rotation.

Il peut également transférer de l'énergie sous forme de travail électrique : $W = \int U \cdot dq$ (vu en Physique au S1), avec U la tension aux bornes du dipôle traversé par la charge q .

RM4 : Application des deux principes aux transformations type d'un système physique

Il s'agit ici de présenter la méthodologie de calcul de la variation des fonctions d'état et des transferts d'énergie (W et Q) (cf. O1, O10, O11, O13, O17, RM3), pour des transformations particulières (cf. O3), et pour le cas particulier des gaz parfaits (cf. O4). Les variables d'état du système (cf. O2) seront calculées. Les deux principes de la Thermodynamique (cf. O10, O12 et O13) seront appliqués.

A. Etude de quelques transformations particulières (rappels)

1. Rappel (cf. O10) : transformations à volume constant (isochores)

Lorsque le volume du système reste constant pendant la transformation (ex : combustion d'un composé dans une bombe calorimétrique), il ne peut y avoir de travail des forces extérieures de pression : $W_{\text{forces de pression}} = 0$ car $dV = 0$. D'où : $\Delta U = Q_{\text{isochore}} = Q_V$

2. Rappel (cf. O11) : transformations monobares.

La plupart des réactions chimiques et des transformations physiques ou mécaniques sont effectuées sous pression extérieure constante, souvent sous la pression atmosphérique. La pression initiale et finale du système est donc la même, et égale à la pression extérieure : la transformation est monobare. Pour un système au repos subissant une transformation monobare : $\Delta U = W_P + Q_P$

Q_P est la valeur de l'énergie calorifique échangée par le système avec le milieu extérieur lors de la transformation monobare.

W_P représente la valeur du travail échangé par le système avec l'extérieur lors de la transformation monobare :

$$W_P = \int_A^B -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_B - V_A) \text{ car } P_{\text{ext}} = \text{cte}$$

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_P - P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$$

Et comme : $P_{\text{ext}} = P_A = P_B$, $Q_P = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A) = H_B - H_A = \Delta H$

$$\Delta H = Q_{\text{monobare}} = Q_P$$

3. Rappel (cf. O10) : transformations adiabatiques

On appelle adiabatiques les transformations qui ne s'accompagnent d'aucun échange de chaleur avec l'extérieur (système thermiquement isolé, $Q = 0$). Donc pour de telles transformations :

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

B. Application du 1^{er} principe aux transformations des gaz parfaits

1. Transformations monothermes du gaz parfait

Le calcul du travail échangé par un gaz parfait au cours d'une transformation A→B monotherme réversible et irréversible contre la pression P_B a été détaillé dans RM3. On a montré que :

$$W_{rév} = nRT_A \times \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) \quad \text{et} \quad W_{irrév \text{ contre } P_B} = -P_B \times (V_B - V_A)$$

La transformation étant monotherme, $\Delta U = 0$, donc :

$$Q_{rév} = -nRT_A \times \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) \quad \text{et} \quad Q_{irrév} = P_B \times (V_B - V_A)$$

2. Transformations adiabatiques du gaz parfait

a. Propriétés générales (transformation réversible ou irréversible)

Dans le cas d'une transformation adiabatique d'un gaz parfait, $\Delta U = C_V \cdot \Delta T = W + 0 = W$

Conséquences :

- Si $W > 0$ (compression), $dT > 0$: la température du système croît lors d'une compression adiabatique.
- Si $W < 0$ (détente), $dT < 0$: la température du système décroît lors d'une détente adiabatique.

b. Expression du travail échangé par le système lors d'une transformation adiabatique (compression ou détente, réversible ou irréversible)

La démonstration a été faite dans RM3 : $W_{adiab} = n\bar{C}_V(T_B - T_A) = \frac{1}{\gamma-1}(P_B V_B - P_A V_A)$, que la transformation soit réversible ou irréversible.

c. Transformation adiabatique réversible

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : $P \cdot V^\gamma = cte$ (cf. O10).

Cette relation permet de retrouver, dans le cas de l'adiabatique réversible l'expression du travail obtenue précédemment dans le cas général :

$$W_{rév} = \int_A^B -P dV \quad \text{et} \quad PV^\gamma = cte = P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

D'où : $W_{rév} = -P_A V_A^\gamma \times \int_{V_A}^{V_B} V^{-\gamma} dV = -P_A V_A^\gamma \times \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right]_A^B = \frac{1}{\gamma-1} P_A V_A^\gamma \times [V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}]$, soit :

$$W_{rév} = \frac{1}{\gamma-1} (V_B^{1-\gamma} \cdot P_A V_A^\gamma - V_A^{1-\gamma} \cdot P_A V_A^\gamma) = \frac{1}{\gamma-1} (V_B^{1-\gamma} \cdot P_B V_B^\gamma - V_A^{1-\gamma} \cdot P_A V_A^\gamma) = \frac{1}{\gamma-1} (P_B V_B - P_A V_A)$$

d. Calcul de la température finale lors d'une transformation adiabatique irréversible contre une pression constante P_f , d'un état initial i à un état final f.

D'après les calculs réalisés en RM3 :

$$W_{irrév} = -P_f (V_f - V_i) = -P_f \left(\frac{nRT_f}{P_f} - \frac{nRT_i}{P_i} \right) = nR (T_i \times \frac{P_f}{P_i} - T_f)$$

$$\Delta U = W_{irrév} = n\bar{C}_V (T_f - T_i) = n \frac{R}{\gamma-1} (T_f - T_i)$$

Or

Donc :

$$n \frac{R}{\gamma-1} (T_f - T_i) = nR (T_i \times \frac{P_f}{P_i} - T_f)$$

on obtient :

$$T_f = T_i \frac{1+(\gamma-1)\frac{P_f}{P_i}}{\gamma}$$

C. Application du 2nd principe. Calculs d'entropie

1. Expressions différentielles de l'entropie

L'énergie interne étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi au cours d'une transformation, donc :

$$\begin{aligned} dU_{rév} &= dU_{irrév} = \delta Q_{irrév} + \delta W_{irrév} = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} = TdS - PdV \\ dH_{rév} &= dH_{irrév} = \delta Q_{irrév} + \delta W_{irrév} + d(PV) \\ &= \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \end{aligned}$$

Soit, pour tout système :

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad \text{ou} \quad dS = \frac{dH - VdP}{T}$$

Pour un gaz parfait :

$$dS = \frac{n\bar{C}_VdT}{T} + \frac{nRdV}{V} \quad \text{ou} \quad dS = \frac{n\bar{C}_PdT}{T} - \frac{nRdP}{P}$$

Ces expressions devront être systématiquement démontrées et pourront être utilisées pour tout type de transformation (réversibles ou irréversibles). Afin d'alléger les calculs, on pourra privilégier la première pour traiter le cas d'une transformation isochore, et la seconde pour traiter le cas d'une transformation monobare (et par extension isobare) (sachant que les deux conduisent au même résultat).

2. Transfert purement thermique

Soient deux blocs de capacité calorifique identique C , l'un (σ_1), à la température T_1 , l'autre, (σ_2), à la température T_2 . L'état initial A (Figure RM4-1a) correspond à la mise en contact des deux blocs avec $T_1 > T_2$. On a donc dans ce cas un transfert irréversible de chaleur de (σ_1) vers (σ_2). L'état final B (Figure RM4-1b) du système correspond à l'équilibre thermique des deux blocs à une température T_f .

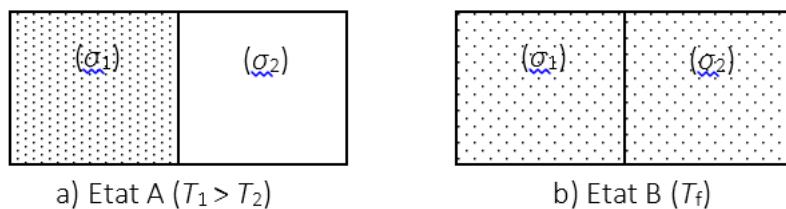


Figure RM4-1 : Transfert de chaleur

Pour déterminer l'état final, appliquons le premier principe : le système constitué des deux blocs étant un système isolé, on a $\Delta U = \Delta U_{σ_1} + \Delta U_{σ_2} = 0 = C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2)$

D'où l'on tire :

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

La variation d'entropie correspondante du système isolé (variation d'entropie de l'univers) est : $\Delta S' = \Delta S_{\sigma_1} + \Delta S_{\sigma_2}$, ΔS_{σ_1} étant la variation d'entropie du système σ_1 lorsque sa température passe de T_1 à T_f , soit, d'après ce qui précède : $\Delta S_{\sigma_1} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C dT}{T} = C \times \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$. On aura de même : $\Delta S_{\sigma_2} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{C dT}{T} = C \times \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$.

Ainsi :
$$\Delta S' = C \times \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right) = C \times \ln\left(\frac{(T_1+T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right) > 0$$

La variation d'entropie de l'univers est strictement positive, ce qui confirme bien que la transformation est irréversible.

3. Variations d'entropie au cours d'une transformation adiabatique du gaz parfait

a. Transformation adiabatique réversible

Cette transformation réversible ne donnant lieu, par définition, à aucun échange de chaleur : $\delta Q_{rév} = 0$ et $\Delta S_\sigma = \int \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0$.

La transformation adiabatique réversible est dite aussi *isentropique*

b. Transformation adiabatique irréversible contre une pression extérieure P_f constante

La transformation étant irréversible, il y a création d'entropie : $\Delta S' = \Delta S_\sigma + \Delta S_{\sigma_1} > 0$.

Le milieu extérieur (σ_1) se comporte ici en réservoir de travail puisqu'il n'échange pas de chaleur avec le système (σ). On a donc : $\Delta S_{\sigma_1} = 0$, ce qui impose $\Delta S_\sigma > 0$.

Imaginons alors la détente adiabatique réversible conduisant du même état initial A (P_i, V_i, T_i) à la même pression finale P_f . L'inégalité $\Delta S_\sigma > 0$ montre que l'état final pour la transformation irréversible n'est pas le même que celui obtenu lors d'une transformation réversible (pour laquelle $\Delta S_\sigma = 0$ car une adiabatique réversible est une isentropique). Pour un système fermé, si la pression finale est la même, le volume, et par conséquent la température, ne peuvent pas être les mêmes.

Soit B (P_f, V_f, T_f) l'état final après la transformation réversible et C (P_f, V'_f, T'_f) l'état final après la transformation irréversible.

Pour la transformation A → B réversible, $\Delta S_\sigma(A \rightarrow B) = 0$ (adiabatique réversible = isentropique).

Pour la transformation A → C, correspondant à la transformation adiabatique irréversible, le calcul de $\Delta S_\sigma(A \rightarrow C)_{irrév}$ peut s'effectuer le long d'un chemin réversible passant par B, puisque S est une fonction d'état :

$$\Delta S_\sigma(A \rightarrow C)_{irrév} = \Delta S_\sigma(A \rightarrow B)_{rév} + \Delta S_\sigma(B \rightarrow C)_{rév} > 0 \text{ (car } \Delta S_{\sigma_1} = 0 \text{, cf. ci-dessus).}$$

Pour la transformation réversible et isobare B → C (à $P = P_f$), il vient donc $\Delta S_\sigma(B \rightarrow C)_{rév} > 0$ puisque $\Delta S_\sigma(A \rightarrow B)_{rév} = 0$.

$$\text{Or } \Delta S_\sigma(B \rightarrow C)_{rév} = \int_B^C \frac{\delta Q_{rév}}{T} \text{ et } \delta Q_{rév} = n \overline{C_p} dT, \text{ d'où : } \Delta S_\sigma(B \rightarrow C)_{rév} = n \int_{T_f}^{T'_f} \frac{n \overline{C_p}}{T} dT > 0$$

n et $\overline{C_p}$ étant tous deux > 0 , il en résulte $T'_f > T_f$ et ceci, que la transformation A → C soit une détente ou une compression.

RM5 : Application des deux principes aux changements d'état du corps pur

A. Observations

Une masse d'eau pure est placée dans un récipient. Un piston mobile (se déplaçant sans frottement) ferme ce récipient sans qu'aucun gaz (excepté la vapeur d'eau, de volume négligeable à température ambiante) ne surplombe le liquide (corps pur). Une masse est posée sur le piston, maintenant un poids, et donc une pression constante (Figure RM5-1). Le système (masse d'eau) est chauffé continûment et on observe l'évolution de sa température et de son volume. Lorsque l'eau est liquide, la température augmente en même temps que le volume, alors que l'eau reste liquide (A) : on mesure la dilatation du liquide comprimé (considérée négligeable). Puis, soudainement, alors que le volume continue de croître, la température cesse d'augmenter. Le mélange dans le cylindre est alors biphasé (B) : une partie est liquide, et l'autre vapeur. L'apport de chaleur ne provoque aucune augmentation de température, mais seulement la transformation progressive du liquide en vapeur : c'est l'*ébullition*. Le système est composé d'un *mélange liquide-vapeur*. Enfin, lorsque la dernière goutte de liquide a été transformée en vapeur, la température reprend son augmentation au fur et à mesure que l'on apporte de la chaleur (C-D). Le fluide est alors dans un état de *vapeur sèche*.

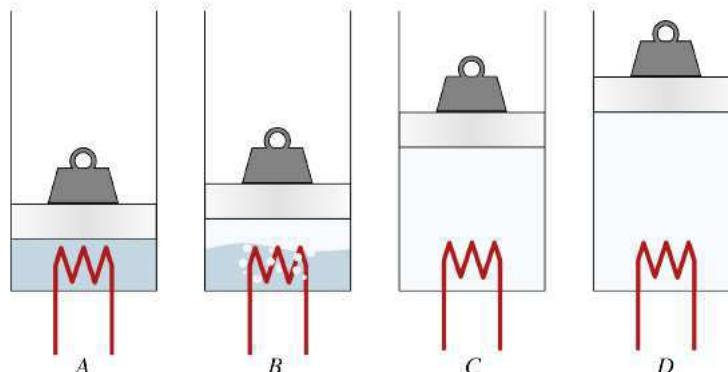


Figure RM5-1 : Apport, à pression constante, d'une quantité de chaleur à une masse d'eau fixe

(A : liquide comprimé ; B : mélange liquide-vapeur ; C : vapeur saturée ; D : vapeur sèche)

Tirée de l'ouvrage : Thermodynamique de l'ingénieur, Olivier Cleynen, 2021, 3^{ème} édition)

De ces observations, on conclut que :

- L'ébullition nécessite un apport de chaleur (mais la température du système corps pur reste alors constante).
- Du travail est échangé au cours de l'ébullition puisqu'elle provoque le déplacement du piston.

Généralisation : tout changement d'état (cf. 07) s'accompagne d'un échange de travail et de chaleur.

B. Rappel : évolution de la pression au cours d'un changement d'état

On montre expérimentalement que lors de la compression isotherme d'un gaz, la pression reste constante égale à la pression de vapeur saturante à partir du moment où le gaz commence à se liquéfier et jusqu'au moment où la dernière bulle de gaz disparaît (domaine biphasé) (cf. O5 et O7).

Bien que plus difficilement observable expérimentalement, il en est de même pour tous les changements d'état. On retiendra donc qu'***à température donnée, un changement d'état physique se produit à pression constante*** (c'est la pression de vapeur saturante lors de la vaporisation).

C. Echanges d'énergie associés aux changements d'état (cf. O7)

1. Chaleur échangée

La quantité de chaleur échangée au cours d'un changement d'état est égale au produit de la chaleur latente (molaire ou massique, cf. O7) et de la quantité de matière (nombre de moles ou masse) qui se transforme.

Tout changement d'état se produisant à pression constante, la chaleur latente (ou chaleur échangée lors d'un changement d'état) est une variation d'enthalpie (molaire ou massique) du système (cf. O11).

Au point triple, les trois phases, solide, liquide et vapeur, coexistent. Pour un corps pur, les coordonnées P_t et T_t sont parfaitement déterminées (ex. pour l'eau : $T_t = 273,16\text{ K}$ et $P_t = 610\text{ Pa}$). Si, aux environs de ce point triple, une certaine quantité de matière passe successivement de l'état solide (S) à l'état liquide (L) puis à l'état vapeur (V), avant de revenir à l'état solide (S) à pression constante, on parcourt un cycle, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta H_{S-L} + \Delta H_{L-V} + \Delta H_{V-S} = 0$$

En se ramenant à la quantité de matière transformée, on obtient :

$$L_{fus} + L_{vap} - L_{sub} = 0$$

En supposant que la chaleur latente est indépendante de la température, cette relation peut être appliquée en dehors du point triple.

De la même façon, tout changement de phase (par exemple cristalline, on parle alors de transition allotropique) s'accompagnera d'un échange de chaleur.

2. Travail échangé

Considérons le cas général du changement d'état d'un corps pur : $\alpha \rightarrow \beta$

Les changements d'état se produisant à pression constante égale à la pression du milieu extérieur (et à la pression de vapeur saturante), le travail se calcul selon : $W = -P_{ext} \times (V_\beta - V_\alpha)$.

Pour la vaporisation et la sublimation : $V_\beta = V_{Gaz} \gg V_\alpha$. La vaporisation et la sublimation sont des processus physiques qui fournissent du travail et qui peuvent donc être utilisés dans un moteur.

3. Variations d'énergie interne et d'enthalpie

Par définition : $\Delta U_{\alpha \rightarrow \beta} = W_{\alpha \rightarrow \beta} + Q_{\alpha \rightarrow \beta}$.

Et : $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = W_{\alpha \rightarrow \beta} + Q_{\alpha \rightarrow \beta} + P\Delta V + V\Delta P = Q_{\alpha \rightarrow \beta}$ puisque la pression est constante. Elle est aussi égale à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) subissant le changement d'état multipliée par la chaleur latente de changement d'état (massique ou molaire).

Exemple : la vaporisation d'un kilogramme d'eau, sous la pression atmosphérique à 100°C fournira un travail égal à $W_{vap} = -PV_{Gaz} = -nRT = -\frac{10^3}{18} \times 8,314 \times 373 = -172 \text{ kJ}$ et nécessitera une chaleur égale à $Q_{vap} = \Delta_{vap}H = mL_{vap} = 1 \times 2257 = 2257 \text{ kJ}$.

4. Applications

Ce paragraphe est tiré de l'ouvrage *Thermodynamique de l'ingénieur*, Olivier Cleynen, 2021 3^{ème} édition.

Lorsque l'on utilise un fluide pour transformer du travail et de la chaleur, il peut être judicieux d'exploiter les phénomènes de changement d'état physique. Sous forme de vapeur, un fluide a le comportement d'un gaz et occupe spontanément tout le volume qui lui est accordé. On l'utilise souvent sous cette forme pour déplacer des pièces mécaniques (piston dans un cylindre, pales de turbine). Sous forme liquide, le fluide a une densité très nettement supérieure. On l'utilise souvent sous cette forme pour transférer de la chaleur (réchauffement ou refroidissement) car on peut utiliser des conduits de taille beaucoup plus faible. Par exemple, un radiateur rempli d'air ou de vapeur devrait être environ mille fois plus grand qu'un radiateur rempli de liquide pour avoir la même puissance. Historiquement, l'eau a été utilisée dans les tout premiers moteurs de l'histoire pour ces raisons et parce que les variations de volume lors des changements de phase permettent un contrôle plus aisés des machines avec une technologie faible. De nos jours, les liquides/vapeurs sont surtout utilisés dans deux grands types d'applications :

- Dans les centrales électriques où les liquides/vapeurs permettent un prélèvement de chaleur efficace depuis des sources externes (combustion de déchets, réactions nucléaires, géothermie). On y utilise de l'eau, liquide abondant même s'il doit être purifié pour éviter les dépôts calcaires.
- Dans les réfrigérateurs, climatiseurs et pompes à chaleur où les liquides/vapeurs permettent l'utilisation de composants compacts, notamment les pompes. On y utilise une variété de fluides (dits « frigorigènes ») choisis en fonction de leur plage de propriétés, leur coût, leur influence sur la couche d'ozone et leur contribution au réchauffement climatique.

D. Variations d'entropie, notion d'équilibre thermodynamique

1. Variation d'entropie du système

Par définition : $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\delta Q_{\alpha \rightarrow \beta, \text{rév}}}{T} = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{dH_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{mL_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{n\bar{L}_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}$ puisque $T = T_{ext} = cte$ au cours du changement d'état. $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la chaleur latente massique et $\bar{L}_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la chaleur latente molaire du changement d'état.

2. Variation d'entropie du milieu extérieur

Par définition : $\Delta S_{ext} = \frac{-Q_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{ext}} = \frac{-\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{-mL_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{-n\bar{L}_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}$.

On en déduit que $\Delta S_{univers} = 0$ et que *le changement de phase est un processus réversible. Au cours du changement de phase, le système est à l'équilibre thermodynamique.*

Attention : on ne considère ici que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et la chaleur échangée au cours de la transformation entre le système (exemple : eau à 100°C dans une casserole sur une plaque électrique) et le milieu extérieur considéré comme une source de chaleur parfaite (la plaque et la casserole à 100°C) ; le processus physique à l'origine de la création de chaleur nécessaire à la transformation (effet Joule dans l'exemple, ou combustion, ou induction...) est lui irréversible.

E. Variation d'enthalpie libre – équation de Clapeyron

1. Equilibre entre deux phases d'un corps pur à température et pression constantes

Pour un système constitué d'un corps pur présent sous deux états physiques (α et β) à température et pression déterminées, si l'on néglige les effets de surface, on peut dire que l'enthalpie libre G du système est égale à la somme des enthalpies libres de chacune des phases α et β :

$$G = G_\alpha + G_\beta$$

Au cours d'une évolution quelconque les variations dG_α et dG_β s'écriront d'après O17 :

$$\begin{aligned} dG_\alpha &= -S_\alpha dT + V_\alpha dP + \bar{G}_\alpha dn_\alpha \\ dG_\beta &= -S_\beta dT + V_\beta dP + \bar{G}_\beta dn_\beta \end{aligned}$$

si l'on appelle \bar{G}_α et \bar{G}_β les enthalpies libres molaires (potentiels chimiques) du corps dans les phases α et β et dn_α et dn_β les variations des nombres de moles n_α et n_β dans ces phases.

Si l'évolution se fait à température et pression constantes la seule transformation envisageable est le passage de α à β , ou vice et versa, d'un nombre dn_α de moles. Ceci entraîne $dn_\alpha = -dn_\beta$

Soit, à température et pression constantes :

$$dG = (\bar{G}_\alpha - \bar{G}_\beta) dn_\alpha$$

On peut tirer deux conclusions de cette expression :

1) Si $\bar{G}_\alpha > \bar{G}_\beta$, dG est négatif pour $dn_\alpha < 0$: un transfert irréversible de matière se fera de la phase α à la phase β .

Cette propriété justifie le nom donné à l'enthalpie libre molaire de potentiel chimique (cf O17), puisque la matière se transforme de la phase à plus haut potentiel vers celle de plus bas potentiel. C'est la variable intensive d'une forme d'énergie dont la variable d'extensité est la matière elle-même. Cette forme d'énergie est *l'énergie chimique*.

2) Si $\bar{G}_\alpha = \bar{G}_\beta$, le système est en équilibre stable : le passage d'un nombre quelconque de moles de la phase α à la phase β est réversible. Cette dernière égalité donne la condition pour que, à température et pression constantes, deux phases d'un corps pur soient en équilibre.

2. Equation de Clapeyron

L'expression $dG = -SdT + VdP$ peut s'écrire, lorsque l'on est en présence d'une mole de substance :

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \quad (1)$$

\bar{S} et \bar{V} étant l'entropie et le volume molaires de la substance dans la phase considérée. La condition d'équilibre entre deux phases α et β d'un corps pur est :

$$\bar{G}_\alpha = \bar{G}_\beta$$

Supposons être à l'équilibre à T et P fixées et faisons varier T de dT tout en restant à l'équilibre : P variera de dP , \bar{G}_α de $d\bar{G}_\alpha$, \bar{G}_β de $d\bar{G}_\beta$.

Dans le nouvel état d'équilibre, on aura :

$$\bar{G}_\alpha + d\bar{G}_\alpha = \bar{G}_\beta + d\bar{G}_\beta \text{ soit : } d\bar{G}_\alpha = d\bar{G}_\beta$$

D'après (1), il vient :

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP$$

D'où la relation :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha}$$

$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha)$ et $(\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)$ représentent respectivement les variations d'entropie et de volume lorsqu'une mole passe de la phase α à la phase β à la température T sous la pression P .

Puisque le changement de phase a lieu de manière réversible, on a l'égalité : $\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha = \frac{\Delta_{trans}H}{T}$, $\Delta_{trans}H$ représentant la variation d'enthalpie de changement d'état ou encore la chaleur latente de changement d'état. D'où *l'équation de Clapeyron* :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trans}H}{T(\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)}$$

Dans le diagramme de changement d'état (P, T) (cf. O7), ce rapport représente la pente en tout point des frontières entre les états physiques du corps pur.

3. Cas particuliers de la vaporisation et de la sublimation

Pour ces deux transformations la phase β est constituée de vapeur. Or le *volume molaire* \bar{V}_{Gaz} de la vapeur est très grand par rapport au volume molaire \bar{V}_{Liq} ou \bar{V}_{Sol} du liquide ou du solide (Hyp1). En considérant alors un système formé d'une mole de corps pur, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trans}H}{T\bar{V}_{Gaz}}$$

« *trans* » ayant trait soit à la vaporisation, soit à la sublimation.

Si on considère la vapeur comme gaz parfait (Hyp2), $\bar{V}_{Gaz} = \frac{RT}{P}$, soit : $\frac{dP}{dT} = P \times \frac{\Delta_{trans}H}{RT^2}$

que l'on peut écrire : $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{trans}H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$

Par intégration on obtient : $\ln P^* = -\frac{\overline{\Delta_{trans}H}}{RT} + cte$

si l'on considère $\Delta_{trans}H$ indépendant de la température (*Hyp3*).

Remarque : cette dernière hypothèse n'est vraie que dans une gamme restreinte de températures (cf. O11).

On obtient ici une modélisation de l'équation des courbes de vaporisation et de sublimation dans le diagramme de changement d'état en coordonnées (P, T) (cf. O7). La pression P^* dans cette expression est la **pression de vapeur saturante** du gaz surplombant la phase liquide ou solide du corps pur étudié (cf. O5).

La mesure expérimentale de la pression de vapeur saturante et de la température au cours de la vaporisation ou de la sublimation, puis le tracé de $\ln P$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet alors de déterminer $\overline{\Delta_{vap}H}$ et $\overline{\Delta_{sub}H}$ (cf. TP2).

Des équations précédentes, on peut déduire les positions relatives des courbes de sublimation et la vaporisation dans le diagramme de changement d'état (P, T) . On a en effet :

$$\overline{\Delta_{fus}H} + \overline{\Delta_{vap}H} = \overline{\Delta_{sub}H} ; \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = P \times \frac{\overline{\Delta_{vap}H}}{RT^2} ; \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = P \times \frac{\overline{\Delta_{sub}H}}{RT^2} \text{ et } \overline{\Delta_{sub}H} > \overline{\Delta_{vap}H} \text{ puisque } \overline{\Delta_{vap}H} > 0.$$

On en déduit que : $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap}$

Au point triple la pente de la courbe de sublimation est donc supérieure à la pente de la courbe de vaporisation.

4. Cas particulier de l'eau

Il est connu que la masse volumique de la glace ($0,92 \text{ g/cm}^3$) est inférieure à la masse volumique de l'eau liquide (1 g/cm^3). Le volume molaire \bar{V}_{glace} de la glace est donc supérieur au volume molaire $\bar{V}_{eau liq}$ de l'eau liquide (18 cm^3).

Si l'on applique la formule de Clapeyron à la fusion de la glace ($H_2O_{sol} \rightarrow H_2O_{liq}$), on trouve que *la pente de la courbe de fusion pour l'eau est négative* (Figure RM5-2) puisque :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\overline{\Delta_{fus}H}}{T(\bar{V}_{eau liq} - \bar{V}_{glace})}$$

Sachant que la température de fusion sous pression atmosphérique est égale à $273,15 \text{ K}$ (0°C), cela implique que la température du point triple de l'eau est supérieure à 0°C (Figure RM5-2), et que, à température légèrement inférieure à 0°C , on peut faire fondre de la glace par la seule augmentation de la pression (*c'est ce qui permet au skieur de glisser sur la neige, qui fond de manière superficielle sous son poids*).

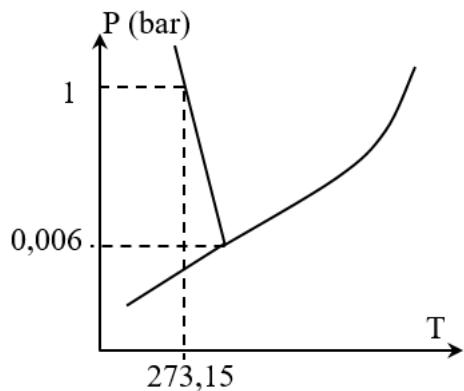


Figure RM5-2 : Courbe de fusion de l'eau au voisinage du point triple

F. Règle des moments chimiques

Dans le domaine biphasé (B sur la Figure RM5-1), caractérisé par une température et une pression (pression de vapeur saturante, cf. O5) fixées, les proportions de chacune des phases (liquide ou vapeur) varient. Il est possible de déterminer les proportions de chacune des phases par application de la **règle des moments chimiques**.

Soit en représentation $P = f(V)$ un palier de liquéfaction LG. (Figure RM5-3).

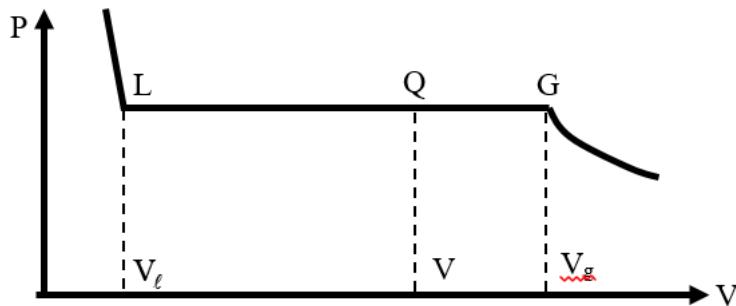


Figure RM5-3 : Isotherme de liquéfaction en coordonnées de Clapeyron

Soient :

m la masse totale et n le nombre total de moles du fluide considéré (gaz + liquide)

V le volume total du système constitué par le liquide et le gaz (point représentatif Q)

n_l et n_g les nombres de moles de fluide dans chacune des phases liquide et vapeur respectivement

V_g le volume occupé par m lorsque tout le système est gazeux (point représentatif G)

V_l le volume occupé par m lorsque tout le système est liquide (point représentatif L)

On a les relations suivantes :

$$n = n_l + n_g \quad \text{et} \quad \bar{V}_l = \frac{V_l}{n}, \quad \bar{V}_g = \frac{V_g}{n}, \quad \text{avec } \bar{V}_l \text{ et } \bar{V}_g \text{ les volumes molaires de phases liquide et gaz ; d'où : } V = n_l \times \bar{V}_l + n_g \times \bar{V}_g$$

Donc : $(n_l + n_g) \times V = n_l \times V_l + n_g \times V_g$, soit : $n_l \times (V - V_l) = n_g \times (V_g - V)$ ou encore :

$$n_l \times \overline{LQ} = n_g \times \overline{QG}$$

RM6 : Application des deux principes à l'étude des machines thermiques

A. Définitions

Une machine thermique est un objet technologique destiné à réaliser une conversion entre travail et chaleur. D'un point de vue thermodynamique, une machine thermique est un dispositif qui fait subir à un fluide des *transformations au cours d'un cycle durant lequel ce fluide échange avec l'extérieur de l'énergie sous forme de travail et de chaleur*.

1. Machines motrices et réceptrices, système thermodynamique

Il est possible de classer ces machines en deux catégories :

- Les *machines motrices*, dont le but est de fournir un travail mécanique à partir de chaleur. Avec les conventions utilisées dans le cours (cf O3), on obtiendra donc globalement $W < 0$ pour ces machines. Il existe de nombreuses formes technologiques de machines motrices, moteurs volumétriques (transfert d'énergie sous l'effet d'une modification du volume), comme les moteurs automobiles, et les turbomachines (transfert d'énergie par l'intermédiaire des forces d'écoulement), comme les turboréacteurs ou les machines à vapeur.
- Les *machines réceptrices*, qui reçoivent de l'énergie mécanique de l'extérieur ($W > 0$), par exemple par un compresseur, un moteur électrique... L'objectif de ces machines est généralement de permettre un transfert d'énergie d'une source froide vers une source chaude. C'est par exemple le cas des machines frigorifiques (climatiseur, réfrigérateur) et des pompes à chaleur.

Nous nous limiterons à l'étude des *machines fonctionnant de manière cyclique*. Dans ce cas, le système se retrouve dans le même état thermodynamique de manière périodique.

Le système thermodynamique est constitué par le corps qui subit les différentes transformations, et pas par ce qui le contient, c'est-à-dire que les éléments technologiques du dispositif pratique sont exclus du système (cylindre, piston, compresseur, échangeur de chaleur). On parle généralement d'un *agent de transformation* pour qualifier ce corps qui constitue le *système thermodynamique*.

2. Rappel sur les conventions utilisées

La maîtrise des conventions utilisées en thermodynamique est fondamentale pour l'étude des machines thermiques car plusieurs systèmes échangent de l'énergie, sous forme mécanique ou thermique. Avec la convention "du banquier" (cf. O2), lorsqu'un système thermodynamique reçoit de l'énergie, cette dernière est comptée positivement. Cette convention est illustrée sur la Figure

RM6-1, dans laquelle trois systèmes échangent de la chaleur. Il est donc possible de définir trois références différentes.

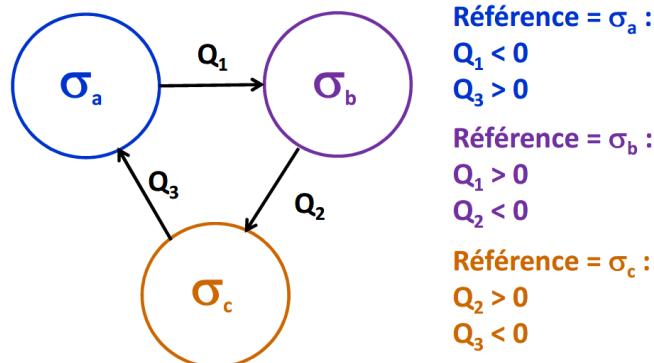


Figure RM6-1 : Conventions de signe pour les machines thermiques

Pour une machine thermique, on utilise généralement une seule référence thermodynamique : l'agent de transformation. Dans notre exemple, si σ_a est l'agent de transformation, les quantités de chaleur mises en jeu pour le système sont Q_1 et Q_3 , avec $Q_1 < 0$ et $Q_3 > 0$.

En conservant cette même référence, il faudra donc utiliser $-Q_1$ pour le système σ_b et $-Q_3$ pour le système σ_c , quel que soit le signe de Q_1 , Q_2 et Q_3 .

3. Rappel : coefficient de performance (*CoP*)

Nous avons vu (cf. O10) que la performance d'une machine thermique peut être estimée à partir du **coefficient de performance** ou ***CoP***, défini de la manière suivante :

$$CoP = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie fournie}} = \frac{\text{puissance utile}}{\text{puissance fournie}} = \frac{\text{ce qui m'intéresse}}{\text{ce que je paie}}$$

Par convention, le **coefficient de performance est toujours positif**. Généralement, seules les énergies qui ont un coût pour l'utilisateur sont prises en compte au dénominateur. Nous montrerons que le *CoP* des machines motrices est inférieur à 1 ; le *CoP* des machines réceptrices peut être supérieur à 1.

Remarque : Il ne faut pas confondre ce coefficient avec un rendement (cf. E1). Le rendement tient compte de toutes les énergies dans le système, avec ou sans coût pour l'utilisateur et représente donc l'énergie utile à la sortie de la machine rapportée à l'ensemble des énergies nécessaires à son fonctionnement.

B. Le cycle de Carnot

Cette section est largement inspirée de l'ouvrage *Thermodynamique de l'ingénieur*, Olivier Cleynen, 2021 3^{ème} édition.

1. Un peu de contexte

Au début du XIX^e siècle, un jeune polytechnicien parisien nommé Sadi Carnot s'est intéressé au fonctionnement des moteurs thermiques, alors en plein essor. Carnot recherchait la quantité maximale de travail qu'il est possible de générer à partir d'une quantité donnée de charbon. La démarche de Carnot a ceci d'intéressant qu'il a fait entièrement abstraction de l'aspect technologique pour rechercher les principes sous-jacents au fonctionnement des moteurs. C'est

d'autant plus difficile qu'à l'époque ceux-ci fonctionnent en utilisant l'ébullition et la condensation de la vapeur, et que la notion de cycle n'était pas encore acquise, pas plus que la notion de conservation de l'énergie. Carnot décède peu après sa publication et avant que ses travaux puissent être reconnus ; sa conception de la chaleur était fondamentalement erronée ; et pourtant le moteur théorique qu'il a décrit sert de référence dans les bureaux d'études de tous les motoristes aujourd'hui.

2. Concept de machine idéale ou réversible

Carnot recherche le moteur théorique dont la performance est maximale. Il imagine une façon unique de transformer chaleur en travail et travail en chaleur. Sa machine peut fonctionner dans les deux sens : en tant que moteur ou bien en tant que machine frigorifique.

La performance maximale d'une machine est atteinte lorsque son fonctionnement est réversible. À partir de ce constat, Carnot raisonne de la façon suivante :

1. Toutes les machines thermiques fonctionnent avec la dilatation et la contraction d'un corps soumis alternativement à deux températures ;
2. Pour qu'ils soient réversibles, tous les transferts de chaleur doivent être effectués avec des différences de température infimes : ces transformations seront alors isothermes ;
3. Pour qu'elles soient réversibles, les phases où le corps change de température (pour passer d'un réservoir de chaleur à un autre) doivent se faire sans transfert de chaleur : ces transformations seront alors adiabatiques.
4. Pour permettre un retour en arrière avec chaque évolution, il faut qu'elles soient toutes réversibles (infiniment lentes).

Carnot dessine ici un cycle thermodynamique théorique, composé de deux évolutions isothermes et deux évolutions adiabatiques. Il n'a pas eu besoin de quantifier le moindre transfert ; et ne s'est pas encore soucié du moindre détail technologique. Pourtant, il est certain que le cycle thermodynamique qu'il décrit est le plus efficace – le moins inefficace ! – qu'il soit possible d'effectuer.

Le cycle de Carnot est utilisé comme cycle de référence pour les machines thermiques et permet donc de définir une configuration de comparaison pour les autres cycles, notamment en terme de performance.

3. Les 4 étapes du moteur de Carnot

Nous pouvons décrire le cycle de Carnot avec une quantité de masse prisonnière dans un cylindre à laquelle l'on fait subir quatre transformations. Elle évolue ainsi entre les températures T_C (source chaude à haute température) et T_F (source froide à basse température), pour développer un travail net (Figure RM6-2) :

Compression adiabatique réversible de 1 à 2 : dans cette étape, nous souhaitons amener le fluide jusqu'à une haute température sans lui apporter de chaleur. Le cycle débute en 1, lorsque le fluide est dans le cylindre à température basse T_F . Pour l'amener à température haute (et ainsi permettre

ensuite un transfert de chaleur réversible en phase 2 → 3), le fluide est compressé de façon adiabatique réversible (cf. O10). La température du fluide augmente de T_F à T_C . Cette phase est consommatrice de travail ($W_{1-2} > 0$).

Chauffage isotherme de 2 à 3 : dans cette étape, nous souhaitons capter une quantité Q_C de chaleur de la source à haute température. En 2, le fluide se trouve compressé dans le piston, à la température T_C . Le cylindre est mis au contact de la source chaude (température T_C) et on fournit de la chaleur avec une différence de température infinitésimale : c'est une détente isotherme. La température du fluide reste constante à T_C . Cette phase est productrice de travail ($W_{2-3} < 0$).

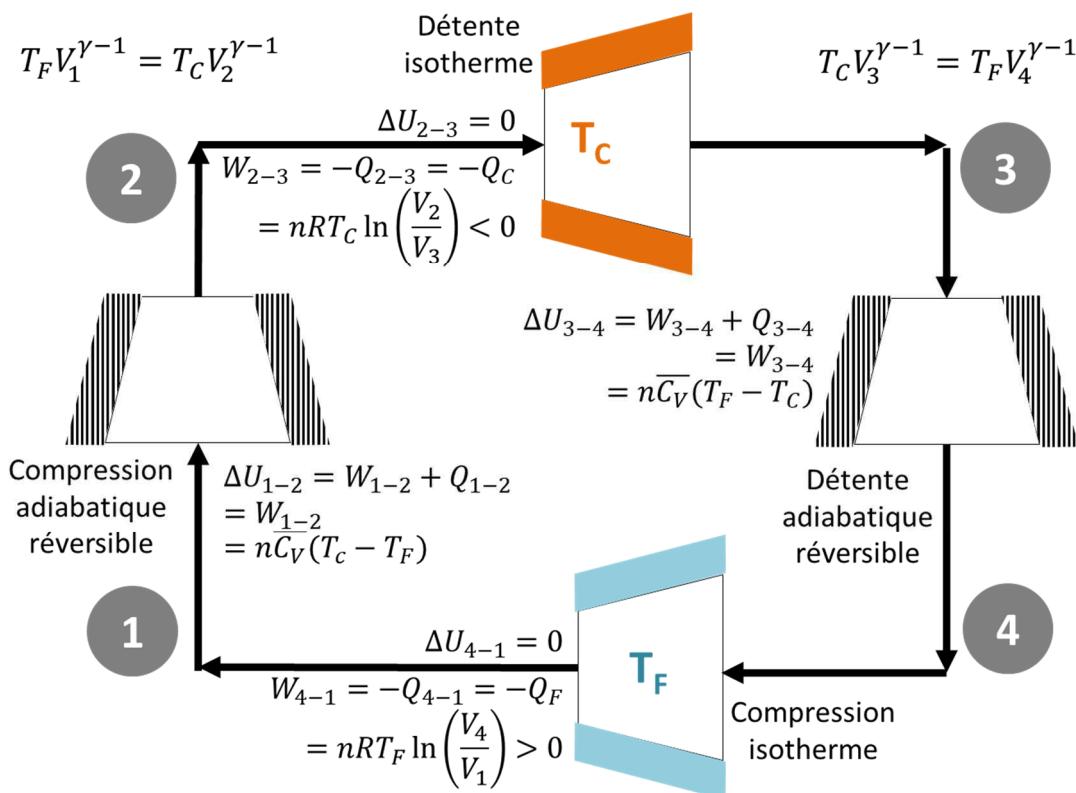


Figure RM6-2 : Transformations ayant lieu dans un moteur de Carnot fonctionnant entre une source froide à T_F et une source chaude à T_C .

Détente adiabatique réversible de 3 à 4 : dans cette étape, nous souhaitons faire chuter la température du fluide jusqu'à celle de la source froide (T_F). En 3, le fluide se trouve toujours à température T_C . Le cylindre est alors isolé thermiquement et le fluide est détendu de façon à extraire du travail et réduire sa température sans transfert de chaleur : c'est une détente adiabatique réversible. Le piston poursuit son lent recul, et la température du fluide descend jusqu'à T_F . Cette phase est productrice de travail ($W_{3-4} < 0$).

Refroidissement isotherme de 4 à 1 : dans cette dernière étape, nous souhaitons rejeter une quantité Q_F de chaleur dans le puits à basse température. En 4, le fluide est à température basse T_F . Pour le ramener à son volume initial, il faut lui retirer de la chaleur. Nous procédons à un refroidissement isotherme : le piston est avancé progressivement, et la température du fluide est maintenue constante à T_F . Cette phase est consommatrice de travail ($W_{4-1} > 0$).

Exercice : effectuez par vous-même l'ensemble des calculs reportés sur la figure RM6-2, sur la base de la méthodologie détaillée dans RM4.

Au final, le moteur a reçu une quantité de chaleur $|Q_C|$ à haute température, et rejeté une quantité $|Q_F|$ plus faible à basse température. La différence entre ces deux quantités est le travail produit :

$$W_{tot} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-4} + W_{4-1} = -Q_C - Q_F$$

Cette quantité de travail W_{tot} représente le maximum qu'il soit possible d'obtenir à partir d'une quantité de chaleur Q_C , entre deux températures données T_F et T_C .

Le cycle du moteur de Carnot peut être tracé sur un diagramme pression-volume (par exemple en Figure RM6-3 avec un gaz parfait). On observe notamment que les phases de compression se déroulent à une pression et un volume plus bas que les phases de détente : le cycle est producteur de travail. Comme toutes les évolutions sont réversibles, l'aire circonscrite dans le parcours 1-2-3-4-1 représente la quantité de travail totale W_{tot} produite (cf. O8).

Remarque : Le fait qu'aucune de ces étapes ne soit réalisable en pratique n'aura pas échappé à l'étudiant.e perspicace : pour que toutes ces phases soient réversibles, il faut que le mouvement du piston soit infiniment lent, et qu'ainsi le fluide parcoure le cycle en une durée de temps infinie. Le moteur de Carnot atteint donc une performance maximale avec une puissance infiniment faible.

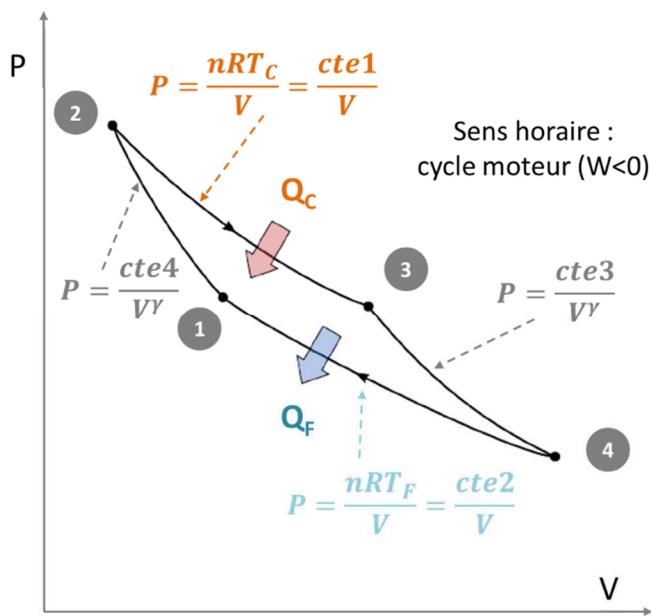


Figure RM6-3: Diagramme pression-volume du moteur de Carnot réalisé avec un gaz parfait. Les évolutions 2→3 et 4→1 se font respectivement à T_C et à T_F . Pour le tracé du cycle, voir O8 et RM4.

4. Performance du moteur de Carnot

Le coefficient de performance (*CoP*) du moteur de Carnot est le rapport entre le travail produit (transfert utile, W_{tot}) et la chaleur reçue (dépense énergétique, Q_C). L'application du 1^{er} principe nous dit que : $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$, d'où : $CoP = \frac{-W_{tot}}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$ (< 1 car $Q_F < 0$ et $Q_C > 0$).

Or, d'après les calculs effectués sur la Figure RM6-2 (cf. RM4) :

$$Q_C = -nRT_C \ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right) \text{ et } Q_F = -nRT_F \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)$$

Par ailleurs : $T_F V_1^{\gamma-1} = T_C V_2^{\gamma-1}$ et $T_C V_3^{\gamma-1} = T_F V_4^{\gamma-1}$, d'où : $\frac{T_F V_1^{\gamma-1}}{T_F V_4^{\gamma-1}} = \frac{T_C V_2^{\gamma-1}}{T_C V_3^{\gamma-1}}$ soit : $\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$

$$\text{On en déduit que : } \text{CoP}_{\text{idéal}} = 1 + \frac{nRT_F \ln(V_4/V_1)}{nRT_C \ln(V_2/V_3)} \quad \text{soit : } \text{CoP}_{\text{idéal}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

La réponse à la question que se posait Carnot, « quelle quantité maximale de travail, en théorie, peut-on obtenir de la combustion d'une quantité donnée de charbon ? » est donc : cela ne dépend que des températures haute et basse du moteur !

Deux remarques importantes s'imposent ici.

- Premièrement, cette performance n'est pas de 100 %. Pourtant, nous parlons bien ici de machines sans frottement, sans fuites, et aux mouvements infiniment lents. Par contraste, rien n'empêche un moteur électrique ou un alternateur d'atteindre une performance de 100 % si l'on peut s'affranchir de tous frottements. Ainsi, avant même d'avoir abordé les inévitables difficultés technologiques dans la mise en place des moteurs réels, l'ingénieur/e motoriste est limité/e par la nature fondamentale de la chaleur dans ce qu'il ou elle peut obtenir de sa machine. Dans les chapitres suivants, nous aborderons les irréversibilités observées dans les moteurs réels, qui réduiront encore le *CoP* calculé ci-dessus.
- Secondelement, cette équation est un argument fort pour augmenter la température de combustion dans les moteurs. En effet, en pratique la température basse T_F est bornée par celle de l'air ambiant. Le seul paramètre restant pour augmenter le *CoP* d'un moteur idéal est la température T_C . Cette relation explique les efforts surprenants déployés par les concepteurs de moteurs pour utiliser de grandes températures (et de façon correspondante, de grandes pressions), même si les moteurs réels sont loin d'être réversibles.

Pour résumer, nous répondrons ainsi à la question de Carnot : plus la température à laquelle est brûlé le charbon est haute, plus la température ambiante est basse, et moins les pertes en chaleur – inévitables – du moteur seront grandes.

5. La machine frigorifique de Carnot

En inversant le sens de fonctionnement du moteur décrit plus haut, on crée un réfrigérateur, un climatiseur, ou une pompe à chaleur. Le fluide passe alors par les mêmes états, mais en parcourant le chemin inverse (1-4-3-2-1). La chaleur $Q_F > 0$ est captée de la source froide, le travail $W_{tot} > 0$ est reçu par la machine, et la chaleur $Q_C < 0$ est rejetée par la machine vers la source à haute température. Ce cycle permet d'obtenir la performance maximale (la « moins mauvaise » performance, car elle n'est pas infinie) d'un réfrigérateur, d'un système de climatisation ou d'une pompe à chaleur fonctionnant entre deux températures T_C et T_F données.

Le *CoP* d'un réfrigérateur est la comparaison entre la chaleur extraite de la source froide (transfert utile, Q_F) et le travail consommé (dépense énergétique, W_{tot}). L'application du 1^{er} principe nous permet d'écrire : $CoP = \frac{Q_F}{W_{tot}} = \frac{Q_F}{-Q_C - Q_F} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$ (> 1 car $Q_F > 0$ et $Q_C < 0$).

Lorsqu'il s'agit d'un réfrigérateur de Carnot, nous pouvons montrer comme pour le moteur que cette performance est fonction de la température uniquement et que l'on a ainsi : $CoP_{idéal} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1}$

Les mêmes remarques que plus haut s'appliquent ici : d'une part, le *CoP* d'un réfrigérateur ou d'un climatiseur n'atteint jamais l'infini (un réfrigérateur de *CoP* infini fonctionnerait sans apport de travail). D'autre part, cette performance est d'autant plus faible que la température de réfrigération T_F est basse. Autrement dit, lorsque l'on refroidit un objet avec un réfrigérateur idéal, la sélection d'une température plus basse est plus coûteuse non seulement parce qu'il faut extraire plus de chaleur de l'objet, mais aussi parce que la performance de l'extraction diminue.

Le *CoP* d'une pompe à chaleur est la comparaison entre la chaleur fournie à haute température et le travail consommé. L'application du 1^{er} principe nous permet d'écrire : $CoP = \frac{-Q_C}{W_{tot}} = \frac{-Q_C}{-Q_C - Q_F} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}$ (> 1 car $Q_F > 0$ et $Q_C < 0$).

Lorsqu'il s'agit d'une pompe à chaleur de Carnot, nous pouvons montrer comme pour le moteur que cette performance est fonction de la température uniquement et que l'on a ainsi : $CoP_{idéal} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}}$

Comme pour un réfrigérateur, le *CoP* d'une pompe à chaleur ne peut pas être infini : il est borné par les températures extrêmes atteintes dans le cycle. Plus la chaleur Q_C est délivrée à haute température, plus le coefficient de performance maximal que l'on puisse atteindre est faible.

C. Généralisation - Application des premier et second principes

Les relations ci-dessus ont été obtenues dans le cas particulier des machines idéales de Carnot, en appliquant seulement le premier principe. Appliquons maintenant le premier et le second principe à une machine thermique fonctionnant selon des cycles quelconques mais idéaux, c'est-à-dire que les différentes transformations subies par l'agent de transformation (système σ) sont réversibles et se déroulent selon un cycle thermodynamique.

1. Application du premier principe

En prenant l'agent de transformation comme système, on peut écrire :

$$\Delta U_\sigma = \sum_i (Q_i + W_i)$$

L'énergie interne étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, elle est donc nécessairement nulle sur un cycle :

$$\sum_i (Q_i + W_i) = 0$$

2. Application du second principe

Pour étudier le fonctionnement d'une machine thermique, on considérera l'Univers constitué du système σ et des j sources avec lesquelles il échange de la chaleur et on pourra écrire :

$$\Delta S' = \Delta S_\sigma + \sum_j \Delta S_j$$

La variation d'entropie du système sur un cycle est nulle (S fonction d'état) donc la variation d'entropie de l'univers s'écrit finalement :

$$\Delta S' = \sum_j \Delta S_j$$

Si le fonctionnement de la machine est réversible : $\Delta S' = \sum_j \Delta S_j = 0$

Remarque : $\Delta S_\sigma = 0$ car le système subit des cycles ; en revanche, la variation d'entropie de chacune des sources de chaleur dans la machine thermique dépend du mode de fonctionnement de chaque source.

3. Machines monotherme et ditherme

En fonction du nombre de sources de chaleur qui échangent avec l'agent de transformation (=système), on parlera de machine thermique monotherme (1 source de chaleur), ditherme (2 sources), tritherme, etc... On fera l'hypothèse que chaque source de chaleur fonctionne comme un thermostat (cf. O2).

a. Machine monotherme

Il s'agit de la configuration la plus simple dans laquelle l'agent de transformation (système σ) échange de la chaleur avec un seul thermostat (système σ_1). L'intérêt de ce type de machine est toutefois très limité car elle permet seulement de convertir de l'énergie mécanique en chaleur ! Il n'est pas possible de créer une machine monotherme motrice.

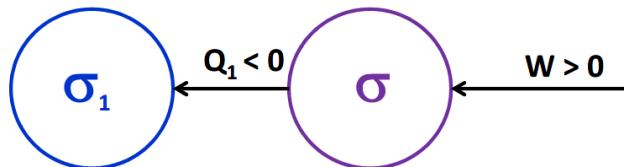


Figure RM6-4 : Schématisation d'une machine monotherme

Remarque : Par convention, on représente uniquement les systèmes thermodynamiques (ici par des cercles) qui échangent de la chaleur. Il faudra donc calculer la variation d'entropie sur chacun de ces systèmes pour obtenir la variation d'entropie de l'univers.

Exercice : A l'aide des premier et second principes, démontrer qu'il n'est pas possible de produire de l'énergie mécanique avec une machine monotherme.

b. Machine ditherme

Une machine ditherme intègre un agent de transformation (système σ), qui échange de la chaleur avec une source chaude (système σ_1) et une source froide (système σ_2).

Quels que soient les signes de W , Q_1 et Q_2 , on peut toujours écrire pour un fonctionnement cyclique et réversible :

Premier principe : $W + Q_1 + Q_2 = 0$

Second principe : $\Delta S' = \Delta S_\sigma + \Delta S_{\sigma 1} + \Delta S_{\sigma 2} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$ car $\Delta S_\sigma = 0$ et Q_1 et Q_2 sont définis par rapport au système σ .

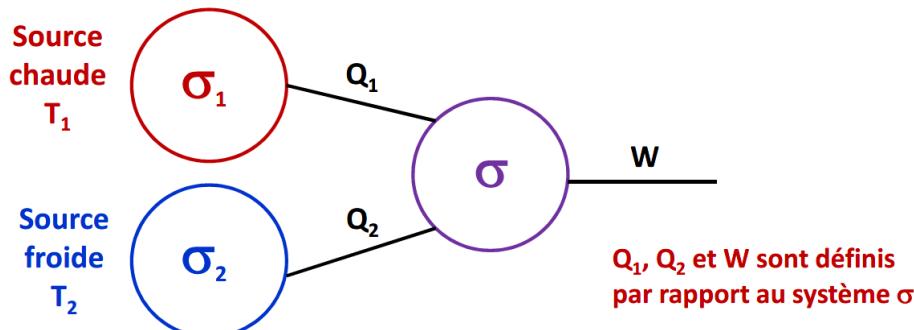


Figure RM6-5 : Schématisation d'une machine ditherme

D. Caractérisation de la performance d'une machine thermique

1. Machines dithermes motrices : moteurs

Le schéma représentatif du fonctionnement d'un moteur thermique est donné sur la Figure RM6-6.

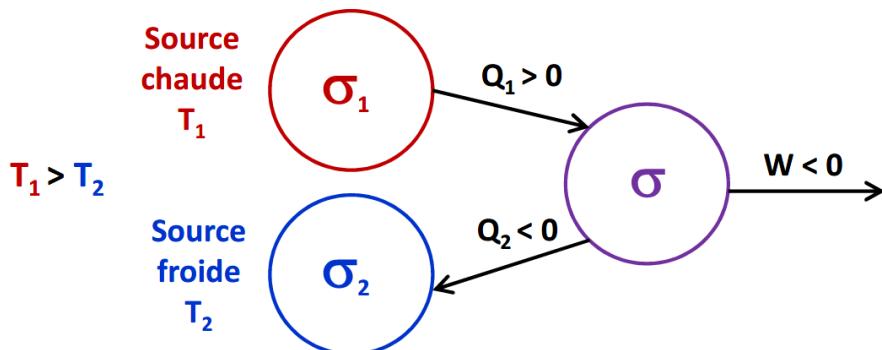


Figure RM6-6 : Schéma représentatif du fonctionnement d'un moteur thermique

Pour un moteur, le coefficient de performance est défini par : $CoP_{moteur} = \frac{-W}{Q_1}$

Le premier principe permet d'écrire que : $-W = Q_1 + Q_2$, d'où : $CoP_{moteur} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

Dans le cas d'un fonctionnement réversible, nous avons montré que : $\Delta S' = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$, donc

$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$ et le CoP peut finalement s'exprimer : $CoP_{moteur} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

On retrouve donc exactement le CoP du moteur de Carnot (cf. paragraphe B). Sachant que $T_1 > T_2$, le CoP d'un moteur est toujours inférieur à 1. Cela montre qu'un moteur fournit toujours moins d'énergie mécanique qu'il ne reçoit de chaleur de la source chaude, même lorsque le fonctionnement est « parfait » d'un point de vue thermodynamique, c'est-à-dire réversible (ou idéal).

2. Machines dithermes réceptrices

Le schéma représentatif du fonctionnement d'une machine réceptrice est donné Figure RM6-7.

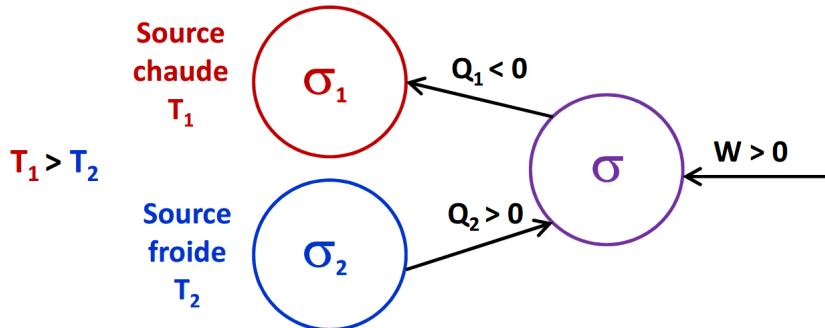


Figure RM6-7 : Schéma représentatif du fonctionnement d'une machine réceptrice

Pour les machines frigorifiques et les pompes à chaleur, l'énergie mécanique est toujours positive mais l'énergie utile est échangée respectivement au niveau de la source froide (réfrigérateur, climatiseur) ou de la source chaude (pompe à chaleur). On obtient donc :

$$\text{Machine frigorifique : } CoP_{frigo} = \frac{Q_2}{W}$$

$$\text{Pompe à chaleur : } CoP_{PAC} = \frac{-Q_1}{W}$$

De la même manière que pour les machines motrices, il est possible d'exprimer les CoP en fonction des seules températures des sources froides et chaudes :

$$\text{Machine frigorifique : } CoP_{frigo} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\text{Pompe à chaleur : } CoP_{PAC} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Exercice : En vous basant sur les calculs faits pour le moteur, retrouvez les expressions ci-dessus.

Ici encore on retrouve le CoP la machine frigorifique ou de la pompe à chaleur de Carnot. Pour une machine frigorifique ou une pompe à chaleur, le CoP est supérieur à 1 : il y a un effet amplificateur. En effet, en plus de l'énergie mécanique apportée, le système reçoit de la chaleur d'une « source gratuite » qui n'apparaît donc pas au dénominateur de l'expression mathématique.

3. Cas du fonctionnement irréversible

Lorsque le fonctionnement est irréversible, il n'est plus possible d'écrire $\Delta S' = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$.

Cette expression devient $\Delta S' = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} > 0$ car l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter dans le cas irréversible.

En prenant l'exemple d'une machine motrice, on sait que $Q_{1,irrév} > 0$, donc que $\frac{Q_{2,irrév}}{Q_{1,irrév}} < -\frac{T_2}{T_1}$.

En reprenant la définition du CoP , il apparaît que : $CoP_{moteur,irrév} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$ et finalement que $CoP_{moteur,irrév} < CoP_{moteur,rév}$. C'est aussi vérifié pour les machines réceptrices.

Exercice : En vous basant sur la démonstration ci-dessus, établir que : $CoP_{irrév} < CoP_{rév}$ aussi pour les machines réceptrices .

Pour toutes les machines thermiques, le coefficient de performance maximum est obtenu lors du fonctionnement réversible de la machine (Théorème de Carnot).

On définit ainsi le **rendement thermodynamique**, à ne pas confondre avec le rendement global (cf. O10), comme le rapport entre l'énergie utile en fonctionnement réel et celle en fonctionnement idéal, ce qui est équivalent *au rapport du CoP en fonctionnement réel sur celui en fonctionnement réversible*.

$$r_{thermo} = \frac{CoP_{irrév}}{CoP_{rév}}, \text{ qui est donc toujours inférieur à 1.}$$

Attention, ce rendement thermodynamique reste supérieur au rendement global de la machine car il ne tient compte que des irréversibilités liées aux transformations thermodynamiques, sans intégrer les autres pertes, comme les frottements, les pertes par effet Joule, etc... (cf. E3)

RM7 : Application des deux principes à un système chimique (thermochimie)

Les réactions chimiques entraînent une modification de la nature des constituants, impliquant des ruptures de liaisons interatomiques suivies de la formation de nouvelles liaisons. La rupture d'une liaison étant endo-énergétique (qui exige de l'énergie), alors que la formation d'une liaison est exo-énergétique (qui dégage de l'énergie), le bilan énergétique global de la réaction chimique conduit à un échange d'énergie avec l'extérieur.

Nous nous intéressons à l'application du 1^{er} principe et du 2nd principe de la thermodynamique aux réactions chimiques. Le 1^{er} principe s'attache à établir des bilans d'énergie pour les transformations envisagées, sans que soit prise en compte la possibilité réelle de ces transformations, possibilité sur laquelle le 2nd principe nous renseignera.

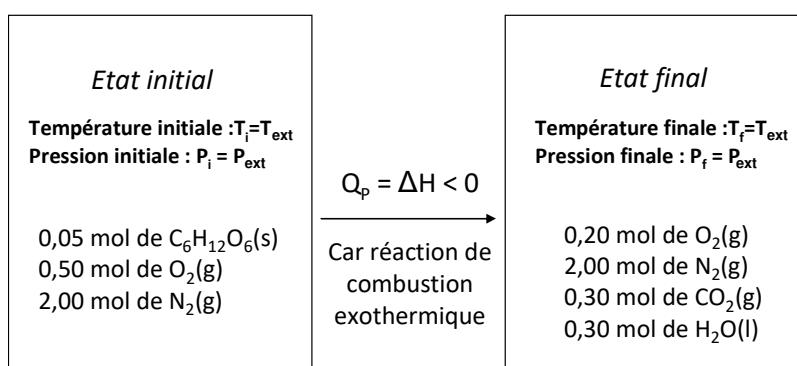
A. Application du 1^{er} principe de la thermodynamique

1. Conditions particulières de réalisation des réactions chimiques

La réaction chimique impliquera le plus souvent un échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur qui lui, sera supposé à pression et à température constante (laboratoire de TP par exemple).

Cas n°1 : réalisation de la transformation dans un réacteur qui autorise les échanges de chaleur à travers les parois du réacteur (cas d'un ballon en synthèse organique par exemple). Le système chimique sera en équilibre thermique avec ce milieu extérieur dans l'état initial et dans l'état final de la transformation ($T_i = T_f = T_{ext}$) même si, dans les états intermédiaires, la température aura pu être différente. La transformation réalisée pourra être considérée comme monotherme et monobare.

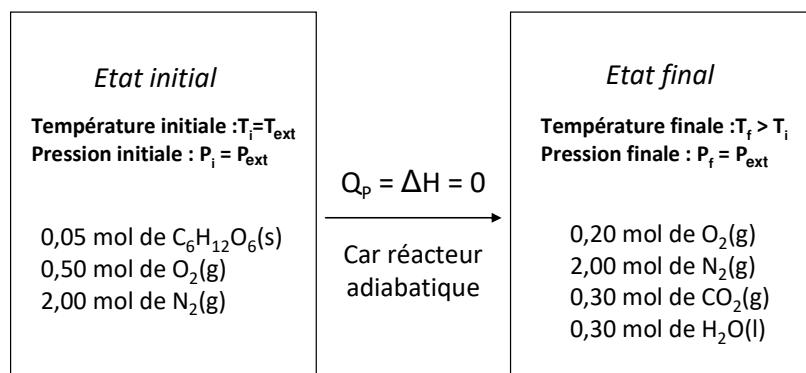
Exemple de modélisation dans le cas de la combustion du glucose :



Les grandeurs de réaction sont dans ce cas calculées à $T_i = T_f = T_{ext}$.

Cas n°2 : réalisation de la transformation considérée (constituée d'une réaction chimique et d'une variation de température) comme **monobare** dans un **réacteur adiabatique** (aucun échange de chaleur possible à travers les parois du réacteur : cas d'un calorimètre utilisé en TP). Dans ce cas, si la réaction chimique mise en jeu dégage de la chaleur, on aura $T_f > T_i$; si, au contraire, elle absorbe de la chaleur : $T_f < T_i$.

Exemple de modélisation dans le cas de la combustion du glucose :



Dans ce cas, la température finale T_f sera nommée **température de flamme adiabatique**. Attention, les grandeurs de réaction ne pourront cependant être calculées que pour une température donnée T_i ou T_f ; il faudra décomposer la transformation en 2 étapes : la réaction en elle-même à une température donnée + une étape de changement de température du système dont il conviendra de bien définir la composition (voir méthodologie pour le calcul d'une température de flamme au paragraphe 3). Cette décomposition est rendue possible par les propriétés de fonction d'état de la fonction H et par le fait que la chaleur de réaction est dans ce cas (monobare) égale à une variation d'enthalpie. Il faudra aussi veiller au cas où un changement d'état physique de l'un ou plusieurs composants du système intervient dans la gamme de températures comprises entre T_i et T_f (par exemple l'eau).

2. Comment déterminer des chaleurs de réaction ?

a. Détermination à partir de données relatives à d'autres réactions ou des tables thermodynamiques en utilisant la loi de Hess.

En thermochimie, on recherchera très fréquemment la chaleur dégagée par une réaction chimique donnée, impliquant une quantité de matière donnée. D'après les relations ont été établies en O16, on constate que ceci nécessite de connaître :

- les conditions de réalisation de la réaction chimique : conditions monotherme, monobare et/ou isochore,
- l'avancement maximal de la réaction ξ_{max} : grandeur facilement connue dans le cas d'une réaction totale si on connaît la quantité de matière de réactif limitant initialement introduite,
- l'enthalpie de réaction Δ_rH (ou énergie interne de réaction Δ_rU).

Si on se place (ce qui sera le cas la plupart du temps) dans des conditions monotherme et monobare :

- on connaît l'avancement molaire maximal ξ_{max} de la réaction en dressant un tableau d'avancement et en supposant dans la plupart des cas cette réaction totale.

- on se place dans l'état standard afin de fixer la pression $P = P^\circ = 1\text{ bar}$ (pour pouvoir utiliser les tables thermodynamiques).

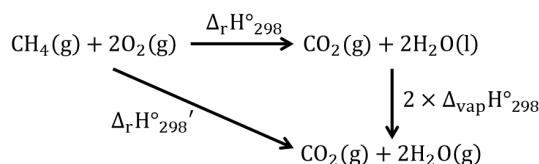
- ainsi le calcul de Q_p nécessite de connaître l'enthalpie standard de réaction Δ_rH° qui peut être calculée à partir de valeurs tabulées, à partir des enthalpies standard de formation Δ_fH° et application de la loi de Hess (cf. O16), ou à partir d'enthalpies standard de réaction mesurées expérimentalement.

Exemple d'application : Chaleur de réaction à volume constant et application à la détermination des pouvoirs calorifiques supérieur (*PCS*) et inférieur (*PCI*) (le pouvoir calorifique d'un combustible correspond à la chaleur dégagée lors de sa combustion par unité de masse de combustible. La combustion pourra se faire à volume constant (dans une bombe calorimétrique) ou à pression constante (combustion à la pression atmosphérique) et dans des conditions où l'eau se formera soit à l'état gazeux (pouvoir calorifique inférieur, l'eau formée emporte sa chaleur de vaporisation), soit à l'état liquide (pouvoir calorifique supérieur)).

Pour la combustion du méthane gazeux par exemple à 298 K : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r\bar{H}^\circ_{298} = -890,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow PCS = \frac{\Delta_r\bar{H}^\circ_{298}}{M(\text{CH}_4)} = -55,64 \text{ kJ.g}^{-1}$$

Si l'eau est formée à l'état gazeux, il faut considérer la séquence suivante :



$$\text{Ainsi, } \Delta_r\bar{H}^\circ_{298}' = \Delta_r\bar{H}^\circ_{298} + 2 \times \Delta_{\text{vap}}\bar{H}^\circ_{298}$$

$$\text{Sachant que } \Delta_{\text{vap}}\bar{H}^\circ_{298} = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ on obtient alors : } \Delta_r\bar{H}^\circ_{298}' = -802,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le dégagement de chaleur sera moindre d'où un pouvoir calorifique inférieur.

Il est primordial de préciser l'état physique des réactifs et des produits intervenant dans une réaction chimique et de repérer les températures de changement d'état physique des réactifs et des produits dans l'intervalle de température considéré.

b. Détermination expérimentale directe par mesures calorimétriques (c'est-à-dire par mesures de quantités de chaleur).

Vous utiliserez cette technique de mesure au cours du TP1.

Un calorimètre est un récipient dont les parois de verre argentées sont doubles, et le vide a été fait entre les deux parois, car le vide empêche la conduction de la chaleur, les pertes à travers la paroi sont alors très faibles. Un bouchon de liège (mauvais conducteur également) limite les pertes thermiques par le haut du calorimètre (Figure RM7-1).

L'intérêt de ce dispositif est de réduire autant que possible les échanges thermiques entre le système placé dans le vase intérieur et le milieu extérieur : on considère alors la transformation comme adiabatique : $Q = 0$.

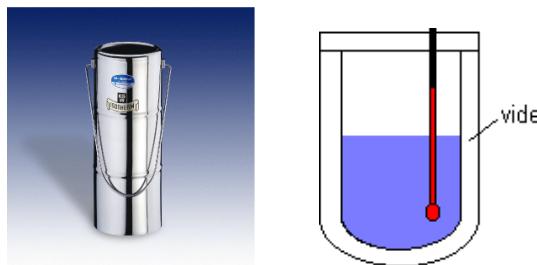


Figure RM7-1 : Vue d'un calorimètre et sa schématisation

3. Méthodologie de calcul d'une « température adiabatique de flamme »

La température adiabatique de flamme est définie comme la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique monobare (même si aucune flamme n'est produite par la réaction !)

Pour calculer la température finale d'un système soumis à une réaction chimique dans des conditions monobares adiabatiques (calorimètre ou réaction tellement rapide qu'on néglige les échanges thermiques avec l'extérieur au cours de la réaction), il faut :

1. Écrire l'équation bilan de la réaction.
2. Dresser un tableau d'avancement pour connaître les quantités de matière de TOUTES les espèces présentes à l'état initial et à l'état final (y compris les gaz inertes qui n'interviennent pas dans l'équation bilan).
3. Établir un cycle permettant de décomposer :
 - la réaction chimique à température constante (T_i) : $\Delta H = Q_p = \xi_{max} \times \Delta_r H(T, P)$
 - la modification de température des PRODUITS de la réaction (de T_i à T_f), y compris les gaz inertes et/ou les réactifs en excès :

$$\Delta H_{modification\ de\ température} = \int_{T_{initial}}^{T_{finale}} \sum_i \text{produits\ de\ la\ réaction} n_i \times \bar{C}_{p,i} \times dT \quad (\text{cas de capacités thermiques molaires, à adapter selon l'énoncé})$$

4. Exploiter le caractère « fonction d'état » de l'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta H_{réaction\ chimique} + \Delta H_{modification\ de\ température} = 0$$

5. Isoler T_f dans l'expression littérale.
6. Effectuer l'application numérique en prêtant attention à la cohérence des unités ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à convertir en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour utiliser des $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les capacités thermiques molaires).

Exercice d'application : On réalise la combustion d'une mole de méthane dans 20 moles d'air (supposé composé à 80 % de diazote et à 20 % de dioxygène) dans un calorimètre adiabatique. Les réactifs sont initialement à la pression de 1,0 bar et à la température de 25°C. Réactifs et produits sont considérés à l'état gazeux. Calculer la température finale du système.

Données à 25°C : $PCI(CH_4(g)) = -802,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (voir exemple précédent pour la définition du PCI)

Capacités calorifiques molaires standard en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
30	30	30	45	30

Réponse : $T_{finale} = 1,3 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$

Remarque : on parle de **température adiabatique d'explosion** lorsque l'on calcule la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isochore (même si elle ne donne lieu à aucune explosion !). Le raisonnement sera identique en utilisant la variation d'énergie interne pour calculer la chaleur de réaction et la chaleur échangée lors de la variation de température.

B. Application du 2nd principe de la thermodynamique

1. Interprétation qualitative de l'entropie

L'entropie est associée au désordre moléculaire (cf. O13).

Soit le changement d'état : $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r S^\circ = 22,0 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

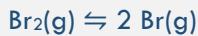
À l'état solide, les molécules d'eau vibrent autour d'une position moyenne fixe parfaitement définie dans le cristal, alors qu'à l'état liquide, les molécules d'eau sont animées d'un mouvement désordonné et incessant : le désordre est donc bien plus grand à l'état liquide qu'à l'état solide.

On peut donc considérer que pour tout composé chimique :

$$S_{\text{gaz}} >> S_{\text{liquide}} >> S_{\text{solide}}$$

Ce qui permettra de justifier qualitativement les variations d'entropie associées à une réaction chimique (qui peuvent être positives ou négatives).

Exercice d'application : Sans utiliser les tables thermodynamiques, quel signe peut-on prévoir pour l'entropie de réaction $\Delta_r S$ dans les cas suivants ?



2. Un critère d'évolution

Exemple : Considérons la préparation d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1 mol.L⁻¹.

La pression de son laboratoire est $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et la température $T_{\text{laboratoire}} = 25^\circ\text{C}$.

On supposera que les conditions standard sur les concentrations des espèces solubles en solution sont remplies ($C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Cette notion sera abordée en deuxième année.

Données à 298 K :

	HCl	H_2O	H_3O^+	Cl^-
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en kJ.mol ⁻¹	-40,020	-285,83	-343,93	-40,023
$S^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	13,17	69,95	13,95	13,17

L'équation de la réaction de dissolution d'une mole d'acide chlorhydrique HCl dans un litre de solution aqueuse est la suivante car HCl est un acide fort, totalement dissocié dans l'eau : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_\sigma + \Delta S_{\sigma 1}$$

$$\Delta S_\sigma = \xi_{max} \times \Delta_r S^\circ(298K) = -56,00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\sigma 1} = \frac{-Q_\sigma}{T_{extérieur}} = \frac{-\Delta H_\sigma}{T_{extérieur}} = \frac{-\xi_{max} \times \Delta_r H^\circ(298K)}{T_{laboratoire}} = 194,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ainsi, $\Delta S_{univers} = \Delta S_\sigma + \Delta S_{\sigma 1} = 138,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

La réaction de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau est donc possible et irréversible.

Pour gagner en rapidité dans les calculs, on introduit le potentiel thermodynamique G , qui ne dépend que du système σ (cf. O17). Le signe de ΔG_σ permet directement de conclure quant au caractère possible ou non de la réaction chimique.

Attention : l'utilisation de G comme potentiel chimique n'est cependant possible que dans le cas d'une transformation réalisée en conditions monotherme et monobare pour un système soumis uniquement au travail des forces de pression.

C. Quantification des effets de la température sur les grandeurs de réaction

1. Enthalpie et énergie interne standard de réaction

$\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ dépendent de la température (cf. O16). En se basant sur les propriétés de fonction d'état de l'énergie interne U et de l'enthalpie H , il est possible de calculer $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ à toute température à partir de leur connaissance à une autre température.

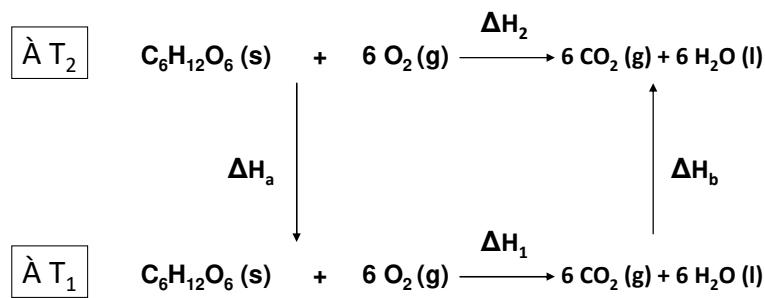
Considérons à nouveau la réaction de combustion du glucose en se plaçant dans les conditions standard ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$) et en introduisant les réactifs en quantités stoechiométriques pour simplifier.



Etat initial	n_0	$6 n_0$	0	0
Etat intermédiaire	$n_0 - \xi$	$6 n_0 - 6 \xi$	6ξ	6ξ
Etat final	0	0	$6 n_0$	$6 n_0$

D'où, $\xi_{max} = n_0$

L'enthalpie H étant une fonction d'état, sa variation entre un état initial et un état final ne dépend pas du chemin suivi. Si on connaît la variation d'enthalpie associée à cette réaction $\Delta H^\circ_{T_1}$ à une température T_1 donnée, on pourra donc calculer $\Delta H^\circ_{T_2}$ à une température T_2 différente de T_1 en imaginant le chemin suivant :



De ce schéma, on déduit facilement que : $\Delta H_2 = \Delta H_a + \Delta H_1 + \Delta H_b$

Or, ΔH_a représente la chaleur reçue par les réactifs pour passer de la température T_2 à la température T_1 , et ΔH_b représente la chaleur reçue par les produits pour passer de la température T_1 à la température T_2 , à pression constante, soit :

$$\Delta H_a = [n_0 \times \bar{C}_P^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \times n_0 \times \bar{C}_P^\circ(\text{O}_2)] \times [T_1 - T_2]$$

et :

$$\Delta H_b = [6 \times n_0 \times \bar{C}_P^{\circ}(CO_2) + 6 \times n_0 \times \bar{C}_P^{\circ}(H_2O)] \times [T_2 - T_1]$$

avec $\bar{C}_P^{\circ}(i)$ capacités calorifiques molaires standard, supposées ici indépendantes de la température.

De même : $\Delta H_1 = n_0 \times \Delta_r H^\circ_1$ et $\Delta H_2 = n_0 \times \Delta_r H^\circ_2$

Ainsi, après simplification par n_0 , il vient :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_2 &= \Delta_r H^\circ_1 + [6 \times n_0 \times \bar{C}_P^{\circ}(CO_2) + 6 \times n_0 \times \bar{C}_P^{\circ}(H_2O) - \bar{C}_P^{\circ}(C_6H_{12}O_6) - 6 \times \bar{C}_P^{\circ}(O_2)] \\ &\quad \times [T_2 - T_1] \end{aligned}$$

En généralisant à une réaction chimique quelconque, pour laquelle aucun changement d'état physique ou allotropique des réactifs et des produits n'intervient dans le domaine de température $[T_1 - T_2]$, on obtient la loi, dite de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left[\sum_{\text{produits}} v'_i \times \bar{C}_P^{\circ}(i) - \sum_{\text{réactifs}} v_i \times \bar{C}_P^{\circ}(i) \right] \times dT$$

v_i représentant les coefficients stoechiométriques et $\bar{C}_P^{\circ}(i)$ les capacités calorifiques molaires standard des réactifs (respectivement v'_i et $\bar{C}_P^{\circ}(i)$ pour les produits).

Remarque 1 : si l'intervalle de température $[T_1 - T_2]$ est restreint et qu'aucun changement d'état n'a lieu, on peut négliger l'influence de T sur $\Delta_r \bar{H}^\circ$, donc $\Delta_r \bar{H}^\circ_{T_2} \cong \Delta_r \bar{H}^\circ_{T_1}$. C'est ce qu'on nomme l'approximation d'Ellingham.

Remarque 2 : si des réactifs et/ou des produits sont à l'état solide ou liquide, on utilise la capacité thermique molaire \bar{C} , qui ne dépend alors pas de la façon dont est réalisée la réaction (à pression ou à volume constant).

Remarque 3 : on a établi ici la loi de Kirchhoff dans l'état standard afin de pouvoir utiliser les tables de données thermodynamiques pour accéder à la valeur de $\Delta_r H^\circ_{T_1}$. La démarche est tout à fait transposable à une pression différente de P° si on connaît $\Delta_r H_{T_1}$ et les valeurs des capacités thermiques à la pression considérée.

De la même façon, on peut établir la loi permettant de calculer $\Delta_r U^\circ_{T_2}$ connaissant $\Delta_r U^\circ_{T_1}$:

$$\Delta_r U^\circ_{T_2} = \Delta_r U^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left[\sum_{\text{produits}} v'_i \times \bar{C}_V^{\circ}(i) - \sum_{\text{réactifs}} v_i \times \bar{C}_V^{\circ}(i) \right] \times dT$$

les \bar{C}_V° remplaçant alors les \bar{C}_P° pour les réactifs et les produits à l'état gazeux.

2. Entropie standard de réaction

Pour une réaction chimique, on sait que : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dH}{T}$ si la réaction a lieu en conditions monobares. En appliquant cette relation et en l'intégrant pour calculer la variation d'entropie au cours de chacune des 4 étapes du cycle, on en déduit que :

$$\Delta_r S^\circ_{T_2} = \Delta_r S^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\sum_{\text{produits}} v'_i \times \bar{C}_P^{\circ}(i) - \sum_{\text{réactifs}} v_i \times \bar{C}_P^{\circ}(i)}{T} \right] \times dT$$

Si les capacités calorifiques ne dépendent pas de T , alors :

$$\Delta_r S^\circ_{T_2} = \Delta_r S^\circ_{T_1} + \left[\sum_{\text{produits}} v'_i \times \bar{C}_P^{\circ}(i) - \sum_{\text{réactifs}} v_i \times \bar{C}_P^{\circ}(i) \right] \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Comme pour Δ_rH° , si l'intervalle de température $[T_1 - T_2]$ est restreint et qu'aucun changement d'état n'a lieu, on peut négliger l'influence de T sur Δ_rS° , donc $\Delta_rS^\circ_{T_2} \cong \Delta_rS^\circ_{T_1}$. C'est à nouveau l'approximation d'Ellingham.

Remarque : attention à l'intégration de cette loi plus délicate dans le cas où les capacités calorifiques molaires varient en fonction de la température.

Enjeux

- E1 Transformer l'énergie
- E2 Mix énergétique
- E3 Fonctionnement des machines thermiques
- E4 Stocker l'énergie
- E5 La chaleur fatale ou chaleur de récupération (*waste heat* en anglais)

E1. Transformer l'énergie

A. Notion de pertes énergétiques

1. Notion de rendement

Le premier principe de la thermodynamique nous indique que l'énergie ne se crée pas : elle se transforme à partir d'un stock d'énergie primaire pour permettre une utilisation finale sous la forme de transferts de travail et de chaleur (cf. O1 et RM1). Elle subit cependant plusieurs types de transformations (chaleur en travail, travail en chaleur, énergie cinétique en énergie potentielle, énergie potentielle en énergie cinétique, travail mécanique en électricité... (Figure E1-1)) qui s'accompagnent de pertes rendant inutilisable par le consommateur final une partie de l'énergie primaire initiale extraite : on parle de **rendement de conversion**. Elle est également transportée depuis son lieu naturel d'extraction, ses lieux de transformation et de stockage jusqu'à l'utilisateur final. Chaque étape de transport s'accompagne également de pertes : on parle de **rendement de transport**. Ces rendements se cumulent : $E_{finale} = E_{ primaire } \times \text{rendement de conversion} \times \text{rendement de transport}$.

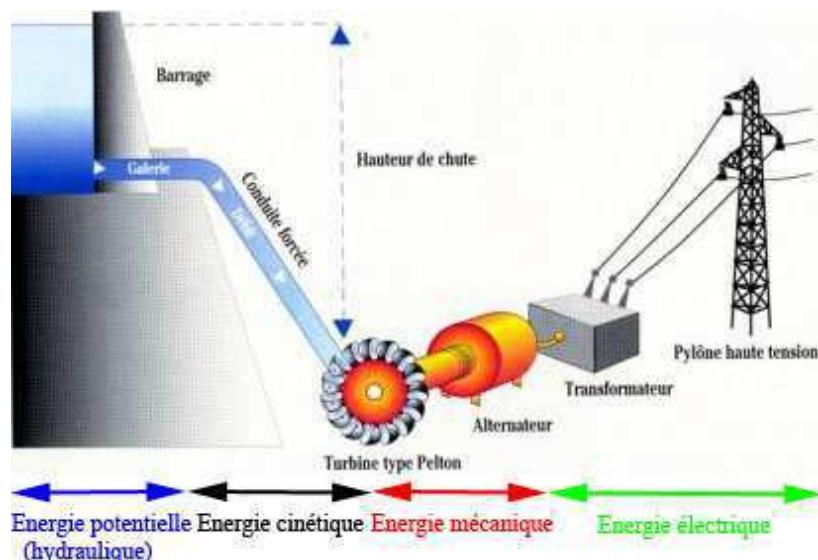


Figure E1-1 : Captage de la force motrice de l'eau pour produire de l'électricité. L'eau accumulée dans les barrages ou dérivée par les prises d'eau, constitue une énergie potentielle disponible pour entraîner la turbine d'une génératrice. L'énergie hydraulique se transforme alors en énergie cinétique puis en énergie mécanique. Cette turbine accouplée mécaniquement à un alternateur l'entraîne en rotation afin de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Pour des installations d'une certaine puissance, il faut éléver la tension par un transformateur.

2. Extraction d'énergie primaire vs. consommation finale

L'extraction d'énergie primaire mondiale en 2017 se répartit comme présenté sur la Figure E1-2. Elle représente 13972 Mtep, soit $5,85 \cdot 10^{20}$ J. Elle a été multipliée par un facteur 2,3 depuis 1973 et continue d'augmenter.

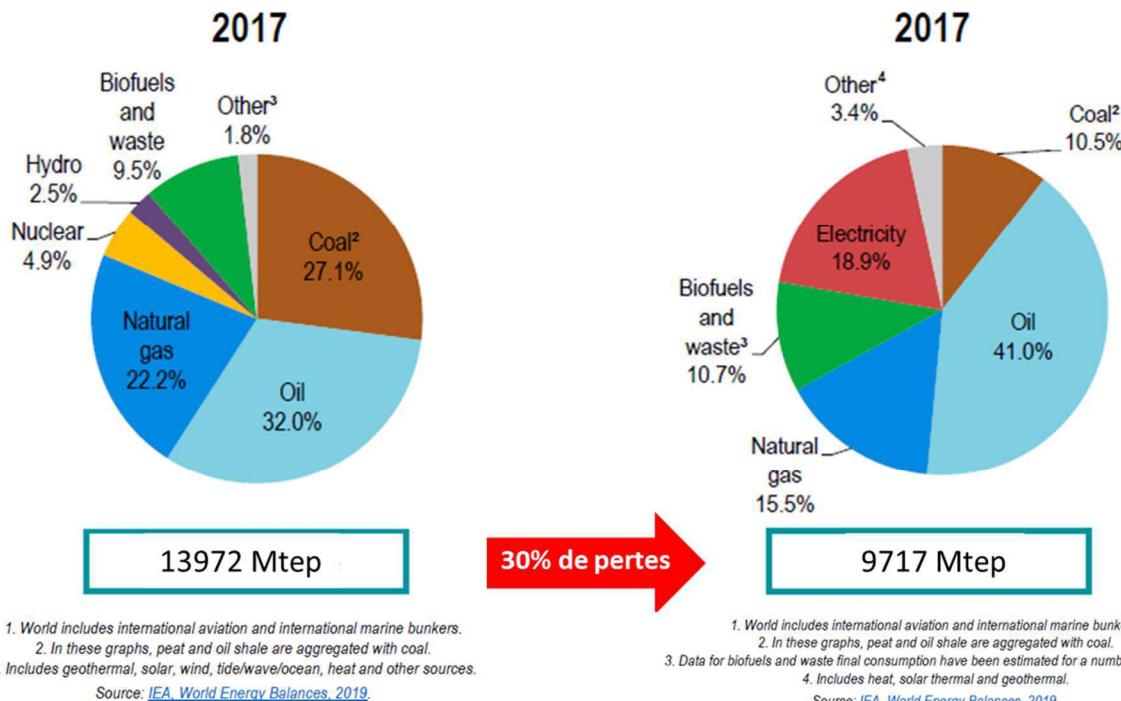


Figure E1-2 : Energie primaire mondiale extraite, à droite, et énergie consommée (monde), à gauche, en 2017 (source : Key Word Energy Statistics, International Energy Agency, 2019)

En évaluant l'énergie totale consommée au niveau mondial, on constate qu'elle ne représente que 70% de l'énergie primaire extraite : le cumul des rendements de conversion, de production et de transport conduit à 30% de pertes énergétiques.

3. Cas de l'électricité

L'électricité a compté pour 18,5% de la consommation finale d'énergie dans le monde en 2015 (18,9% en 2017, cf. Figure E1-2). Le mix de la production électrique mondiale reste encore largement dominé par le charbon (39,3% de la production mondiale en 2015), très émetteur de gaz à effet de serre (Figure E1-3). Les énergies décarbonées restent pour l'heure minoritaires dans ce mix (33,7% de la production mondiale). L'hydroélectricité a en particulier produit 3 978 TWh dans le monde en 2015 (16% du mix), soit davantage que les productions nucléaire (2 571 TWh), éolienne (838 TWh) et photovoltaïque (247 TWh) réunies.

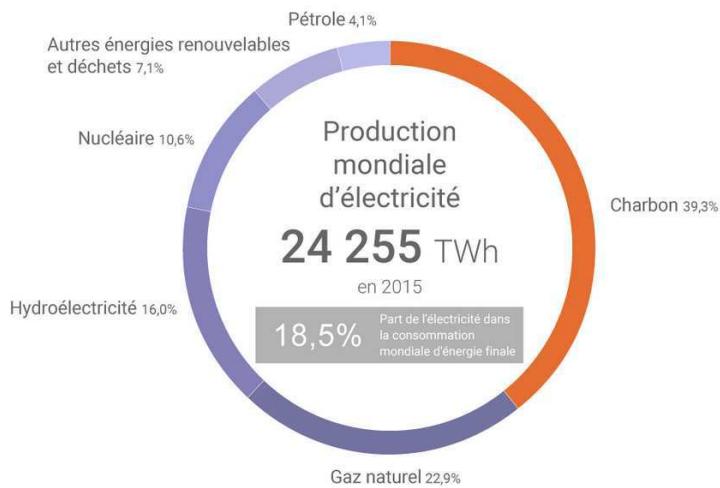


Figure E1-3 : Sources primaires utilisées pour la production mondiale d'électricité en 2015 (source : <https://www.connaissancedesenergies.org/les-chiffres-cles-de-lenergie-dans-le-monde-170926>)

Exercice : en convertissant les TWh de production d'électricité mondiale, représentant environ 18% de l'énergie totale consommée, retrouver le chiffre de cette dernière en Mtep.

En France, pour l'électricité, 1 kWh en énergie finale (utilisée au compteur) équivaut à 2,6 kWh en énergie primaire. Ce taux de conversion, normalisé, a été calculé en prenant en compte le rendement moyen de production d'électricité dans les centrales de France, qui est de 43,5% ainsi que les pertes lors de la distribution qui sont de 5%. On a donc un rendement de production d'électricité de 38,5%, d'où le coefficient 2,6.

B. Qualité de l'énergie

Le second principe de la Thermodynamique nous indique que la conversion de l'énergie dégrade sa qualité, ce qui diminue la quantité d'énergie utilisable (cf. O12 et O13), notamment du fait de l'existence d'irréversibilités dans les transformations (cf. O14).

L'expérience montre que toute évolution spontanée d'un système tend à lui conférer des états de plus en plus désordonnés (ce qui se quantifie par une augmentation de l'entropie de l'univers (cf. O13)). La chaleur est un transfert d'énergie entraînant des mouvements désordonnés des atomes ou molécules constituant le système (liés à l'agitation thermique des particules), alors que le **travail, qualifié d'énergie noble**, correspond à un transfert d'énergie entraînant un mouvement cohérent des particules (Figure E1-4). Le travail a donc tendance à se transformer en **chaleur, qui apparaît comme une forme dégradée de l'énergie**.

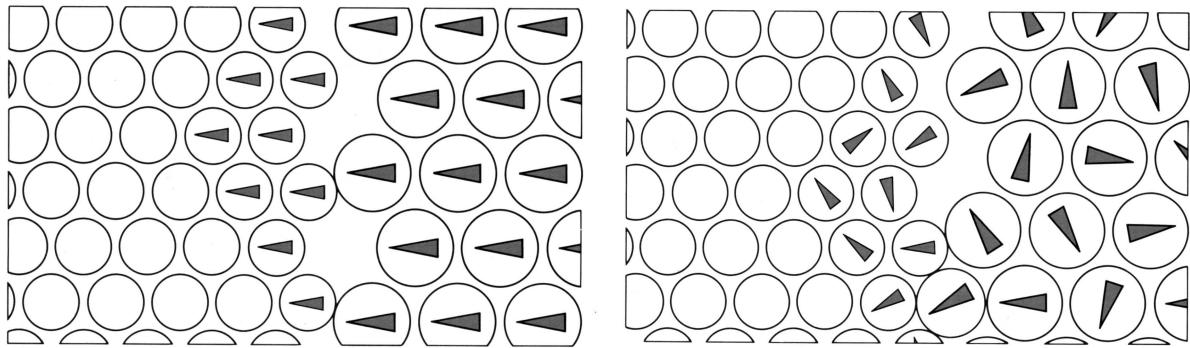


Figure E1-4 : Schématisation du mouvement des particules associé à un transfert d'énergie sous forme de travail à gauche (mouvement cohérent) et sous forme de chaleur à droite (mouvement incohérent).

Les pertes identifiées tout au long d'une chaîne énergétique (cf. RM1) correspondent ainsi à de la chaleur perdue par le système au cours de sa transformation, qu'il est impossible de reconvertis intégralement en énergie noble ; les enjeux de récupération de cette chaleur fatale sont donc de premier ordre (cf. E5).

E2. Mix énergétique

A. Définition

Le *mix énergétique*, ou *bouquet énergétique*, représente la répartition des différentes sources d'énergies primaires consommées dans une zone géographique donnée.

Le mix énergétique inclut donc les différentes formes d'énergie primaire détaillées dans E1, énergie nucléaire, chimique, thermique et mécanique mais est souvent présenté avec cette répartition :

- énergies fossiles,
- énergies renouvelables,
- énergie nucléaire.

Au niveau mondial, le mix énergétique est dominé à plus de 80 % par les énergies fossiles.

La composition du bouquet énergétique est différente pour chaque région, pays ou entreprise. Elle varie en fonction de la disponibilité des ressources, des besoins énergétiques à couvrir et des choix politiques des différents dirigeants. Le mix énergétique est un premier pas dans la transition énergétique. Il permet de ne pas faire reposer la production d'énergie sur un seul type d'énergie primaire.

Une diversification des sources d'énergie permet de réduire la dépendance à certains types d'énergies. Cela peut également permettre d'abandonner progressivement les énergies les plus polluantes.

La part des énergies primaires dans la consommation mondiale, d'un pays, d'une collectivité, d'une industrie est généralement exprimée en pourcentages. Toutes les sources d'énergies primaires sont comptabilisées, notamment celles consommées pour les transports, le chauffage des bâtiments, etc. Le mix énergétique ne doit pas être confondu avec la consommation finale d'énergie (cf. O1) qui définit la consommation effective d'énergie, ni avec le mix électrique, qui ne prend en compte que les sources d'énergie contribuant à la production d'électricité ; or l'électricité ne représente que 18,5 % de la consommation finale d'énergie au niveau mondial.

B. Enjeux actuels

La prise de conscience mondiale des enjeux environnementaux et sociétaux, l'évolution des modes de production et de consommation et le développement de nouvelles technologies, sont un véritable défi pour le secteur de l'énergie, une révolution qui remet en cause le fonctionnement du système énergétique actuel et implique une approche différente dans la façon dont nous devons penser celui de 2050, en matière de choix et de complémentarité des énergies.

Les défis posés par le changement climatique supposent un changement significatif de nos modes de production, de distribution et de consommation.

En France, la Loi de Transition Énergétique pour la Croissance Verte (LTECV), publiée au Journal Officiel du 18 août 2015, fixe un certain nombre d'objectifs ambitieux qui visent à faire évoluer le mix énergétique national, en réduisant fortement les consommations tout en augmentant la part des énergies renouvelables et de récupération (EnR&R). Il est donc attendu une réduction

conséquente des usages finaux (de l'ordre de 20 % en 2030 et de 50 % en 2050) et une augmentation significative de la part des EnR&R dans le mix énergétique national (32 % en 2030 dont 40 % dans le mix électrique et 10 % dans le réseau gaz). Cette inscription de la transition énergétique comme enjeu politique majeur s'accompagne en parallèle du renforcement des territoires comme cadre privilégié des politiques publiques. Les collectivités locales sont au cœur de ce processus de développement et de transformation à travers leurs décisions de planification, d'aménagement, d'urbanisme, de transport, d'investissement et d'accompagnement des acteurs du territoire. Les objectifs nationaux d'optimisation du mix énergétique ne pourront être obtenus sans une forte mobilisation des collectivités territoriales, qui doivent agir sur les trois grandes composantes suivantes :

- La réduction des besoins énergétiques finaux ;
- La mobilisation des gisements d'énergies renouvelables et de récupération ;
- La coordination des infrastructures de transport et de distribution d'énergie.

L'évolution du mix énergétique va donc passer par une mutation dans les choix pris pour l'aménagement du territoire et de l'urbanisme local. Le succès de cette transition dépend notamment de la capacité de l'ensemble des acteurs à mieux penser l'aménagement et la planification du territoire pour réduire les besoins en énergie et encourager l'évolution des réseaux vers un recours optimisé aux énergies renouvelables disponibles sur le territoire, ou à proximité.

C. Le mix énergétique français et comparaisons en Europe

Le mix énergétique d'un pays dépend d'un nombre important de facteurs, qui évoluent au cours du temps : disponibilité des ressources primaires, situation géopolitique, tissu industriel, choix politiques...

Ainsi, entre les années 1970 et la fin du XX^e siècle, la consommation d'énergie en France a profondément évolué. Le choc pétrolier de 1973 a conduit la France à une transition énergétique majeure l'incitant à se tourner vers le nucléaire, puisque le pays ne pouvait profiter de ressources en pétrole ou en gaz facilement exploitables dans son sous-sol.

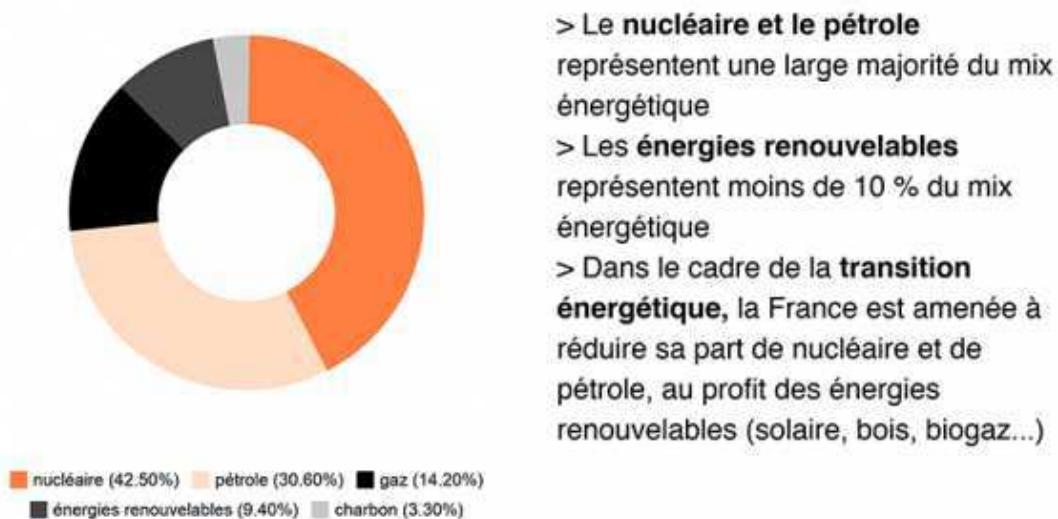
Entre 1970 et 2012, la part du pétrole dans le bouquet énergétique français est ainsi passée de 64 % à 31 %, tandis que la part du charbon a chuté dans le même temps de 21 % à 4 %. De son côté, le nucléaire, qui ne pesait que 1,5 % dans le mix énergétique total en 1970, représentait finalement 41 % des choix énergétiques quarante ans plus tard. À l'inverse, depuis cette époque, la part des énergies renouvelables n'a cessé de progresser, en passant de 6,7 % en 1970 à 9,4 % en 2015.

A l'heure actuelle (Figure E2-1), le mix énergétique français se compose de 42,5 % de nucléaire, 30,6 % de pétrole, 14,2 % de gaz, 3,3 % de charbon et 9,4 % d'énergies renouvelables et de déchets. Parmi les énergies renouvelables, le bois énergie figure en tête des sources d'énergies consommées sur le territoire et représente 3,8 % du mix énergétique total. L'électricité d'origine hydraulique représente 2 % du mix global, l'éolien 0,7 % et le solaire 0,3 %.

La Figure E2-1 illustre également l'impact des politiques publiques sur le mix énergétique local, pour des pays relativement comparables d'un point de vue social et économique.

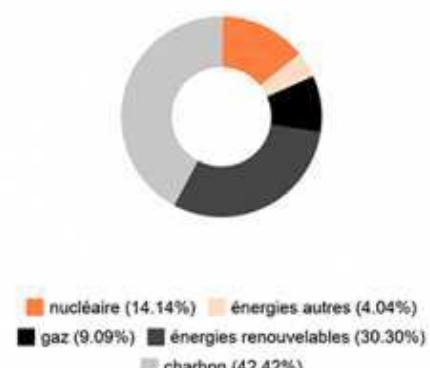
En 2011, peu après la catastrophe de Fukushima, l'Allemagne décide l'arrêt de ses réacteurs, au plus tard en 2022. Aujourd'hui, 35 % de l'électricité provient de centrales à charbon, ce qui a profondément modifié le mix énergétique dans ce pays. La situation de la Belgique illustre une troisième situation classique en Europe, avec une très forte dépendance aux hydrocarbures (environ les trois quarts des énergies primaires). En détails, le mix énergétique belge se compose de 46 % de produits pétroliers, 27 % de gaz naturels, 13 % de nucléaire et 14 % d'énergies renouvelables et de déchets.

Mix énergétique en France en 2015

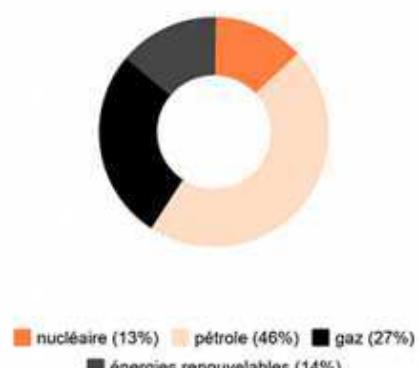


En parallèle, toujours en 2015 :

Mix énergétique en Allemagne



Mix énergétique en Belgique



Sources :
<http://www.planete-energies.com/frmedias/dcryptages/qu-est-ce-que-le-mix-energetique>
<http://www.winaction.org/posts/45174-german-cabinet-puts-brakes-on-clean-energy-transition#WyvEHWQz27M>
<http://www.fluxys.com/belgium/fr-BE/About%20natural%20gas/StrategicAsset/StrategicAsset>

Figure E2-1 : Représentation des énergies primaires en 2015 dans le mix énergétique français, et comparaison avec d'autres pays européens.

D. Conclusion

Face à ce bilan quel avenir peut-on dresser pour le *mix énergétique français* ?

La France, comme de nombreux pays à travers le monde, est engagée dans un processus de transition énergétique qui devrait entraîner une profonde modification de son mix énergétique.

Les énergies renouvelables sont destinées à prendre une place beaucoup plus importante à l'avenir. La France ambitionne en effet de porter à 32 % la part des énergies renouvelables dans sa consommation énergétique globale d'ici 2030.

Avant cette échéance, la France s'est fixée un objectif volontariste, qui est la production d'énergies renouvelables à hauteur de 23 % de sa consommation finale brute d'énergie d'ici 2020. En pratique, cela devrait se traduire par 33 % pour la production de chaleur, 27 % pour la production d'électricité et 10,5 % pour les transports. Il en est de même pour la part d'énergies fossiles, dont la consommation doit diminuer de 30 % à l'horizon 2030.

E3. Fonctionnement des machines thermiques

Les différents types de machines thermiques et leur étude d'un point de vue thermodynamique ont été présentés dans la fiche RM6. On sépare généralement celles-ci entre deux catégories principales : les machines motrices, qui fournissent du travail à partir de chaleur, et les machines réceptrices, qui consomment de l'énergie mécanique pour permettre un transfert de chaleur. D'un point de vue technologique, de nombreuses solutions ont été imaginées et optimisées depuis le XIXème siècle, et de nouvelles sont encore développées aujourd'hui. L'objectif de cette partie est d'illustrer le fonctionnement d'une machine motrice, le moteur thermique à quatre temps, et d'une machine réceptrice, de type réfrigérateur ou climatiseur, en présentant les principaux organes les constituants et les cycles thermodynamiques associés.

A. Moteur thermique à quatre temps

Le moteur thermique à quatre temps est un *moteur alternatif à combustion interne*, contrairement à la plupart des machines à vapeur, pour lesquelles la combustion se déroule à l'extérieur du dispositif. C'est actuellement le dispositif pratique le plus utilisé pour le transport, terrestre et maritime. Il repose sur le mouvement linéaire d'un piston dans un cylindre (Figure E3-1).

1. Description générale

La transformation de ce mouvement en rotation continue est assuré par un système « bielle-manivelle » (dans un moteur, la manivelle est appelée vilebrequin).

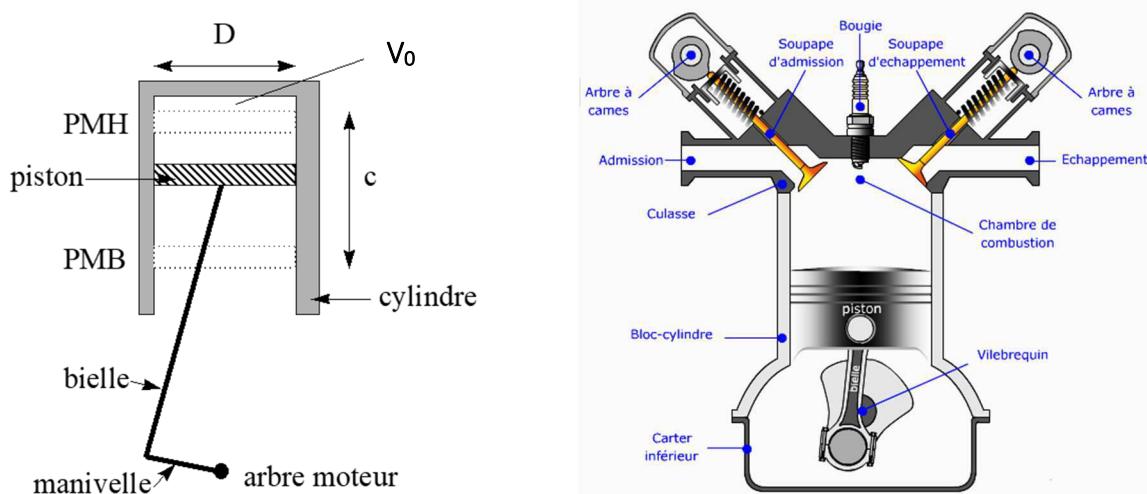


Figure E3-1 : Principaux éléments dans un moteur thermique alternatif et paramètres géométriques

Les principales caractéristiques géométriques d'un moteur thermique alternatif sont les suivantes :

- Point Mort Bas (PMB) : position la plus basse du piston dans le cylindre, et donc volume de gaz le plus important.
- Point Mort Haut (PMH) : position la plus haute du piston dans le cylindre.

- Volume mort (V_0) : au point mort haut, le volume de gaz n'est pas nul et correspond à V_0 .
- La course du piston (c) : c'est la distance parcourue par le piston entre le PMB et le PMH.
- L'alésage (D) est le diamètre intérieur du cylindre.
- On appelle la cylindrée (V_c), c'est le volume total de gaz contenu dans le cylindre lorsque le piston est au PMB.

2. Fonctionnement en quatre temps

On parle de moteur thermique à quatre temps car le fonctionnement peut être divisé en quatre phases principales (*figure E3-2*) : 1 - **admission** (ou aspiration) ; 2- **compression** ; 3 – **combustion + détente** ; 4 – **échappement** (ou refoulement)

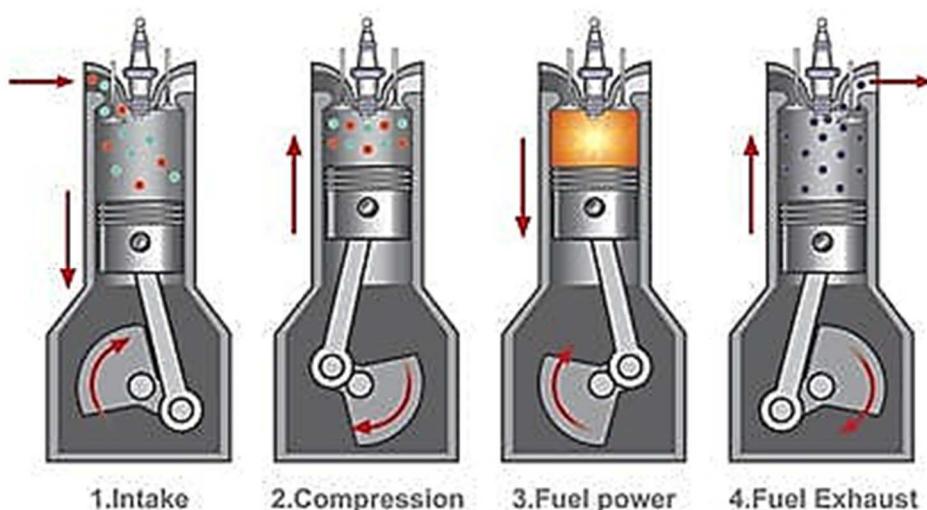


Figure E3-2 : Présentation des quatre phases de fonctionnement d'un moteur thermique alternatif de type « moteur à allumage commandé (essence) »

Dans le cas d'un moteur « essence », c'est-à-dire un *moteur à allumage commandé*, les quatre temps se déroulent de la manière suivante :

1^{er} temps : ADMISSION

Au départ, le piston est au PMH, la soupape d'admission est ouverte, la soupe d'échappement est fermée. Le piston descend en aspirant un mélange air + combustible. La phase d'admission se termine lorsque le piston arrive au PMB. C'est la phase de remplissage du cylindre.

2^{ème} temps : COMPRESSION

Au départ, le piston est au PMB, les deux soupapes sont fermées. Le cylindre devient une enceinte hermétique. Le piston remonte depuis le PMB jusqu'au PMH. La diminution du volume entraîne une augmentation de la pression du mélange gazeux.

3^{ème} temps : COMBUSTION + DETENTE

Le piston est au PMH, les deux soupapes sont toujours fermées. Dans le cas d'un moteur à allumage commandé, la combustion est initiée par un arc électrique créé par une bougie d'allumage. La combustion du mélange air + carburant provoque une élévation de température très importante et

donc une élévation de pression. Les gaz de combustion repoussent le piston vers le bas et ce qui entraîne le vilebrequin en rotation. C'est la phase de détente, qui est la partie motrice du cycle.

4^{ème} temps : ECHAPPEMENT

Au départ, le piston est au PMB. La soupape d'admission est fermée et la soupape d'échappement est ouverte. Le piston remonte vers le PMH en refoulant les gaz brûlés dans les tubulures d'échappement.

À la fin du quatrième temps, le piston et les soupapes sont revenus à leur position initiale. Le fonctionnement du moteur est cyclique.

Il est important de noter que les phases de compression et d'échappement sont réceptrices. L'énergie mécanique provient d'un « *volant d'inertie* », ou « *volant moteur* », qui stocke l'énergie de la phase de détente sous forme d'énergie cinétique.

3. Cycles théorique et réel d'un moteur à allumage commandé

Le principe de fonctionnement du moteur à quatre temps, à allumage commandé, a été imaginé par Beau de Rochas en 1862, développé par Nikolaus Otto en 1867, puis perfectionné par Gottlieb Daimler et Wilhelm Maybach en 1887. Le cycle théorique peut être aisément représenté dans un diagramme de Clapeyron (cf. O8), avec différentes transformations réversibles :

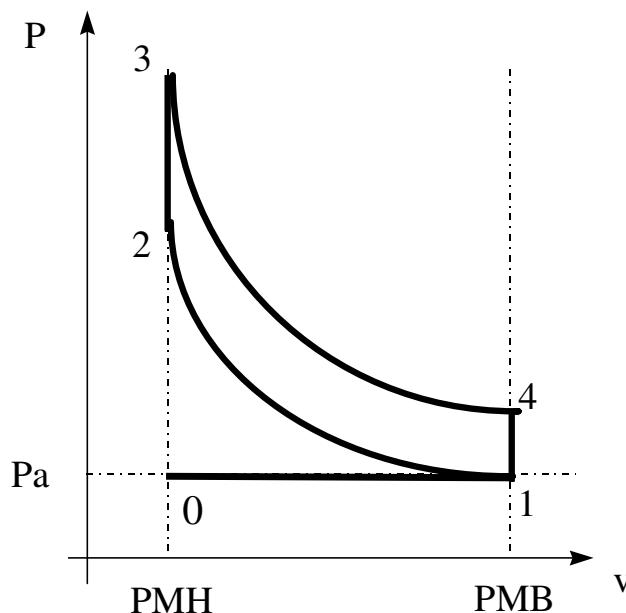


Figure E3-3 : Représentation du cycle thermodynamique théorique pour un moteur thermique à quatre temps – ce cycle est appelé « *cycle de Beau de Rochas* » ou « *cycle de Otto* » selon les ouvrages

On considère ici qu'un nombre constant de moles de gaz parfaits subit les différentes transformations.

On retrouve les quatre temps décrits précédemment :

- 1^{er} temps entre (0) et (1), phase d'admission à pression constante
- 2^{ème} temps entre (1) et (2), avec compression isentropique (adiabatique + réversible)

- 3^{ème} temps entre (2) et (4), avec d'abord une combustion à volume constant entre (2) et (3), puis une détente isentropique entre (3) et (4) (adiabatique + réversible)
- 4^{ème} temps entre (4) et (0), avec un refroidissement à volume constant entre (4) et (1), puis le refoulement des gaz brûlés entre (1) et (0).

Il faut noter que le segment (0-1) n'est pas toujours représenté car, en théorie, les travaux mécaniques associés aux transformations (0 → 1) et (1 → 0) sont strictement opposés (cf. O8).

Le cycle théorique suppose un certains nombres d'hypothèses qui ne sont pas vérifiées dans le fonctionnement réel du moteur, pour des raisons thermodynamiques et mécaniques, notamment :

- Inertie de la masse gazeuse nulle (pas de prise en compte de l'énergie cinétique)
- Phase de combustion instantanée
- Tous les gaz sont des gaz parfaits
- Transformations réversibles
- Pas de transferts thermiques à travers les parois du moteur

Pour ces différentes raisons, le cycle réel mesuré sur un banc moteur s'éloigne sensiblement du cycle théorique présenté précédemment.

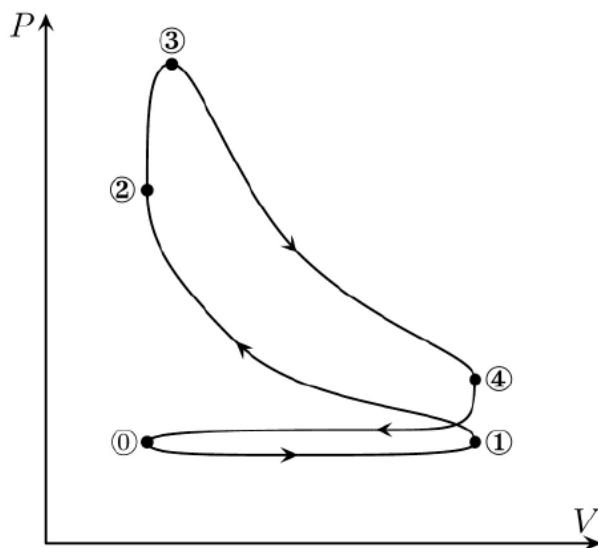


Figure E3-4 : Représentation du cycle thermodynamique réel d'un moteur thermique à quatre temps

En plus des points évoqués précédemment (combustion non instantanée, compression et détente non adiabatiques), il est intéressant de remarquer que les phases d'admission et d'échappement ne se déroulent pas à pression constante et que les travaux associés ne se compensent donc plus. Le sens trigonométrique pour ces deux transformations (cf. O8) indique que le travail total est positif (on parle de travail de transvasement). Cela va entraîner une diminution du rendement du moteur.

4. Cycles théoriques d'un moteur Diesel

Un autre type de moteur thermique est également très répandu, même si son utilisation est de plus en plus remise en cause pour des raisons environnementales et sanitaires : le **moteur Diesel**. Il a été

développé par l'ingénieur allemand Rudolf Diesel de 1893 à 1897. Historiquement, l'avantage de ce moteur est sa capacité à utiliser quasiment n'importe quel type de combustible, initialement de la poudre de charbon, aujourd'hui des huiles végétales par exemple.

Contrairement aux *moteurs à allumage commandé*, le moteur Diesel est un *moteur à allumage par compression*. Cela n'entraîne pas de modifications majeures dans le déroulement des quatre phases de fonctionnement du cycle théorique. Le gaz aspiré dans le cylindre est de l'air, et non plus un mélange air + combustible. Le combustible est injecté au cours du cycle, au niveau du point 2. La combustion est initiée par les conditions thermodynamiques dans le moteur (forte température et haute pression). C'est donc bien la phase de combustion qui représente la principale évolution par rapport au moteur à allumage commandé (moteur essence).

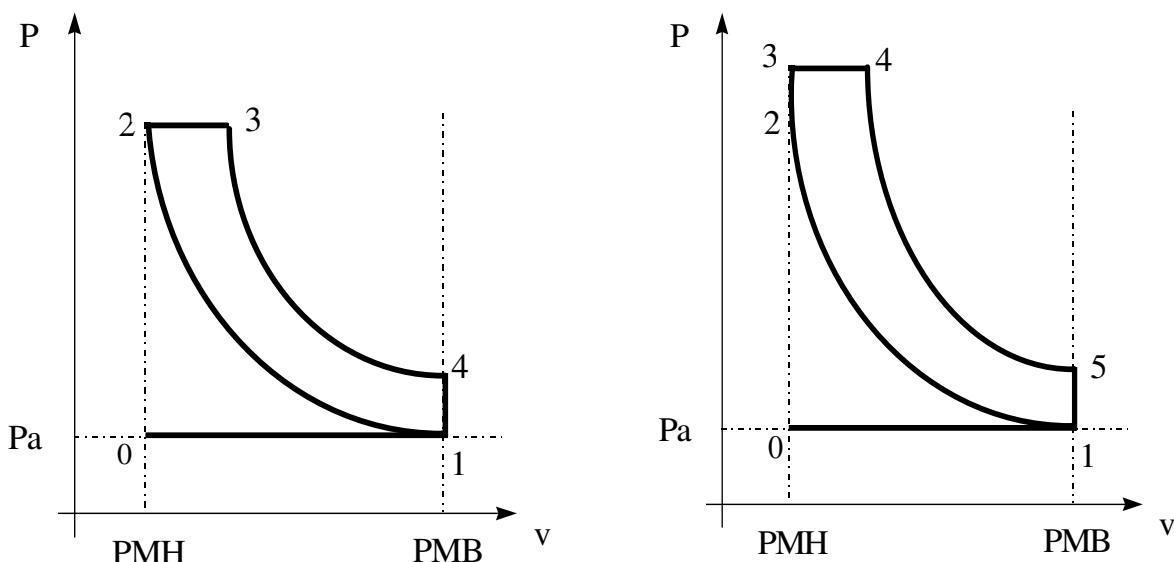


Figure E3-5 : Cycle thermodynamique théorique du moteur Diesel - à gauche : cycle Diesel lent ($< 1000 \text{ r/min}$) – à droite : cycle Diesel mixte ou cycle de Sabathé

Selon le régime moteur, c'est-à-dire sa vitesse de rotation, il est possible de définir deux cycles théoriques différents. Pour les faibles vitesses de rotation ($< 1000 \text{ tr/min}$), la combustion se déroule à pression constante ($2 \rightarrow 3$) et pour les vitesses plus importantes, elle se déroule en deux parties, d'abord à volume constant ($2 \rightarrow 3$), puis à pression constante ($3 \rightarrow 4$).

B. Machine frigorifique

Une machine frigorifique est une machine thermique ditherme dont le rôle est le transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude, avec un apport de travail extérieur. Cette machine est donc réceptrice.

1. Machines frigorifiques et pompes à chaleur

Dans le cas d'un réfrigérateur ou d'un climatiseur, l'objectif est de déplacer une quantité de chaleur de l'intérieur de l'enceinte vers l'extérieur. La source froide est donc à l'intérieur du réfrigérateur ou du logement, et la source chaude à l'extérieur. Dans le cas d'une pompe à chaleur, le fonctionnement est "inverse", l'objectif est d'apporter une quantité de chaleur, de l'extérieur du

bâtiment à une température plus basse, vers l'intérieur du logement pour le chauffer. La source froide est donc à l'extérieur du logement, et la source chaude à l'intérieur. Toutefois, d'un point de vue technologique et thermodynamique, ces deux types de machine frigorifique sont très proches, nous allons donc nous limiter à la description des réfrigérateurs et climatiseurs.

2. Fonctionnement d'une machine frigorifique et choix du fluide

La terminologie « production de froid » est dans les faits abusives car il s'agit en fait d'extraire d'un système à refroidir une quantité de chaleur, par un phénomène endothermique, et de rejeter vers l'extérieur cette quantité de chaleur (premier principe).

Plusieurs techniques existent, par exemple la détente d'un gaz, ou en l'utilisation des phénomènes d'absorption et désorption (machine à absorption, première machine frigorifique brevetée par le français Ferdinand Carré). Une autre voie est d'utiliser le changement de phase d'un corps pur, comme vous l'avez vu dans O7. Ce procédé était déjà utilisé dans la Rome antique pour la conservation des denrées alimentaires, par prélèvements et stockage de glace.

Naturellement, il est beaucoup plus pratique de fonctionner de manière cyclique, en utilisant un fluide frigorigène. En théorie, tous les fluides dont la transition liquide-gaz est inférieure à la température ambiante pourraient servir de fluide frigorigène. Toutefois, d'autres critères doivent être examinés : propriétés thermophysiques (chaleur latente de vaporisation, viscosité, taux de compression), impact environnemental (fluides chlorés et fluorés, destructeurs pour la couche d'ozone, interdits depuis le protocole de Montréal en 1987), sanitaire (ammoniac, dioxyde de soufre), sécurité (propane). Actuellement, le fluide frigorigène le plus utilisé est le R-134a (ou HFC-134a), qui est hydrocarbure halogéné de formule brute $C_2H_2F_4$.

3. Principaux éléments dans une machine frigorifique

Pour fonctionner, une machine frigorifique doit travailler à deux niveaux de pression avec un fluide présent sous deux phases, liquide et gazeuse. Cela nécessite les quatre éléments présentés sur la figure ci-dessous :

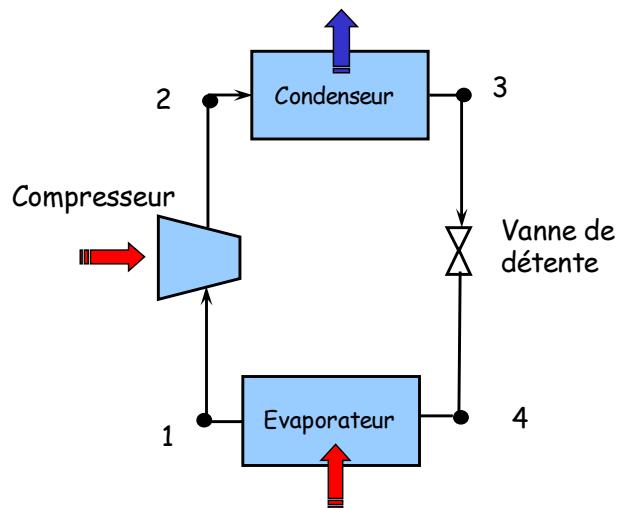


Figure E3-6 : Présentation des principaux éléments constituant une machine frigorifique

- Compresseur ($1 \rightarrow 2$) : il permet d'augmenter la pression du fluide frigorigène qui est en phase gazeuse.
- Condenseur ($2 \rightarrow 3$) : c'est un échangeur de chaleur dans lequel passe le fluide frigorigène qui subit alors une liquéfaction à haute pression. L'autre fluide, qui reçoit la quantité de chaleur, est généralement de l'air, mis en mouvement par un ventilateur.
- Vanne de détente : la vanne de détente provoque une chute de pression et de température du fluide frigorigène, qui est entré sous forme liquide. A la sortie, le fluide est généralement diphasique, avec un titre en vapeur très faible. C'est transformation thermodynamique est un peu particulière et s'effectue de manière isenthalpique, c'est-à-dire sans variation d'enthalpie du fluide frigorigène. Le fluide ne reçoit ni travail, ni transfert thermique, mais grâce à une forme adaptée de la conduite dans laquelle il s'écoule sa pression diminue, tout comme sa température.
- Evaporateur : Cet élément essentiel de la machine frigorifique constitue la source froide. Généralement, il s'agit d'un échangeur de chaleur fluide frigorigène/air. L'évaporateur est placé à l'intérieur du réfrigérateur.

4. Cycle thermodynamique théorique

Le cycle théorique, constitué de transformations réversibles, est généralement représenté dans un diagramme enthalpique, dans lequel l'enthalpie est en abscisse et la pression en ordonnée.

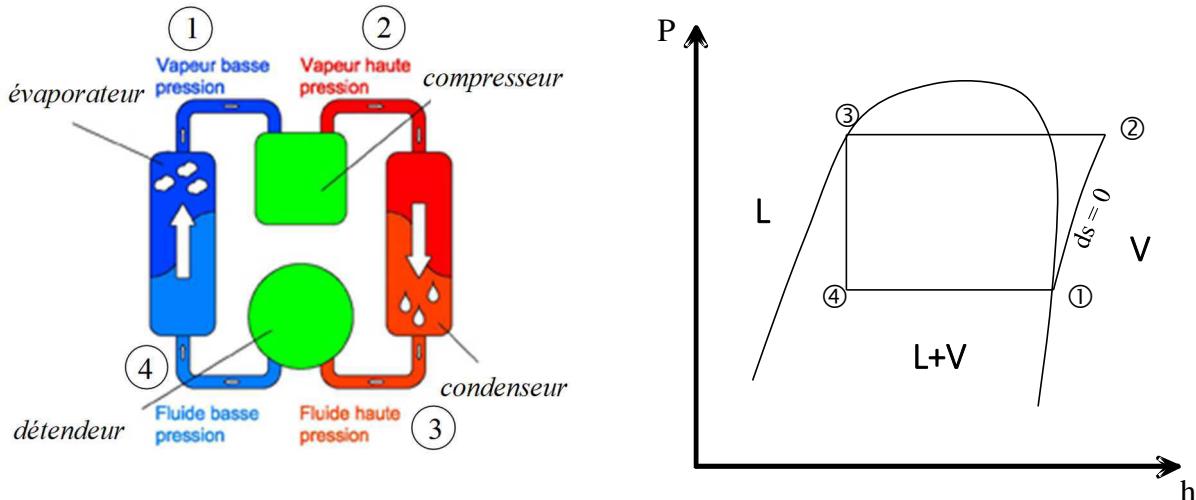


Figure E3-6 : Représentation du cycle théorique d'une machine frigorifique dans un diagramme enthalpique

Au point (1), le fluide entre dans le compresseur en phase vapeur et subit une compression isentropique jusqu'au point (2).

Au point (2), le fluide comprimé est à une température supérieure à la température extérieure.

Le fluide entre dans le condenseur où il cède de la chaleur au milieu extérieur à pression constante.

A la sortie du condenseur, le fluide est à l'état de liquide saturé.

Entre (3) et (4), le fluide subit une détente sans échange de chaleur et de travail (détente isenthalpique).

Au point (4), le fluide diphasique entre dans l'évaporateur. L'ensemble du fluide est évaporé à pression constante et retrouve l'état (1).

E4. Stocker l'énergie

Cet item est largement inspiré du site : <http://www.smartgrids-cre.fr/index.php?p=stockage>, consulté le 9 janvier 2020, et sur la publication : « Le stockage d'énergie – Enjeux, solutions techniques et opportunités de valorisation, ENEA, Mars 2012.

A. Enjeux du stockage

Si la majorité des énergies primaires (gaz, pétrole ou charbon) se stocke facilement, il est en revanche très difficile de stocker l'électricité en grande quantité. Il est cependant possible de la convertir en d'autres formes d'énergies intermédiaires et stockables (potentielle, cinétique, chimique ou thermique), ce qui se fait avec des rendements qui peuvent être relativement faibles (cf. E1).

Par ailleurs, un doublement de la consommation mondiale d'électricité est prévu d'ici 2050, passant de 24 000 TWh/an aujourd'hui (cf. E1) à environ 40 000 TWh/an (source : International Energy Agency - IEA), avec un déploiement intensif de l'éolien et du solaire, présentant une intermittence, et nécessitant donc la mise en œuvre de moyens de stockage performants. Le développement des moyens de stockage de l'énergie contribuera à :

- un gain environnemental lié au déploiement à grande échelle d'énergies décarbonées ;
- apporter des réponses centralisées ou décentralisées pour des contraintes locales ou globales ;
- une indépendance vis-à-vis des ressources fossiles, avantage économique sur le long terme, car une augmentation des prix de ces ressources et de celui du CO₂ est prévisible.

En outre, le stockage a de multiples autres avantages, notamment pour la gestion du réseau :

- lisser les pointes et réduire la consommation de combustibles fossiles ;
- éviter l'investissement dans de nouvelles centrales de pointes ou d'extrêmes pointes ;
- limiter les arrêts/démarrages des groupes thermiques et améliorer le rendement des centrales thermiques ;
- palier à des ruptures de production d'énergies fatales (période sans vent par exemple) par un report d'énergie sur plusieurs jours ;
- lisser la production intermittente (photovoltaïque et éolien) ;
- s'affranchir des coupures d'électricité (backup) ; etc...

B. Les différentes technologies stationnaires de stockage de l'électricité

Les solutions de stockage d'énergie se divisent en quatre catégories.

1. Stockage mécanique

a. Stations de pompage

Les stations de pompage sont des technologies de stockage par gravitation. Elles sont composées de deux retenues d'eau à des hauteurs différentes reliées par un système de canalisations. Elles sont équipées d'un système de pompage permettant de transférer l'eau du bassin inférieur vers le bassin

supérieur en heures creuses. En heures pleines, la station fonctionne comme une centrale hydroélectrique classique.

On distingue : (i) les stations de pompage d'apports qui elles permettent de remonter via des pompes un volume d'eau entre son propre réservoir et le réservoir supérieur d'une chute turbinage. Les eaux turbinées proviennent ainsi des apports gravitaires et des apports de la station de pompage ; et (ii) les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP, Figure E4-1) : elles sont caractérisées par un fonctionnement en cycles pompage-turbinage entre un réservoir inférieur et un réservoir supérieur, grâce à des turbines-pompes réversibles. Le pompage peut être « mixte » (les eaux turbinées proviennent des apports gravitaires et des apports de la station de pompage) ou « pur » (les apports naturels au réservoir supérieur sont négligeables). Du fait du manque de disponibilité de sites naturels et des impacts environnementaux et sociaux des projets hydroélectriques, les STEP sont également être installées en façade maritime, avec la mer comme retenue inférieure et une retenue amont au sommet d'une falaise ou constituée par une digue.

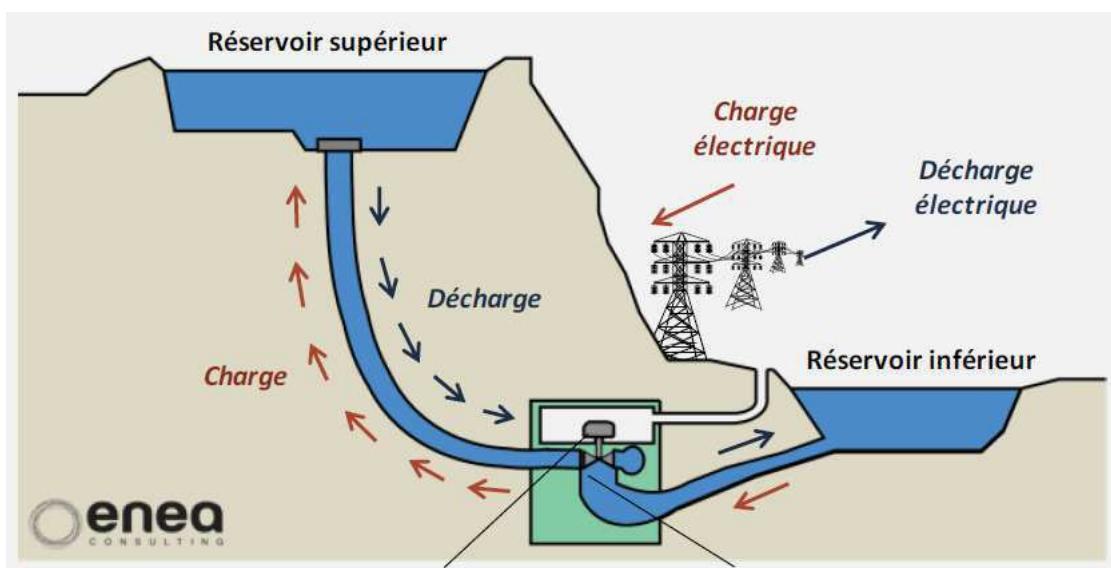


Figure E4-1 : Schéma de principe d'une STEP à conduit souterrain (d'après « Le stockage d'énergie – Enjeux, solutions techniques et opportunités de valorisation, ENEA, Mars 2012)

b. Stockage d'énergie par air comprimé

Les installations de stockage d'énergie par air comprimé (*Compressed Air Energy Storage - CAES*) de grande puissance consistent, en utilisant l'électricité disponible à bas coût en période de faible consommation, à stocker de l'air dans des cavités souterraines (ancienne mine de sel ou caverne de stockage de gaz naturel) grâce à un compresseur. Au moment de la pointe de consommation, cet air comprimé est libéré pour faire tourner des turbines qui produisent ainsi de l'électricité. Le rendement des CAES est malheureusement réduit car la compression de l'air s'accompagne d'un échauffement. Afin d'en améliorer la performance, des systèmes de stockage thermique sont en cours de développement afin de récupérer la chaleur (stockage adiabatique).

c. Stockage inertiel

Longtemps utilisé pour la régulation des machines à vapeur, le principe du volant d'inertie permet aujourd'hui de stocker temporairement l'énergie sous forme de rotation mécanique. Un volant

d'inertie est constitué d'une masse (anneau ou tube) en fibre de carbone entraînée par un moteur électrique. L'apport d'énergie électrique permet de faire tourner la masse à des vitesses très élevées (entre 8 000 et 16 000 tour/min) en quelques minutes. Une fois lancée, la masse continue à tourner, même si plus aucun courant ne l'alimente. L'électricité est donc stockée dans le volant d'inertie sous forme d'énergie cinétique. Elle pourra être restituée en utilisant un moteur comme génératrice électrique, entraînant la baisse progressive de la vitesse de rotation du volant d'inertie.

2. Stockage électrochimique

a. Stockage via l'hydrogène

Pendant les périodes de faible consommation d'électricité, un électrolyseur intermittent utilise de l'électricité pour décomposer de l'eau en oxygène et en hydrogène, selon la réaction :



Exercice : Montrer que cette réaction est une réaction d'oxydo-réduction et déterminer les deux demi-équations

L'hydrogène formé est ensuite comprimé, liquéfié ou transformé sous forme d'hydrure métallique pour être stocké.

Ensuite, il existe trois moyens différents pour réinjecter de l'électricité sur le réseau à partir de l'hydrogène stocké :

- le premier consiste à alimenter une pile à combustible : la réaction inverse d'oxydation de l'hydrogène $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ a alors lieu et produit de l'électricité, qui peut être injectée sur le réseau ou alimenter le moteur électrique d'un véhicule si la pile à combustible est embarquée ;
- le deuxième consiste à synthétiser du gaz naturel selon le procédé de la méthanation : $\text{CO}_2 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$. Le méthane (puissant gaz à effet de serre, mais avec un bon pouvoir calorifique) peut être injecté directement dans le réseau de gaz existant ou surtout être utilisé pour alimenter une centrale à gaz « classique », produisant de l'électricité à partir de la libération d'énergie produite par la réaction : $\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$;
- le troisième consiste à utiliser l'hydrogène directement dans une centrale à gaz spécialement conçue à cet effet, afin de fabriquer de l'électricité à partir de la combustion de l'hydrogène : $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Exercice : calculer les chaleurs de réaction de chacune des réactions ci-dessus en utilisant la loi de Hess.

Pendant leur utilisation, les électrolyseurs et les piles à combustible dégagent de la chaleur (entre 20 et 50 % de l'énergie du système selon la technologie), dont la valorisation améliore la rentabilité économique du système.

b. Batteries électrochimiques

Les batteries électrochimiques sont conçues par empilement de disques composés de différents types d'éléments chimiques. Il existe ainsi des batteries plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique, lithium-ion, lithium-polymère, lithium-air, sodium-soufre, chlorure de sodium, etc. L'empilement est ensuite relié à un système d'électronique de puissance qui, lors de la décharge,

convertit le courant continu des batteries en courant alternatif à la tension, la fréquence et la puissance voulues. Ce système est aussi utilisé dans le sens inverse pour recharger les batteries.

Les principaux avantages des batteries sont leur flexibilité de dimensionnement et leur réactivité. La production d'une batterie de voiture électrique demande cependant beaucoup de ressources et d'énergie (elle peut par exemple représenter jusqu'à 40% de l'empreinte carbone d'un véhicule électrique) : métaux, circuits électroniques, mais aussi matériaux rares. Le lithium est une ressource difficile à extraire et dont la production a des impacts très forts sur l'environnement. Le recyclage des matériaux utilisés dans les batteries est également actuellement limité.

c. Batteries à circulation

Dans les systèmes de stockage par batteries à circulation, deux électrolytes liquides contenant des ions métalliques, séparés par une membrane échangeuse de protons, circulent à travers des électrodes. L'échange de charges permet de produire ou d'absorber l'électricité.

3. Stockage électromagnétique

Par exemple, la technologie SMES (« *Superconducting Magnetic Energy Storage* » = stockage d'énergie magnétique supraconductrice) permet de stocker de l'énergie sous la forme d'un champ magnétique créé par la circulation d'un courant continu dans un anneau supraconducteur refroidi sous sa « température critique ».

4. Stockage thermique (chaleur et froid)

Les installations de stockage thermique (chaleur et froid) concernent majoritairement les marchés industriels et tertiaires avec des réalisations de l'ordre de 1 à 10 MW, les réseaux de chaleur, et le marché résidentiel par le biais des ballons d'eau chaude sanitaire. Ces installations ont un potentiel important en termes de compétitivité pour les activités tertiaires et industrielles et en matière d'impact sur la demande en électricité à la pointe. En effet, en stockant la chaleur ou le froid en période de faible demande d'électricité, le potentiel de décalage des appels de puissance est important. Sur les réseaux de chaleur, le stockage de chaleur permet d'optimiser le dimensionnement des installations, notamment dans le cadre d'extension de réseaux existants.

Le stockage de chaleur dans les ballons d'eau chaude sanitaire mobilise aujourd'hui un parc de plusieurs millions d'installations, ce qui représente un appel de puissance de plusieurs gigawatts au maximum. Cet appel de puissance est prédictible et commandable, ce qui permet de décaler cet appel de puissance de manière programmée.

Le stockage thermique peut aussi être utilisé pour réguler la production de certaines sources d'énergie renouvelable. Les centrales solaires thermodynamiques à concentration peuvent être adossées à un moyen de stockage thermique qui leur permet de stabiliser leur production d'électricité. Des améliorations et des innovations sont bien sûr attendues, mais des solutions matures, économiques, existent d'ores et déjà. Qu'il s'agisse de froid ou de chaleur, ces solutions, basées sur le stockage de glace, d'eau chaude, de sels fondus ou de matériaux à changement de phase (Figure E4-2), sont disponibles et commencent à se généraliser.

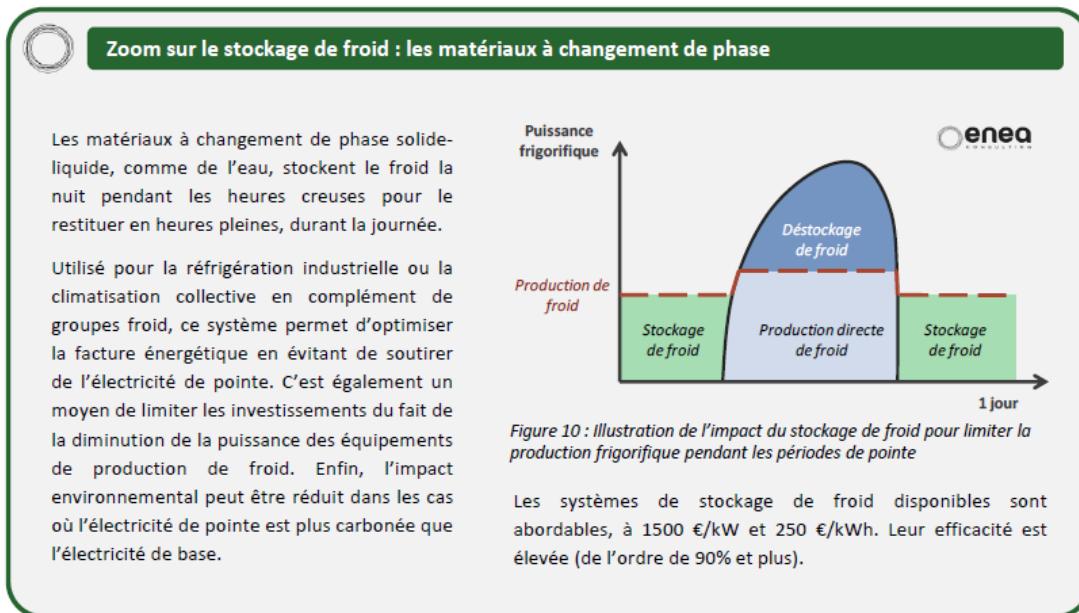


Figure E4-2 : Stockage de froid par l'utilisation de matériaux à changement de phase (d'après « Le stockage d'énergie – Enjeux, solutions techniques et opportunités de valorisation, ENEA, Mars 2012)

5. L'utilisation du véhicule électrique comme moyen de stockage

L'arrivée des véhicules électriques est un élément clé dans la gestion du réseau électrique. Une voiture est inutilisée 95 % de son temps de vie et l'utilisation moyenne d'un véhicule électrique nécessitera moins de 80 % de la capacité de la batterie pour les trajets quotidiens. Il est donc possible pendant les périodes où le véhicule sera branché au réseau électrique d'utiliser l'électricité stockée pour l'injecter sur le réseau en période de forte demande ou, inversement, de charger la batterie du véhicule en heures creuses. Il s'agit du concept du « vehicle-to-grid », qui consiste à utiliser les batteries des véhicules électriques comme une capacité de stockage mobile.

Pour un parc d'un million de voitures électriques branchées, la capacité de stockage pourrait atteindre 10 GWh. Cette capacité de stockage pourrait s'avérer précieuse en période de pointe.

C. Comparaison et maturité des différents moyens de stockage

Le degré de maturité de diverses technologies de stockage est présenté ci-dessous sur la Figure E4-3. Nombre d'entre elles sont encore au stade de R&D. Les STEP sortent du lot en réunissant à ce jour 99% de la puissance de stockage installée dans le monde.

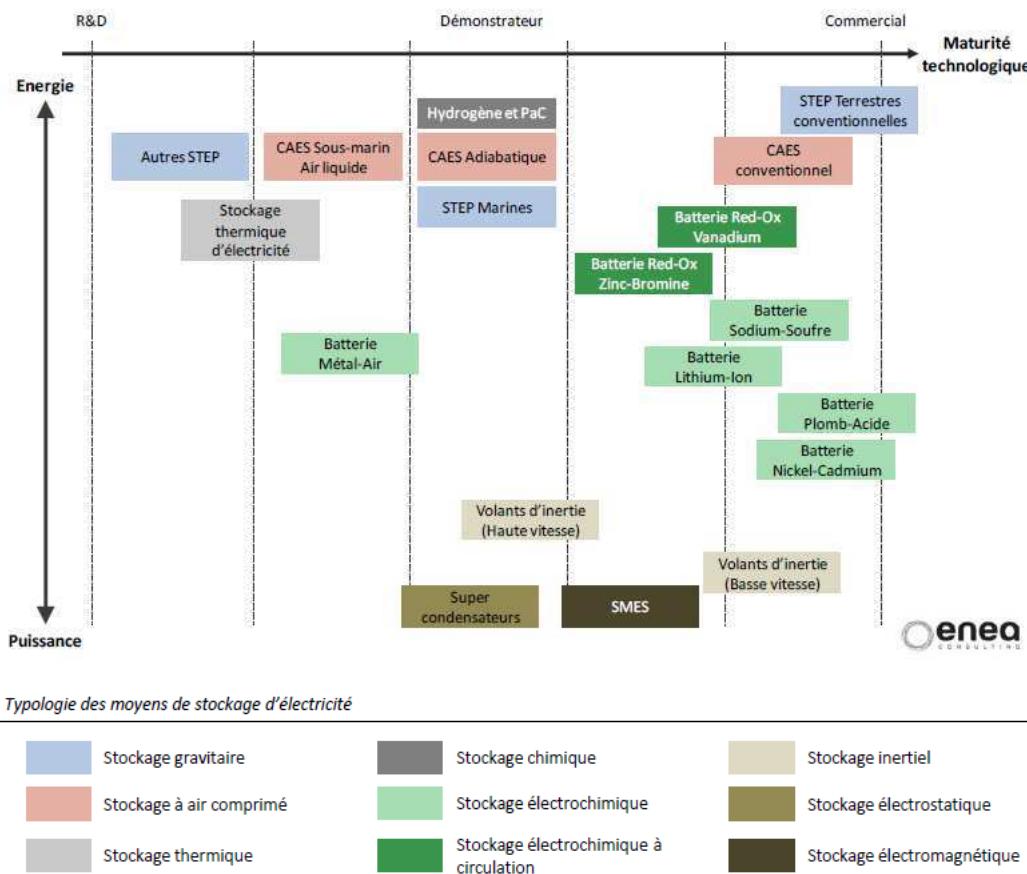


Figure E4-3 : Niveau de maturité technologique des différents moyens de stockage d'électricité (d'après « Le stockage d'énergie – Enjeux, solutions techniques et opportunités de valorisation, ENEA, Mars 2012) »

E5. La chaleur fatale, ou chaleur de récupération (*waste heat* en anglais)

A. Contexte

Face aux défis actuels liés à l'énergie, tant du côté des ressources que de celui des impacts sur la santé et l'environnement, il existe trois grands leviers d'action : la sobriété, l'efficacité et la valorisation énergétiques.

La sobriété énergétique regroupe l'ensemble des démarches qui visent à limiter la consommation d'énergie par une modification de nos comportements, et plus largement de notre mode de vie. La compétition énergétique organisée cette année entre les résidences A et B de l'INSA en est une bonne illustration !

L'amélioration de l'efficacité énergétique consiste à augmenter l'énergie utile récupérée à la sortie d'un dispositif (moteur, four, machine frigorifique) pour une même quantité d'énergie introduite dans celui-ci. Cette notion est largement traitée dans vos enseignements de Thermodynamique cette année, et vous renvoie aux concepts d'irréversibilité, de rendement de conversion, de coefficient de performance, qui sont définis et étudiés dans les fiches O10, O13, O14, RM6 et E1. C'est cette voie qui a concentré l'essentiel des efforts de recherche et développement depuis le premier choc pétrolier.

La troisième voie résulte d'un constat simple : toutes les transformations mettant en jeu de l'énergie sont associées à des pertes plus ou moins grandes de chaleur, liées aux transferts thermiques dans les matériaux, aux frottements mécaniques ou à l'effet Joule. L'ensemble de ces pertes constitue ce que l'on appelle la *chaleur fatale*.

B. Définition et manifestations

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) propose la définition suivante pour la chaleur fatale : « C'est la chaleur générée par un procédé qui n'en constitue pas la finalité première, et qui n'est pas récupérée ».

D'où proviennent les principales sources de chaleur fatale ? Toutes les activités génèrent de la chaleur fatale !

- Le chauffage individuel et collectif.
- Les sites industriels et particulièrement les raffineries, la métallurgie...
- Les sites de production d'électricité.
- Les usines d'incinération de déchets et les stations d'épuration.
- Les centres de données (data center).

La chaleur fatale se présente donc sous différentes formes de rejets :

- Rejets liquides : eaux de refroidissement dans l'industrie et eaux de lavage.
- Rejets gazeux : fumées, air chaud pour le séchage, vapeur d'eau.
- Rejets diffus : refroidissement naturel des matériaux chauds, amplifié par les défauts d'isolation.

C. Illustration des pertes énergétiques dans un four industriel

La Figure E5-1 ci-dessous synthétise le bilan énergétique réalisé sur un four industriel. Il apparaît que 60 à 80% de l'énergie contenue dans le combustible est potentiellement perdue, mais les causes de ces pertes sont multiples, ce qui complique leur récupération.

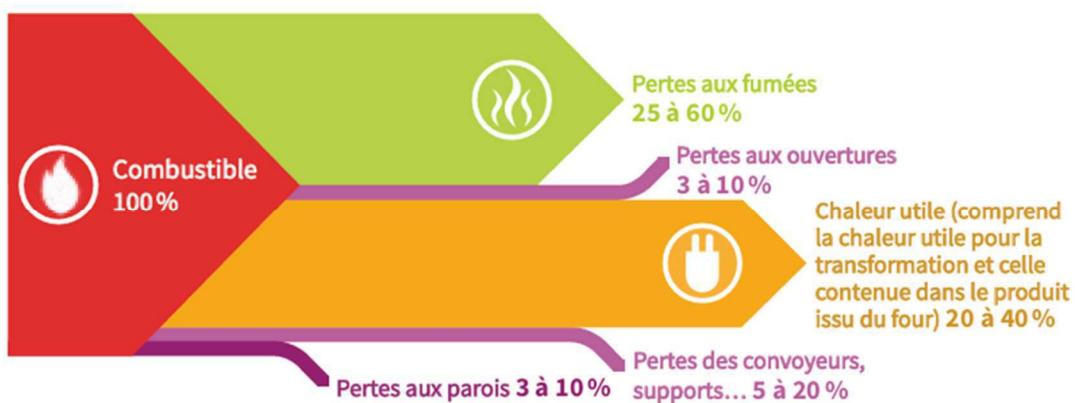


Figure E5-1 : Bilan énergétique en régime permanent représentatif du fonctionnement d'un four industriel (source : ADEME)

D. Les « gisements » de chaleur fatale

Pour rappeler l'importance de la récupération de chaleur fatale, on parle souvent de « gisements » pour qualifier ce qui est encore aujourd'hui une perte énergétique.

En 2017, l'ADEME a publié une étude dans laquelle les principaux gisements en France sont identifiés et quantifiés :

- 109,5 TWh dans l'industrie,
- 8,4 TWh dans les stations d'épuration des eaux usées, les usines d'incinération de déchets et les centre de données,
- 16,7 TWh dans les réseaux de distribution de chaleur.

Nous vous encourageons à comparer ces chiffres aux ordres de grandeurs présentés en début d'année sur les énergies. Vous comprendrez alors mieux les enjeux liés à la récupération de la chaleur fatale !

E. Comment récupérer la chaleur fatale ?

Il existe de nombreuses voies pour la valorisation de la chaleur fatale. La principale est une utilisation directe de la chaleur :

Soit par une valorisation interne, pour répondre notamment aux besoins de chauffage de l'entreprise.

Soit par une valorisation externe, par exemple en participant à l'alimentation d'un réseau de chauffage urbain.

Dans certains cas, il est également possible d'envisager une utilisation de cette chaleur pour la production d'électricité, mais les rendements de conversion sont alors nettement plus faibles.

La technologie la plus prometteuse pour produire de l'électricité avec cette chaleur récupérée est probablement le *Cycle Organique de Rankine* (Figure E5-2).

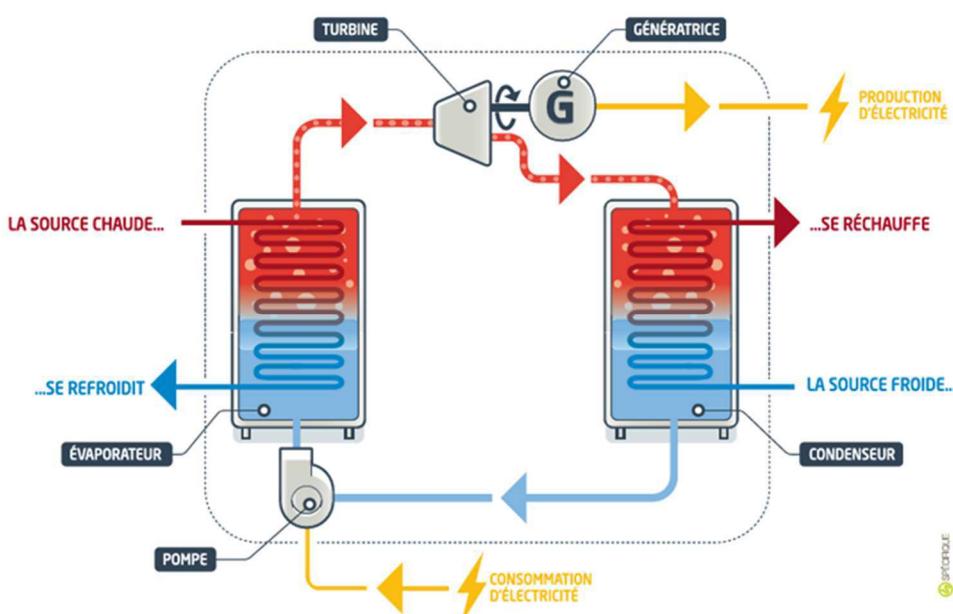


Figure E5-2 : Fonctionnement d'un Cycle Organique de Rankine (ORC)

Les plus curieux pourront consulter le site de l'Ecole des Mines ParisTech pour une explication du fonctionnement thermodynamique de ce cycle. Il regroupe par ailleurs de nombreuses informations sur d'autres machines thermiques (<https://direns.mines-paristech.fr/Sites/Thopt/fr/co/cycles-orc.html>).

De manière générale, il faut également retenir que la valorisation de la chaleur fatale est d'autant plus facile technologiquement, et donc peu coûteuse, que la température des rejets est importante. En effet, la loi qui décrit le transfert de chaleur montre que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température. En résumé, il est plus facile de récupérer une petite quantité d'énergie à haute température que l'inverse !

F. Conclusion

En conclusion, la récupération de la chaleur fatale est une voie encore relativement peu utilisée pour répondre aux défis actuels liés à l'énergie. La valorisation de cette chaleur permet dans le même temps de réduire notre consommation de ressources énergétiques, le plus souvent fossiles, et de limiter les émissions de gaz à effet de serre, principalement le dioxyde de carbone. La mise en œuvre pratique des dispositifs de récupération nécessite toutefois un investissement important, ce qui limite encore leur utilisation à grande échelle.

Source principale : site de *l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie*, ADEME (<https://www.ademe.fr/>).

EXERCICES

Informations importantes relatives aux TD de Thermo

Les exercices ne seront pas tous traités en TD. Il est conseillé de travailler en autonomie ceux qui ne seront pas étudiés en séance de TD. Vous pourrez naturellement demander des indications à votre enseignant.e, ainsi que les résultats numériques.

En semaine 2, la séance de TD aura lieu en autonomie, sans la présence de votre enseignant.e. Il/elle vous donnera des consignes pour finir de résoudre par vous-même les exercices relatifs au chapitre 1. Un rendu vous sera demandé à l'issue de cette séance en autonomie ; son contenu vous sera précisé par votre enseignant.e.

Certaines séances de TD se dérouleront en démarche « Résolution de problème ». Les sujets et les consignes vous seront alors transmis par votre enseignant.e. Elle sera aussi conduite au cours du TP1. La grille d'évaluation de cette démarche (identique à celle utilisée en Physique) est fournie en annexe à la fin du poly.

Cette démarche pourra être mise en œuvre en évaluation.

Pour toutes les séances de TD, vous devez avoir avec vous votre poly et votre calculatrice, ainsi que vos notes de cours.

L'ensemble des données nécessaires à la résolution des exercices est rassemblé à la fin du poly. Les masses molaires sont accessibles dans le tableau périodique fourni à la fin du poly.

Chapitre 1 : Energies et notions fondamentales

-
- Manipulation d'unités, exemples du quotidien, ordres de grandeur
 - Calculs d'énergies et de puissances sous différentes formes (énergies potentielle, cinétique, travaux mécanique, électrique, chaleur)
 - Chaîne énergétique
 - Notion de rendements
 - Comparaison de sources primaires
-

La séance 2 (semaine 2) sera réalisée en autonomie

Définition : La capacité thermique massique, notée C , d'un corps est la quantité d'énergie à apporter à un kilogramme de ce corps pour éllever sa température d'un kelvin (ou d'un degré Celsius). Lors des deux premiers TD, vous utiliserez pour l'air $C_{air} \approx 1 \text{ kJ.K}^{-1}\text{kg}^{-1}$ et pour l'eau liquide $C_{eau,l} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}\text{kg}^{-1}$.

Rappels : Travail d'une force \vec{F} constante sur un parcours AB : $W = \int_A^B \vec{F} \cdot \vec{dl}$

$$\text{Energie cinétique} : E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\text{Energie potentielle de pesanteur} : E_p = mgh$$

$$\text{Principe fondamental de la dynamique} : \sum \overrightarrow{F_{ext}} = m\vec{a}$$

Exercice I.1 : Systèmes - ouvert, fermé ou isolé ?



Voici des exemples de systèmes thermodynamiques. Spécifiez si le système est ouvert, fermé ou isolé. Indiquez ce que le système échange avec son environnement (reste de l'univers situé hors des limites du système):

- La terre (y compris son atmosphère),
- Une voiture à vitesse constante sur une route plate
- Une maison
- Une masse d'air (un ensemble de molécules d'air)
- Un fluide se trouvant dans un calorimètre idéal (aucune perte d'énergie)

Exercice I.2 : Economies d'énergie



Fig. 1: Rien ne vaut un bon bain... mais combien ça coûte (en Joules) ?

1- Calculer l'énergie nécessaire pour monter une personne de 80 kg de Chamonix (*altitude 1000 m*) au sommet du Mont-Blanc (*altitude 4800 m*).

2- Calculer l'énergie perdue lorsqu'on laisse la lumière d'une salle de cours allumée pendant *3 heures*. On considère que l'éclairage est assuré par 8 tubes fluorescents de puissance 35 W chacun.

3- Calculer l'énergie perdue lorsque l'on prend un bain (200 L) au lieu d'une douche (50 L). On considère qu'il faut chauffer l'eau de 10 à 40°C dans les deux cas.

Exercice I.3 : Quelle consommation pour se rendre au restaurant en voiture ?



Fig. 2: Le Bloc moteur d'une voiture

Un étudiant (ou un enseignant) de l'INSA décide de prendre sa voiture de masse **1000 kg** pour aller de FIMI au restaurant en effectuant un trajet de **600 m** .

1- On suppose que ce trajet est constitué de deux accélérations de **100 m** ($a = 1,0 \text{ m.s}^{-2}$) et de deux freinages de **200 m** . Quel est le travail mécanique reçu par la voiture pendant chaque phase d'accélération ? Expliquez qualitativement ce qu'il advient de cette énergie reçue.

2- La capacité thermique de la fonte qui constitue le bloc moteur est de $C = 0,50 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (c'est à dire qu'il faut dépenser **$0,50 \text{ kJ}$** pour éléver **1 kg** de fonte de **1°C**). Sachant qu'au cours de ces deux accélérations, le bloc moteur (de masse **200 kg**) a chauffé de **20°C** , quelle est l'énergie consommée pour chauffer le moteur ?

3- L'essence dégage **35 kJ par mL** brûlé. Quelle est la consommation d'essence associée à ce trajet si on suppose que l'essence ne sert qu'à chauffer le bloc moteur et à déplacer la voiture ? A quelle consommation en litre pour **100 km** cela correspond-il ?

Exercice I.4 : Peut-on récupérer l'énergie de la foudre ?

La différence de potentiel entre un nuage orageux et le sol est de l'ordre de **100 MV** . En moyenne, un éclair transporte une charge électrique $q = 5 \text{ C}$. Un éclair dure en moyenne **25 ms** .

1. Quelles sont la puissance et l'énergie d'un éclair d'orage ?
2. Un orage a un nombre d'éclairs très variable, entre 10 et plusieurs milliers. Prenons une moyenne de 100 éclairs. Quelle est l'énergie moyenne produite par un orage ?
3. Il y a environ 1 million d'éclairs par an sur la France. Un foyer consomme une puissance moyenne de **4 kW** . Quel est le nombre de foyers que cette énergie pourrait alimenter en électricité pendant un an ?

Exercice I.5 : Energie d'une masse



Si l'on considère **100 kg** de fonte poussés par un athlète sur **$0,7 \text{ m}$** de hauteur.

1. Quelle est l'énergie potentielle gagnée par cette fonte ?
2. Si l'athlète lâche brutalement ces poids, sous quelle forme se convertit-elle ? Quelle est la vitesse atteinte en butée ?
3. Lors d'une utilisation de l'agrée, l'athlète effectue une montée et une descente toutes les **3 s** , la phase de poussée durant **1 s** . Quelle est la puissance développée par l'athlète, lors de la poussée et en moyenne si les montées et descentes se succèdent ?

5. Le gérant estime que cette machine fonctionne environ $4h/j$ à ce régime. De quelle énergie quotidienne dispose-t-on ?
6. Combien de temps pourrait-on faire fonctionner une ampoule à LED de 20 W en utilisant cette énergie ?

Exercice I.6 : Chauffage d'une maison

Préambule : dans cet exercice, certaines énergies sont exprimées par rapport à la surface de la maison.

Une villa de surface $S = 170\text{ m}^2$ de construction récente est entièrement chauffée à l'aide de 8 radiateurs électriques. Tandis qu'à l'extérieur, la pression est de **1 atm** et la température de **0°C** , le chauffage permet de maintenir une température intérieure de **20°C** considérée constante. Pendant une journée complète (**24 heures**), cette maison échange avec l'extérieur :

- l'énergie apportée par le soleil E_S , telle que : $E_S = 200\text{ kJ.m}^{-1}$
- l'énergie apportée par les radiateurs : $E_{\text{él}}$
- l'énergie apportée par le métabolisme des habitants E_{hab} telle que $|W_{\text{hab}}| = 120\text{ W.hab}^{-1}$
- les pertes thermiques : l'énergie perdue par le système : E_P telle que $|E_P| = 1,9\text{ MJ.m}^{-2}$

1- Faire un schéma du système en indiquant clairement la frontière choisie pour le système, ainsi que les échanges énergétiques par des flèches. Le signe de chacune de ces énergies sera précisé.

2- Si on estime que la maison est vide de toute personne, quelle doit être la puissance moyenne P_{rad} de chacun des radiateurs ?

3- Quelle économie d'énergie (en %) peut-on réaliser si 5 personnes sont présentes dans la maison ?

Exercice I.7 : La voiture électrique

Si l'on remplace tous les moteurs des voitures circulant en France par des moteurs électriques, combien de réacteurs nucléaires (de génération III) faudrait-il construire en plus?

Données : La consommation actuelle des transports est de **45 Mtep/an** (1 tep (tonne équivalent pétrole) = **11600 kWh** (le kWh est l'énergie correspondant à 1 kW de puissance pendant 1 heure)). On considère de plus que le rendement du moteur électrique est 4 fois plus grand que celui du moteur à explosion. Un réacteur nucléaire de génération III produit **1500 MW**.

Exercise I.8 : Fuel consumption of combustion-powered vehicle



The power of an engine to run a small car at 100 km.h^{-1} is 10 kW (7 kW for air friction and 3 kW for rolling friction). The motor efficiency of the vehicle is 20% and the gasoline releases 35 kJ/mL . What is the fuel consumption (in liter per 100 km) of the combustion-powered vehicle?

Exercise I.9: Carbon brakes of formula one

A formula one of 600 kg decelerates from $350 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ to $70 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ in a few seconds (a time lapse too small for the brake to exchange heat with the surrounding). Calculate the temperature elevation of the C-SiC brakes (each four of them weights one kilogram).

Data: the heat capacity of C-SiC composite is $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

**Exercice I.10 : Consommation d'un chauffe-eau**

Le chauffe-eau électrique de 200 L d'une habitation a une puissance de 2000 W . Le compteur électrique de l'habitation porte l'indication « 20 Wh/tr ».

1. Combien de tours effectue le disque du compteur en une heure de fonctionnement du chauffe-eau si seul cet appareil est branché dans le logement ?
 2. Sachant que 80% de l'énergie électrique fournie sert effectivement à chauffer l'eau, combien de temps faut-il pour éléver la température de l'eau du chauffe-eau de 10°C ?
 3. Combien coûte le chauffage de cette eau de 15 à 65°C sachant que le prix du kilowattheure est de $0,10 \text{ €}$?
 4. Quelle énergie a-t-elle été perdue au cours de cette opération ?
 5. L'habitation est équipée d'un disjoncteur général de 20 A . Quelle est la puissance maximale disponible pour ce logement ?
 6. Sachant que la consommation résiduelle permanente de cette habitation est de 500 W , quels appareils parmi ceux présents dans la liste ci-dessous est-il possible d'utiliser simultanément ?
- Liste des appareils : four électrique ($P = 3500 \text{ W}$), lave-linge ($P = 2000 \text{ W}$), aspirateur ($P = 1200 \text{ W}$), fer à repasser ($P = 1000 \text{ W}$), radiateur électrique ($P = 600 \text{ W}$), Téléviseur(75 W).

Exercice I.11 : Etude d'un barrage – production d'électricité

Le lac Vouglans est le troisième plus grand lac artificiel en France. Calculez le rendement de la centrale hydroélectrique de Vouglans dans le Jura (rivière de l'Ain).

Données :

Barrage		Réservoir	Centrale hydroélectrique	
Type	Voûte	Nom	Centrale de Vouglans	
Hauteur (lit de rivière)	103 m	Altitude maximale	429 m NGF	Débit d'équipement 323 m ³ /s
Hauteur (fondation)	130 m	Altitude normale	424,5–425 m NGF	Nombre de turbines 3
Longueur	427 m	Volume maximal	605 millions de m ³	Type de turbines Francis
Épaisseur en crête	6 m	Volume utile	420 millions de m ³	Nombre de turbines-pompes 1
Épaisseur à la base	25 m	Superficie	1 600 ha	Puissance installée 285 MW
		Longueur	35 km	

Exercice I.12 : Electric gas station!

Calculate the power delivered (as gasoline) by a gas station equipped with 20 fuel pumps. Each pump delivers 50 L of gasoline in 5 minutes. If we replace combustion engines by electric engines (whose efficiency is 4 times better), what should be the electric power of the "gas" station? There are approximatively 430 stations like this one in France, how many units of nuclear power plants would be necessary to supply such power?

Data: One unit of nuclear power plant delivers 1500 MW of electricity. The heat of combustion of gasoline is 35 kJ.mL⁻¹.

Exercice I.13 : Skieur et télésiège

Un skieur de masse $m = 65 \text{ kg}$ emprunte (à vitesse constante) un télésiège de longueur $l = 2,0 \text{ km}$ et de dénivelé $d = 700 \text{ m}$. Arrivé en haut de la piste, il descend celle-ci pour retourner au départ du télésiège.

1. Calculer pendant la montée le travail du poids ainsi que de la force exercée par le télésiège sur le skieur.
2. Que peut-on dire de l'énergie du skieur entre le bas et le haut de la piste ? Quelle est la nature de l'énergie stockée ?
3. Pendant la descente, le skieur atteint la vitesse de 35 km/h. Calculer l'énergie cinétique emmagasinée à ce moment.
4. Quand le skieur descend la piste, que devient son énergie ? Où part la différence ?
5. On suppose que la température de la neige est de $\theta = 0^\circ\text{C}$ et que la totalité de l'énergie potentielle de pesanteur stockée par le skieur lors de la montée est transférée à la neige lors de la descente. La chaleur latente de fusion de l'eau vaut $L_f = 333,7 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et correspond à la quantité de chaleur qu'il faut céder à 1 kg d'eau solide pour la transformer en eau liquide. Calculer la masse de neige que le skieur fait fondre lors de la descente de la piste. Cette valeur est-elle surévaluée ou sous-évaluée compte tenu des approximations effectuées ?

Exercice I.14 : Production d'énergie nucléaire

Un réacteur nucléaire de génération III fournit une puissance électrique de **1500 MW**. Le rendement du réacteur est de **30 %**.

1. Calculer l'énergie électrique fournie sur une année (en fonctionnement continu) en **J** et en **TWh**.
2. En 2017, la production d'énergie électrique en France a été de **529,4 TWh** (d'après www.connaissancesdesenergies.org). Donner en % la contribution de ce réacteur à la production d'énergie électrique.
3. Calculer la puissance directement produite par les réactions nucléaires dans un réacteur.
4. Un noyau d'uranium 235 libère **200 MeV**, lors de sa fission. Dans les centrales nucléaires, le combustible est constitué d'uranium enrichi à 3,7 % d' ^{235}U (l'uranium naturel ne contenant que 0,71 % d'isotope ^{235}U). Calculer l'énergie libérée par un gramme d'uranium enrichi.
5. Quelle est la masse d'uranium enrichi consommé en 1 an de fonctionnement du réacteur ?
6. Quelle masse de pétrole et de charbon faudrait-il pour obtenir cette même énergie ?

Données : 1g d' ^{235}U contient $2,56 \cdot 10^{21}$ noyaux d' ^{235}U .

Pouvoir calorifique : Pétrole : 11600 Wh/kg ; Charbon : 7190 Wh/kg

Exercice I.15 : Chaine énergétique d'une voiture hybride

On considère une automobile hybride électrique dont le principe de fonctionnement consiste à combiner un moteur électrique avec un moteur thermique à essence. Le moteur électrique est alimenté par une batterie qui est elle-même rechargée par un alternateur qui utilise l'énergie cinétique du moteur thermique par freinage électrique.

Représentez la chaîne énergétique de ce dispositif en indiquant la nature des énergies transférées et stockées.

Exercice I.16 : Rendements

On donne l'ordre de grandeurs de rendements typique (attention, valeurs très approximatives. Réf : <https://www.comptepargneco2.com/climat/bases-scientifiques/energies-primaire-secondeaire-finale-utile/>)

- Moteur diesel ($\text{diesel} \rightarrow W_{\text{méca}}$) : 35 %
 - Moteur essence ($\text{essence} \rightarrow W_{\text{méca}}$) : 30 %
 - Moteur électrique ($W_{\text{élec}} \rightarrow W_{\text{méca}}$) : 95 %
 - Centrale thermique (nucléaire ou pétrole ou biomasse $\rightarrow W_{\text{élec}}$) : 35 %
 - Hydraulique ($E_{\text{méca}} \rightarrow W_{\text{élec}}$) : 90 %
 - Transport essence ou élec : 95 %
 - Photovoltaïque (soleil $\rightarrow W_{\text{élec}}$) : 20 %
 - Ampoule à incandescence ($W_{\text{élec}} \rightarrow \text{lumière}$) : 12 %
 - Raffinage pétrole brut en essence : 40 %
- 1) Quel pourcentage de l'énergie initiale (pétrole brut) est utilisée pour un déplacement en voiture à essence?
 - 2) Quel pourcentage de l'énergie initiale (nucléaire) est utilisée par une ampoule à incandescence?

Exercice I.17 : Rendement et énergie produite par une éolienne – sujet proposé par des étudiants de 3GEN dans le cadre du projet POLEN

L'énergie éolienne est une des solutions viables et durables pour produire de l'électricité en émettant un minimum de dioxyde de carbone. Cet exercice vise à estimer l'énergie électrique produite par une éolienne dont les pales mesurent 50 m de longueur, avec un vent de vitesse moyenne de $v_{vent} = 10 \text{ m/s}$, ce qui correspond à son fonctionnement nominal.

Pour transformer l'énergie cinétique du vent en énergie électrique, différents composants mécaniques et électriques sont nécessaires.

Les pales de l'éolienne convertissent l'énergie cinétique du vent en énergie mécanique avec un rendement de conversion η_1 égal à 59%. L'axe est ensuite composé d'une boîte de vitesse qui modifie sa vitesse de rotation pour faire ensuite fonctionner l'alternateur. Son rendement mécanique η_2 vaut 98%. L'alternateur va convertir cette énergie mécanique en énergie électrique avec un rendement de conversion η_3 de 90%. Enfin un transformateur électrique est utilisé afin de mettre en forme et stabiliser le signal électrique. Son rendement électrique η_4 vaut 98%.

1. Calculer le rendement de cette éolienne et la puissance électrique à la sortie du transformateur en vous basant sur le tracé de sa chaîne énergétique.

2. Le facteur de charge d'une unité de production électrique est le ratio entre l'énergie qu'elle produit sur une période donnée et l'énergie qu'elle aurait produite durant cette période si elle avait constamment fonctionné à puissance nominale :

$$\text{Facteur de charge} = \frac{\text{Énergie réellement produite au cours d'un laps de temps}}{\text{Énergie maximale produite en fonctionnement nominal pendant la même période}}$$

Le facteur de charge d'une éolienne vaut environ 25%. En utilisant le facteur de charge de l'éolienne, calculer l'énergie produite sur une année par une éolienne ne fonctionnant qu'à sa puissance maximale.

3. Comparer cette valeur avec la consommation électrique d'un ménage français moyen sur une année.

Données :

Consommation moyenne annuelle d'un foyer français : 4710 kWh

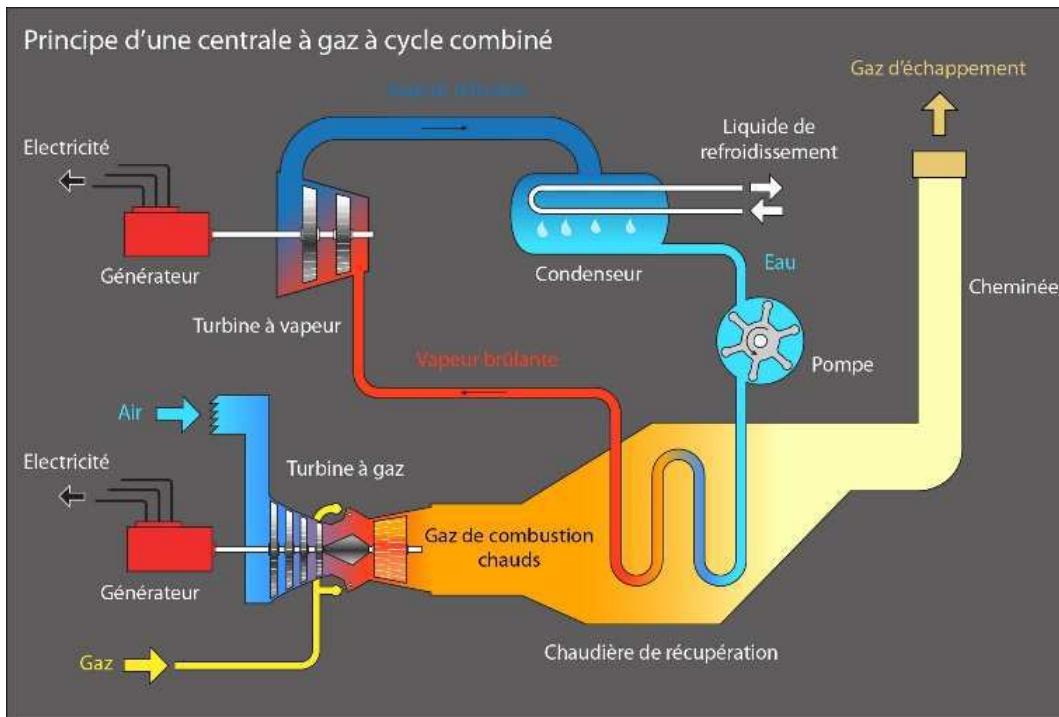
Puissance du vent : $P_{vent} = \frac{1}{2} \times \rho_{air} \times S \times v_{vent}^3$ avec S la surface couverte par les pales et ρ_{air} la masse volumique de l'air.

$$\rho_{air} = 1.2 \text{ kg/m}^3$$

4. A partir de l'expression de l'énergie cinétique et de celle du débit massique d'air passant à travers la surface définie par les pales, retrouver l'expression de la puissance du vent.

Exercice I.18 : Centrale thermique gaz à cycle combiné

Tracer la chaîne énergétique schématisant le fonctionnement d'un radiateur électrique, alimenté par l'électricité produite par l'alternateur du circuit secondaire d'une centrale thermique gaz à cycle combiné (figure ci-dessous).



Fonctionnement :

La combustion quasi instantanée du mélange gazeux (gaz naturel + air), produit une augmentation brutale de la pression et du volume de celui-ci et met en rotation rapide la turbine à gaz (dont le CoP idéal est de l'ordre de 0,56). Il reste encore une certaine quantité de chaleur utilisable dans les gaz de combustion après leur passage dans la turbine à gaz. Ces gaz chauds ($T \sim 400^\circ\text{C}$) sont récoltés dans une chaudière de récupération où ils servent à chauffer de l'eau et à la transformer en vapeur dans un circuit secondaire. Cette vapeur permet d'actionner une deuxième turbine. Cette turbine à vapeur, comme la turbine à gaz, est couplée à un alternateur, qui produit de l'électricité.

Chapitre 2 : Etats physiques du corps pur et changements d'état

- Manipulation de l'équation des GP,
- Notion de pression partielle,
- Mélanges de gaz
- Changements d'état du corps pur
- Pression de vapeur saturante.

Exercice II.1 : Alimentation d'un chauffe-eau

Un chauffe-eau fonctionne avec du méthane (CH_4) que l'on considérera comme un gaz parfait. L'eau entre dans le chauffe-eau à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et en sort à $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un débit de 25 mL.s^{-1} . Calculer la puissance nécessaire (\dot{E}) et le débit gazeux nécessaire (\dot{V}), sachant que le transfert de la chaleur produite par la réaction chimique vers l'eau à chauffer s'effectue avec un rendement de 90 % et que le méthane arrive à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous **1 bar**.

Données : La chaleur de combustion du méthane sous la pression atmosphérique est de -881 kJ.mol^{-1} .

Exercice II.2 : Masse d'un avion

La masse maximale au décollage d'un airbus A320 est de **64500 kg**. Ce type d'avion a une capacité d'accueil de 180 passagers. Pour simplifier, nous considérerons que la totalité des matériaux constituant l'avion, à savoir, les moteurs, la carlingue, l'équipement intérieur, le carburant, etc.... constitue une masse de **42600 kg** et sera notée m_{mat} . Pour obtenir la masse totale à faire décoller, il suffit donc d'ajouter la masse de la phase gazeuse contenue dans l'avion ainsi que la masse des passagers et de leurs bagages. Le décollage est réalisé après « pressurisation de la cabine », de telle sorte que la pression totale dans l'avion est de **1 atm** et que cet air est maintenu à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Calculer la masse de la phase gazeuse, sachant que le volume intérieur est de $V = 260\text{ m}^3$ et que la phase gazeuse présente la même composition que l'air.
2. Calculer la masse des passagers et de leur bagage. Pour cela, nous considérerons qu'en moyenne un passager pèse **70 kg** et transporte un bagage de **20 kg**.
3. Calculer la masse totale à 'faire décoller'.
4. Conclure.

Exercice II.3 : Réaction chimique à volume constant

On souhaite effectuer l'électrolyse (décomposition de l'eau en dioxygène et dihydrogène sous l'action d'un courant électrique) de 10 mL d'eau liquide. On place le tout dans un récipient fermé,

supposé indilatable, et on considèrera la température constante à $20^\circ C$. Le récipient contient aussi initialement un volume $V_0 = 1,0 \text{ L}$ d'air à la pression ambiante.

1. Avec quelle précision connaît-on la pression initiale de l'air ? Pourquoi peut-on considérer que le volume de gaz ne varie pas ?
2. En supposant que l'on arrive à électrolyser toute l'eau, donner les pressions partielles de O_2 , H_2 et N_2 finales.
3. En fait le récipient explose si la pression dépasse $4,0 \text{ bar}$. Quel volume d'eau a été électrolyisé avant l'explosion ?

Exercice II.4 : Gonflage de pneu à différentes saisons

Un automobiliste règle la pression de ses pneus en hiver un jour de grand froid ($-10^\circ C$) à la pression relative préconisée par le constructeur : 2 atm avec une tolérance de 10% . Cette pression relative (affichée sur le manomètre) mesure l'écart entre la pression du pneumatique et la pression atmosphérique.

Quelle sera l'indication du manomètre 6 mois plus tard en été à $30^\circ C$? On suppose l'absence de toutes fuites et une variation négligeable du volume du pneu. Conclure.

Exercice II.5 : Equation de la courbe de vaporisation de l'eau

L'eau bout à $100,0^\circ C$ sous la pression de $1,000 \text{ atm}$. Les coordonnées du point triple sont $0,010^\circ C$ et $0,006 \text{ atm}$.

1. On suppose que la courbe de vaporisation de l'eau peut se modéliser par la relation (1) :

$$P_{vap(atm)}(T) = \exp\left(-\frac{A}{T} + B\right) \quad (1)$$

A et B étant des constantes (T en K)

Déterminez les valeurs numériques de ces constantes A et B lorsque la pression est exprimée en atm.

2. Comment joue l'unité de la pression sur l'expression (1) ?
3. Reporter 4 points, obtenus à partir de l'expression 1 (températures comprises entre $0^\circ C$ et $100^\circ C$), sur la courbe fournie page 13.
4. Etablir l'expression de la température $T_{vap}(P)$ à laquelle l'eau bout à une pression donnée.

A quelle température l'eau bout dans une cocotte-minute® ($P = 1,800 \text{ bar}$) et au sommet du Mont Blanc ($P = 0,550 \text{ atm}$) ?

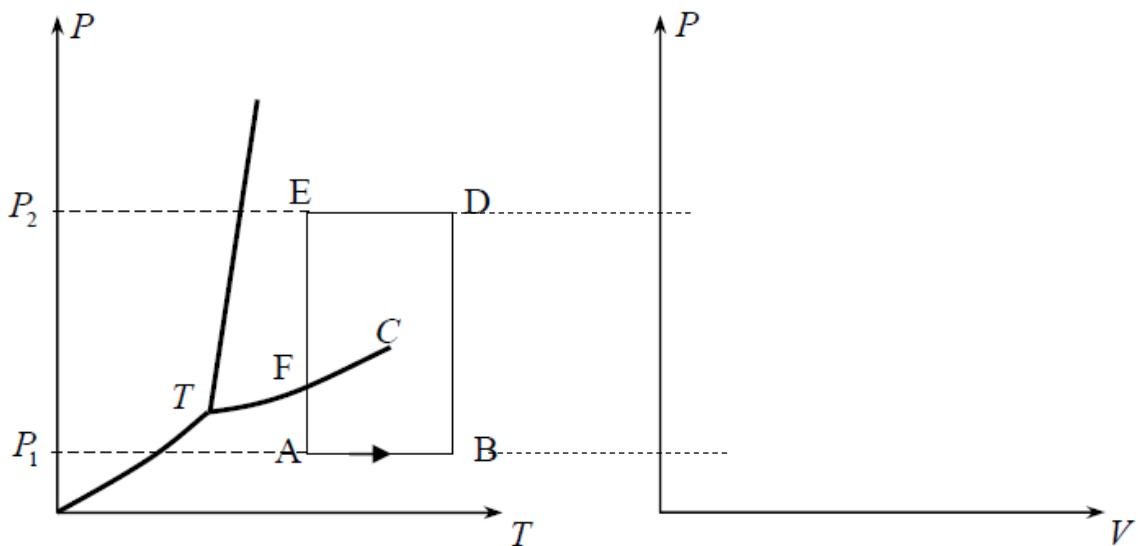
Exercice II.6 :

A 16 bar et $600^\circ C$, quel volume occupent 2 kg d'eau ?

Commenter la démarche utilisée.

Exercice II.7 : Cycle dans les diagrammes (P, T) et (P, V)

Dans le diagramme (P, T) ci-dessous, un corps pur parcourt un cycle $ABDEFA$. Représenter ce même cycle dans le diagramme (P, V) de droite, en ajoutant éventuellement quelques points intermédiaires et en y faisant figurer la courbe de saturation (rosée et ébullition).

**Exercice II.8 : Evaporation d'une flaque d'eau**

Dans une buanderie de dimensions $L = 4,0 \text{ m}$, $l = 3,0 \text{ m}$ et $h = 2,5 \text{ m}$, où la température est de 20°C , et l'humidité relative HR est de 60 % (voir RM2) un enfant renverse un litre d'eau sur le sol.

Peut-il espérer que toute l'eau va s'évaporer s'il n'essaie pas (on considérera que la buanderie est un système fermé) ? Si non, quelle quantité d'eau (en volume) reste à l'état liquide ?

Exercice II.9 : Condenseur de centrale à vapeur

Dans une centrale électrique de grande puissance, le condenseur est en charge de récupérer l'eau (à l'état diphasique liquide + vapeur) à la sortie des turbines et de lui retirer de l'énergie pour qu'elle puisse retourner à l'état liquide et ainsi réintégrer le circuit pompes \rightarrow chaudières \rightarrow turbines.

L'eau du circuit (180 t.h^{-1}) arrive à $0,5 \text{ bar}$ avec un volume spécifique de $3,1247 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ (volume d'un kg du mélange diphasique liquide + vapeur, le volume de la phase liquide étant négligeable devant celui de la phase vapeur) ; elle doit repartir à la même pression et à la même température, à l'état de liquide saturé (c'est-à-dire sans vapeur).

Pour extraire de la chaleur à l'eau de la centrale, les condenseurs utilisent un circuit d'eau secondaire provenant directement d'une rivière. On y préleve de l'eau à 10°C . Pour réduire l'impact écologique de la centrale, on souhaite rejeter l'eau secondaire dans la rivière à une température égale ou inférieure à 35°C .

1 – Quelle est la composition massique de l'état diphasique (indication : calculer le volume spécifique de l'eau entièrement vapeur à 0,5 bar) ?

2 - Quel débit d'eau secondaire minimum doit-on prélever en rivière ?

3 - Pour limiter les rejets de chaleur en rivière, où (et comment) rejette-t-on aussi, en pratique, la chaleur du condenseur ?

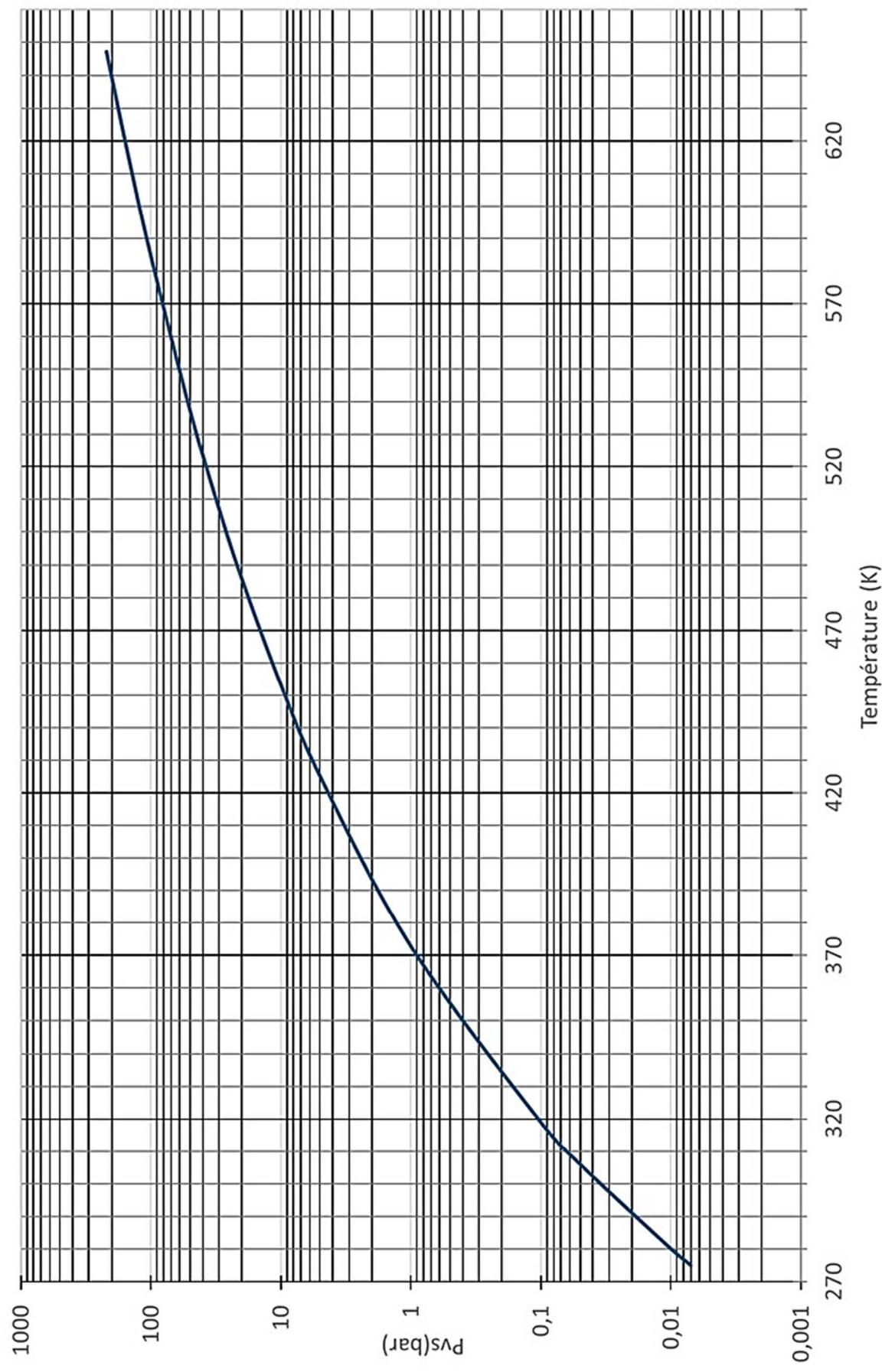
4 - Quelles sont les conséquences des pics de chaleur estivaux liés au réchauffement climatique sur le fonctionnement du condenseur ?

Exercice II.10 : Météo – pluie (corrigé sur Moodle)

Une "bulle" d'air de 1 km^3 , assimilée à un cube d'arrête L , est à une température $T_0 = 30^\circ\text{C}$. Elle est située au-dessus de la mer et se charge en vapeur d'eau jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante. Elle a alors une pression partielle d'air sec de $P_0 = 1,0 \text{ atm}$. Elle s'élève ensuite jusqu'à une altitude de 5000 m où la température est de $T_{5000} = 0,0^\circ\text{C}$ et la pression partielle d'air sec passe à $P_{5000} = 0,5 \text{ atm}$.

1. Exprimer de manière littérale le nombre de moles d'eau $n_{eau,0}$ dans cette bulle avant qu'elle ne s'élève.
2. En se basant sur la conservation de la quantité d'air sec dans la bulle entre 0 et 5000 m , exprimer le volume V_{5000} de cette bulle, quand elle est à l'altitude 5000 m .
3. Donner l'expression littérale du nombre de moles de vapeur d'eau $n_{eau,5000}$ restantes dans cette bulle quand elle est à 5000 m .
4. En supposant que toute l'eau liquide (ou solide) se transforme en précipitation, donner l'expression littérale de la masse de précipitations attendue. Calculer cette masse.

Évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température



Chapitre 3 : Premier principe

- Calculs de travaux, application aux gaz parfaits
- Applications du 1^{er} principe aux changements d'état et aux transformations type (hors adiabatique réversible)

Exercice III.1 : Energie cinétique

Une balle de plomb de 10 g , à la température de 27°C , est lâchée, avec une vitesse initiale nulle, d'une hauteur de 10 m .

1. Calculer l'énergie cinétique et la vitesse de la balle quand elle atteint le sol.
2. Calculer l'élévation de température que subirait la balle si toute son énergie cinétique était transformée en énergie interne lors du contact avec le sol.

Exercice III.2 : Transfert de chaleur

De l'eau contenue dans un récipient peut être brassée par la rotation d'un arbre à palettes connecté à un moteur électrique. Des palettes fixes empêchent une rotation d'ensemble de l'eau. Initialement, le récipient contient 10 L d'eau à la température de 20°C . Le moteur a une puissance de 500 W , il tourne pendant 30 mn et on suppose l'énergie intégralement convertie en énergie mécanique puis en chaleur.

1. Le moteur étant à l'arrêt, et les parois du récipient étant conductrices de la chaleur, on laisse refroidir le système jusqu'à la température initiale de 20°C . Quelle chaleur Q , le système a-t-il cédé à l'extérieur durant cette opération (en J puis en Wh)?
2. Si on réalisait l'expérience avec, cette fois, un récipient aux parois adiabatiques, quelle serait la température finale de l'eau ?

Hypothèse : on néglige la capacité thermique de l'arbre à palettes et du récipient.

Exercice III.3 : Chaleur et travail associés à la vaporisation de l'eau

On vaporise, sous 1 bar , 1 kg d'eau à 100°C .

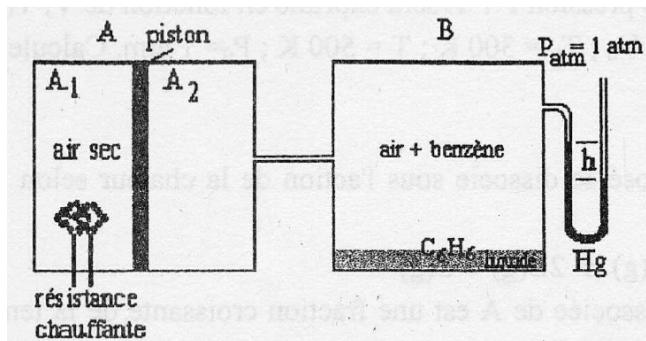
En utilisant les données relatives à l'eau à la fin du poly, calculer :

1. la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur,
2. le travail échangé avec l'extérieur (la vapeur d'eau sera considérée comme un gaz parfait),
3. la variation d'énergie interne du système (eau) par suite de la vaporisation.

Exercice III.4 : Condensation associée à des transformations d'un mélange de GP

Pression de vapeur saturante du benzène (C_6H_6) à $25^\circ C$: $P_{vs} = 98,6 \text{ mmHg}$

Le dispositif représenté sur la figure ci-dessous est constitué par deux cylindres A et B de même volume ($V_A = V_B$) réunis par une tubulure de section faible. Le cylindre A est partagé en deux compartiments A_1 et A_2 par un piston parfaitement étanche. Une résistance chauffante permet de chauffer le gaz contenu dans A_1 . Le compartiment A_1 contient 0,01 mole d'air sec, et l'ensemble ($A_2 + B$) contient de l'air et du benzène (C_6H_6). Les volumes de la tubulure, du piston, de la résistance et du liquide seront négligés vis à vis des volumes gazeux.



1. Initialement, la température de l'ensemble est uniforme : $T_{A1} = T_{A2} = T_B = T = 298 K$, le piston partage A en deux compartiments égaux : $V_{A1} = V_{A2} = 0,5 V_A$, et la pression dans $A1$ est $P = 0,815 \text{ atm}$.

- Calculer (en mm) la hauteur h de mercure, comme défini sur la figure.
- Calculer (en L) les volumes V_A et V_B des deux cylindres.
- Calculer la composition, en fractions molaires, et la densité par rapport à l'air du mélange gazeux contenu dans ($A_2 + B$).

2. L'air sec contenu dans A_1 est lentement chauffé jusqu'à ce que le piston arrive juste en butée et que $V'_{A1} = V_A$ ($V'_{A2} = 0$), la température de A_2 et B restant égale à $T = 298 K$. Calculer :

- la pression P' (en mmHg) dans le compartiment B , la hauteur h' (en mm) et la température $T'_{A1} = T$.
- la composition (en fractions molaires) et la masse volumique du mélange gazeux contenu dans B .

3. Calculer le travail fourni par l'air sec au cours du déplacement du piston.

Remarque : ce travail est, en valeur absolue, égal au travail reçu par le mélange air +benzène qui se comprime de façon isotherme. Ce dernier est la somme des travaux de compression subis par l'air et le benzène gazeux, que l'on pourra calculer séparément.

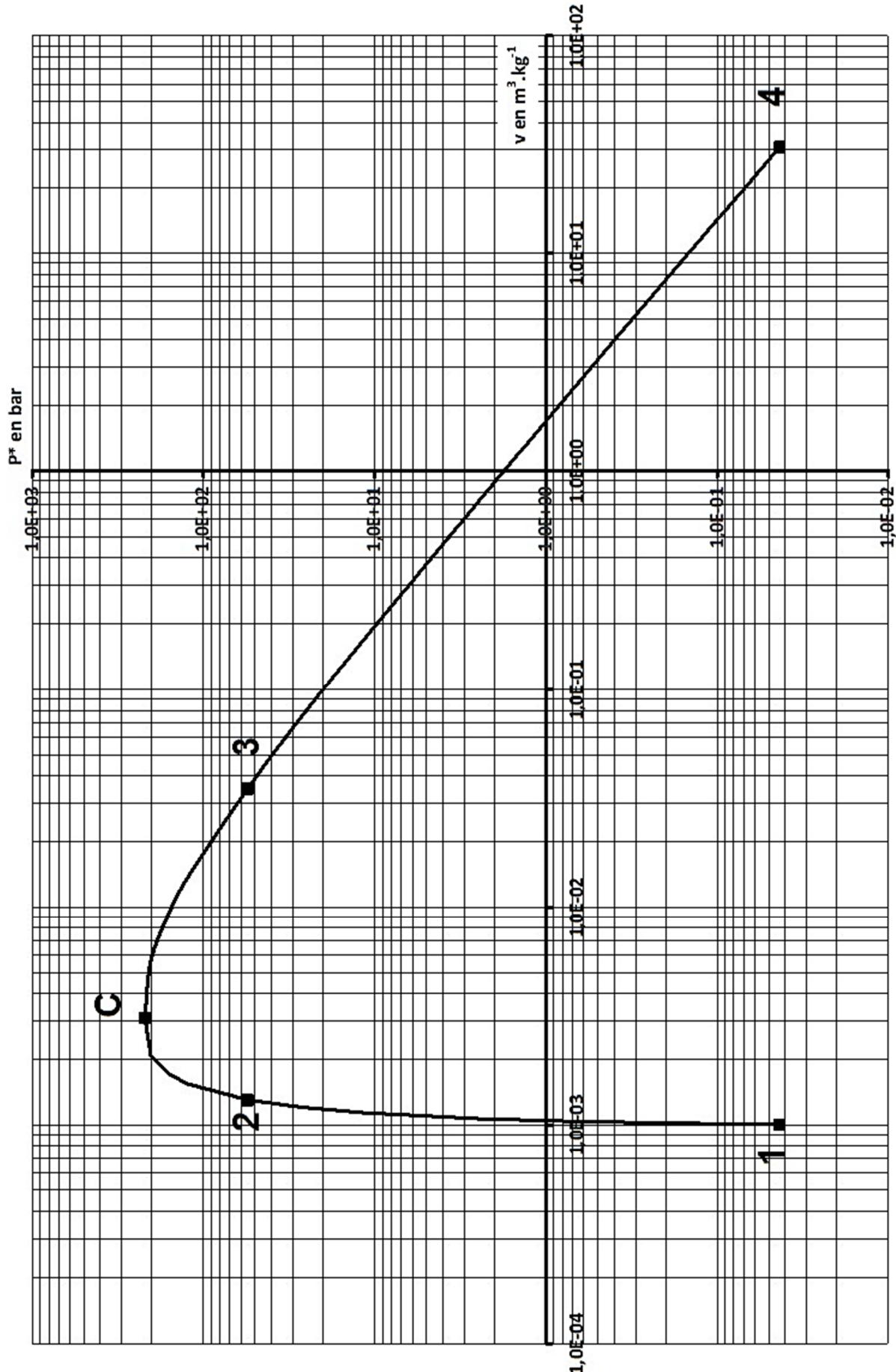
4. Pour la transformation effectuée à la question 2 (chauffage de l'air sec de T à T'), calculer ΔU , et en déduire la chaleur reçue par l'air sec lors du chauffage de T à T' .

Exercice III.5 : Un premier moteur à vapeur (corrigé sur Moodle)

Un(e) ingénieur(e) effectue une expérience avec de la vapeur d'eau, dans l'idée de mettre au point un petit moteur très simple. Il(elle) insère 2 L d'eau liquide à $20^\circ C$ dans un grand cylindre. L'eau est compressée à 2 bar par un piston. On supposera que tout l'air contenu initialement dans le cylindre

est évacué lors de cette première étape, et que seule l'eau liquide est présente. Il(elle) chauffe l'eau, et le piston se déplace en maintenant la pression constante, jusqu'à ce que le volume ait atteint 300 L .

1. Pour décrire la transformation, le diagramme en coordonnées (P, v) est privilégié. La notation v désigne le volume spécifique de l'eau exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. L'allure du diagramme (P, v) du corps pur H_2O est représentée page suivante (*attention ! échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée*). Après avoir identifié les phases présentes dans les différents domaines du diagramme, y représenter l'évolution de l'état du système (*les chiffres 1 à 4 sont inutiles pour cet exercice*). L'état final sera décrit par les valeurs numériques de l'ensemble des variables d'état (penser à utiliser la courbe fournie page 13).
2. Quel a été le travail effectué ?
3. Combien de chaleur a-t-il fallu apporter ? En déduire le coefficient de performance (CoP).
4. Quels seraient les transferts de travail et de chaleur si la détente était poursuivie jusqu'à un volume de 4500 L ? Comment évoluerait le CoP ?



-
- Application du 1^{er} principe aux transformations types y compris adiabatique réversible
 - Recours aux calculs différentiels
 - Coefficient de performance
 - Transformations irréversibles
-

Exercice III.7 : Cycle de Véron

On se propose de faire parcourir, de manière réversible, un cycle à une certaine masse de gaz parfait diatomique et de vérifier la propriété de fonction d'état pour l'énergie interne.

Les quantités de travail et de chaleur, affectées de leur signe, devront être exprimées en kJ à 0,1 unité près. Il est recommandé après chaque question de tracer sur un graphe (P, V) la portion de cycle correspondante en prenant 4 mm pour 1 L en abscisse et 2 mm pour 1 atm en ordonnée.

Soient **10 moles** de ce gaz sous la pression de **100 atm** à la température de **300 K** (état **A** du système).

1. Calculer le volume V_A occupé par le gaz (en litres).
2. Calculer le volume V_B occupé par le gaz après détente isotherme jusqu'à la pression P_B égale à **10 atm**. Calculer les quantités W_1 et Q_1 de travail et de chaleur échangées entre le gaz et le milieu extérieur au cours de ce passage de l'état **A** à l'état **B**.
3. On fait subir ensuite au gaz une transformation isochore jusqu'à la pression de **2 atm** (état **C** du système). Calculer la température T_C du gaz après cette transformation ainsi que les quantités W_2 et Q_2 de travail et de chaleur échangées au cours du passage de **B** à **C**.
4. Pour fermer le cycle, on soumet le gaz à une transformation isobare provoquant une dilatation jusqu'à l'état **D**, puis une compression adiabatique le ramenant à l'état **A**. Calculer le volume V_D et la température T_D du gaz à l'état **D**, puis les quantités W_3 et Q_3 de travail et de chaleur échangées au cours de la transformation **C** → **D** et les quantités W_4 et Q_4 de travail et de chaleur échangées au cours de la transformation **D** → **A**.
5. Après avoir calculé les quantités totales W et Q de travail et de chaleur échangées, vérifier que l'énergie interne du gaz n'a pas varié au cours de ce cycle.
6. Tracer sur un graphe (P, V) le cycle parcouru par le système en sachant que la courbe **AD** passe par les points **A** ($V_A ; 100$), **E** ($4,04 ; 50$), **F** ($6,63 ; 25$), **G** ($12,7 ; 10$), **H** ($20,9 ; 5$) et **D** ($V_D ; 2$). A partir du graphe (P, V) tracé, évaluer graphiquement le travail W précédemment calculé.

Exercice III.8 : Etude d'un moteur de Stirling (corrigé sur Moodle)

Le moteur de Stirling est un système fermé. On suppose que le gaz contenu dans la machine peut être considéré comme parfait diatomique. Le fonctionnement du moteur de Stirling est généralement modélisé par un cycle comportant quatre transformations thermodynamiques supposées réversibles suivantes :

Compression isotherme 1 → 2 à la température T_F . On passe du volume V_1 au volume V_2

Chauffage isochore 2 → 3 jusqu'à la température T_C .

Détente isotherme 3 → 4 à la température T_C jusqu'au volume initial.

Refroidissement isochore 4 → 1 jusqu'à la température T_F .

Durant les transformations isochores, le système est en contact avec l'extérieur représenté par 2 sources chaude et froide, dont les températures sont constantes.

On notera :

W_{1-2} , W_{2-3} , W_{3-4} , W_{4-1} : les échanges d'énergie par travail au cours des transformations 1→2, 2→3, 3→4 et 4→1.

Q_{1-2} , Q_{2-3} , Q_{3-4} , Q_{4-1} : les échanges d'énergie par chaleur au cours de ces mêmes transformations.

1. Compléter le tableau ci-dessous en explicitant les calculs.

	état 1	état 2	état 3	état 4
$T(K)$	300		450	
$V (m^3)$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$		
$P(Pa)$	$1,00 \cdot 10^5$			

2. Déterminer pour la compression isotherme, l'expression du travail W_{1-2} en fonction de V_1 , V_2 , T_F , n et R . Calculer le travail W_{1-2} .

3. Déterminer l'expression de la quantité d'énergie échangée par chaleur Q_{1-2} durant la transformation 1→2 avec la source froide en fonction de V_1 , V_2 , T_F , n et R . Calculer la quantité de chaleur Q_{1-2} .

4. Calculer les travaux W_{2-3} , W_{3-4} et W_{4-1} .

5. Déterminer les quantités de chaleur échangées durant les transformations, 2→3, 3→4 et 4→1. A partir de ces résultats précédents, déterminer la chaleur totale reçue c'est-à-dire la quantité de chaleur échangée pendant le chauffage isochore et la détente isotherme.

6. Discuter les formations possibles du coefficient de performance de cette machine.

7. Le cycle étant constitué des 4 transformations précédentes, représenter le cycle décrit par le fluide sur un diagramme de Clapeyron. A quoi correspond l'aire du cycle dans les coordonnées de Clapeyron?

Exercice III.9 : Détente adiabatique

Calculer le volume final, la température finale et le travail effectué lorsqu'on détend par l'intermédiaire d'un piston et de manière adiabatique $10,0\text{ L}$ d'un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) initialement à 0°C de $1,00\text{ atm}$.

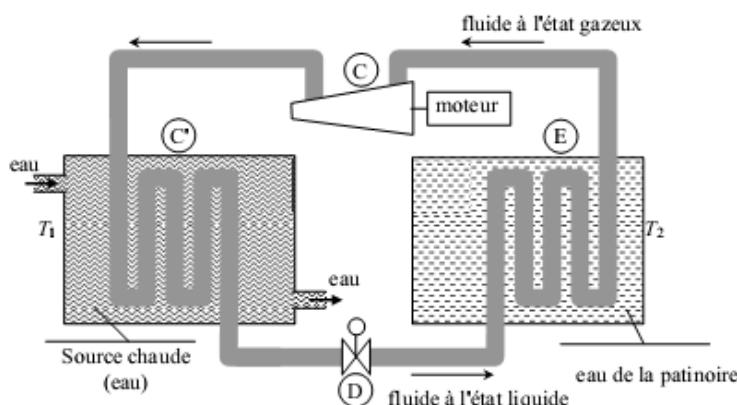
1. De manière réversible
2. Brusquement contre une pression constante de $1,00\text{ atm}$.

Exercice III.10 : Fonctionnement d'une patinoire artificielle.

Une installation frigorifique est constituée essentiellement des 4 organes suivants :

- Un compresseur **C** qui comprime le fluide frigorigène à l'état gazeux en lui fournissant le travail W_C . On considérera cette compression comme adiabatique.
- Un condenseur **C'** couplé à la source chaude constituée d'eau. Dans le condenseur, le gaz se liquéfie à la température T_1 en cédant Q_1 à la source chaude. Le travail échangé au cours de cette étape est noté W_1 .
- Un détendeur **D** qui n'est autre qu'une vanne plus ou moins ouverte. A travers cette vanne, le liquide frigorigène subit une détente (chute de pression) qui provoque un abaissement de la température. Le travail échangé au cours de cette étape est noté W_D .
- Un évaporateur **E**, relié à la source froide constituée par l'eau de la patinoire à geler. Dans l'évaporateur, le liquide frigorigène se vaporise à la température T_2 en empruntant Q_2 à la source froide. Le travail échangé au cours de cette étape est noté W_2 .

Dans le cas de la patinoire étudiée ici, le compresseur a une puissance de 400 C.V. Les températures T_1 et T_2 seront prises égales respectivement à 298 et 268 K.



1. Définir le système. Déterminer les signes de tous les travaux et quantité de chaleur échangés par ce système au cours de chacune des étapes. Quelle est la relation liant ces grandeurs entre elles ?
2. Donner l'expression du coefficient de performance de l'installation en justifiant le raisonnement (on considérera que la somme des travaux $W_1 + W_2$ est négligeable devant W_C).
3. En fonctionnement idéal, le coefficient de performance vaut : $COP_{max} = 8,9$. Après avoir donné la valeur numérique du travail horaire W_C en joules, calculer la quantité de chaleur $-Q_{2,rév}$ enlevée à la source froide chaque heure (on prend alors comme référence la source froide).

4. En fait, la quantité de chaleur enlevée à la source froide est de $-Q_{2,\text{réelle}} = -3,66 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$ (on prend alors comme référence la source froide). Calculer le $\text{CoP}_{\text{réel}}$. Comparez le fonctionnement réel au fonctionnement idéal et commentez le résultat.
5. Avant solidification, l'eau de la piste de la patinoire a une surface de 1800 m^2 et une épaisseur de 4 cm . Sachant que la chaleur latente de fusion de la glace est égale à $-334,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, au bout de combien de temps cette solidification est-elle totale ? (on négligera le temps nécessaire au refroidissement de l'eau de la température ambiante jusqu'à 0°C).
6. Pendant la saison de patinage, le compresseur fonctionne pendant 3 heures par jour pour maintenir la piste en bon état. Sachant qu'il faut 1000 L de fioul par jour pour chauffer l'ensemble des locaux de la patinoire et qu'un litre de fioul dégage $3,5 \cdot 10^7 \text{ J}$ lors de sa combustion complète, quelle économie journalière maximale (en litres de fioul) pourrait être faite si la quantité de chaleur $|Q_{1,3h}| = Q_{2,3h} + W_{C,3h}$ relative à ces trois heures de fonctionnement était utilisée pour chauffer une partie des locaux de la patinoire (on néglige ici la quantité de chaleur échangée lors de l'étape de détente) ?
7. Le fluide frigorigène utilisé était, jusque dans les années 90, du fréon 12 CF_2Cl_2 (masse molaire = 121 g.mol^{-1}). Pour ce fluide à l'état gazeux $C_{p,m} = 611 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $C_{v,m} = 531 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\gamma = 1,15$). Le fréon gazeux entre dans le compresseur sous $1,25 \text{ atm}$ à 0°C . Il en sort à 70°C .
- En considérant que la compression est réversible, quelle est, à la sortie du compresseur, la pression du fréon supposé se comporter comme un gaz parfait ?
 - Le volume total des cylindres où a lieu la compression étant de 80 L , quelle est la masse de fréon comprimée à chaque "tour" du compresseur ?
 - Le compresseur tourne à 700 tours/min . Quelle est la masse de fréon comprimée en une heure ?
 - La chaleur latente d'évaporation du fréon 12 est de $159 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'évaporation de cette masse correspond-elle à la quantité de chaleur réellement enlevée à la source froide ($-Q_{2-\text{réelle}} = -3,66 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$) ?
8. La puissance totale reçue par le fluide de la part du compresseur au cours de son passage dans celui-ci est égale à sa variation d'enthalpie par unité de temps (ΔU augmentée du travail de transvasement $P_2V_2 - P_1V_1$ soit ΔH au total, le tout par unité de temps). Compte tenu de la variation de température au cours de la compression, calculer le rendement propre du compresseur donné par $\frac{\Delta H}{W}$.

Exercice III.11 : Etude d'une centrale électrique à cycle combiné gaz (corrigé sur Moodle)

Les centrales électriques à gaz présentent une grande souplesse d'utilisation contrairement aux centrales nucléaires et aux productions d'électricité d'origine éolienne ou solaire. Elles sont donc utilisées dans la régulation de la production d'électricité (pics de consommation). On s'intéresse dans ce sujet à la centrale électrique de Blénod en Lorraine, convertie en 2010 d'une alimentation au charbon vers une alimentation au gaz naturel. Cette installation repose à présent sur une installation de type Centrale à Cycle Combiné Gaz (CCG) dont le principe général est présenté en annexe 1.

1^{ère} partie : Étude du cycle mis en jeu dans le Circuit Turbine à Combustion (TAC)

Dans cette partie, on se propose d'étudier plus précisément le Circuit Turbine à Combustion (TAC). Du méthane injecté dans de l'air compressé réagit dans la chambre de combustion sans variation du nombre de mole de gaz (selon la réaction : $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{ O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) et les gaz de

combustion sont envoyés dans la turbine à gaz. Ce circuit sera modélisé par un cycle de Brayton dans lequel circule une mole de gaz parfait (en l'absence de toute réaction chimique). Le fonctionnement de la chambre de combustion sera assimilé à l'échauffement du gaz (sans réaction chimique) au contact d'une source de chaleur assimilée à un thermostat, qui fournit au gaz une chaleur de 24 kJ (correspondant à la chaleur produite lors de la combustion d'une certaine quantité de méthane).

Cette mole de gaz ($\gamma = 1,4$) subit les 4 transformations suivantes :

- Une compression adiabatique réversible de l'état $A (P_A = 1,0 \text{ bar}, V_A, T_A = 293 \text{ K})$ vers l'état $B (P_B = 17,0 \text{ bar}, V_B, T_B)$
- Un échauffement monobare de l'état B vers l'état $C (P_C, V_C, T_C)$. Comme expliqué précédemment, on suppose durant cette étape qu'une source de chaleur à la température T_C (extérieure au système) fournit de la chaleur au gaz (non réactif).
- Une détente adiabatique réversible de l'état C vers l'état $D (P_D, V_D, T_D)$
- Un refroidissement monobare de l'état D vers l'état A au contact de l'air extérieur considéré comme une source de chaleur de température T_A .

1. Sachant que, entre l'état B et l'état C (échauffement monobare), le système reçoit la chaleur $Q_{BC} = 24 \text{ kJ}$, déterminer les valeurs de P , V et T pour chacun des états A , B , C et D . Les volumes seront exprimés en litre (à $0,1 \text{ L}$ près), les pressions en bar (à $0,1 \text{ bar}$ près) et les températures en K (à 1 K près). On montrera notamment que $T_B = 655 \text{ K}$ et que $T_C = 1480 \text{ K}$.

2. Représenter schématiquement les points A , B , C et D dans un diagramme de Clapeyron (P, V). Justifier l'allure des courbes reliant les points A à B et C à D .

3. Exprimer littéralement les travaux échangés par le gaz, au cours des 4 transformations, en fonction des températures seulement (et des paramètres R et γ). Application numérique.

4. Exprimer littéralement les chaleurs échangées par le gaz au cours des 4 transformations, en fonction des températures seulement (et des paramètres R et γ). Application numérique.

6. Déterminer si ce cycle est moteur ou récepteur. En déduire l'expression littérale du *CoP* puis sa valeur numérique.

2^{ème} partie : Étude du Circuit Turbine à Vapeur (TAV)

Dans cette partie, on se propose d'étudier plus précisément le Circuit Turbine à Vapeur (TAV). De l'eau liquide est envoyée à contre-courant des gaz issus de la turbine à gaz dans le générateur de vapeur. Au contact de cette source chaude, de la vapeur d'eau est formée et injectée dans une turbine à gaz qui actionne l'alternateur n°2. L'eau est ensuite liquéfiée puis l'eau liquide est comprimée dans une pompe d'alimentation avant d'être réinjectée dans le générateur de vapeur.

Pour cette étude, le diagramme en coordonnées (P, v) est privilégié. La notation v désigne le volume spécifique de l'eau exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. L'allure du diagramme (P, v) du corps pur H_2O est représentée en annexe 2 (attention ! échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée).

Données relatives au diagramme de l'annexe 2 : coordonnées de quelques points

	ν en $m^3.kg^{-1}$	P^* en bar	T en °C
Point n°1	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-2}$	30
Point n°2	$1,3 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^1$	270
Point n°3	$3,5 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^1$	270
Point n°4	$3,1 \times 10^1$	$4,3 \times 10^{-2}$	30
Point Critique C	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^2$	374

D'après Techniques de l'ingénieur – Propriétés thermodynamiques de l'eau – Pierre PERRON

7. Identifier clairement sur le tracé en annexe 2 les courbes de rosée et d'ébullition.

8. Indiquer sur cette annexe 2 les phases présentes dans les différents domaines du diagramme.

L'eau du circuit turbine à vapeur subit les transformations suivantes :

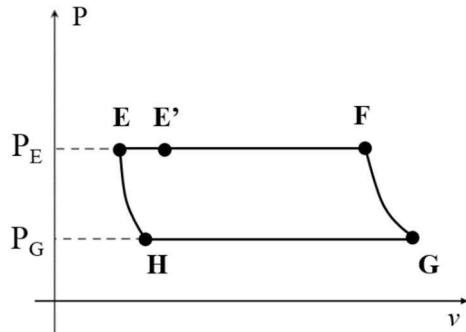
- De E à F : échauffement isobare du liquide à la pression $P_E = 55$ bar jusqu'à un état de liquide saturant (état noté E'), puis vaporisation totale jusqu'à un état de vapeur saturante (état F).
- De F à G : détente adiabatique réversible dans la turbine, de la pression P_E à la pression $P_G = 43$ mbar.
- De G à H : liquéfaction totale dans le condenseur, jusqu'à un état de liquide saturant ;
- De H à E : compression adiabatique réversible, dans la pompe d'alimentation, de la pression P_G à la pression P_E , du liquide saturant sortant du condenseur.

Indications :

Etat de liquide saturant : le point associé se trouve sur la courbe d'ébullition dans le diagramme (P, ν)

Etat de vapeur saturante : le point associé se trouve sur la courbe de rosée dans le diagramme (P, ν)

Le cycle associé en coordonnées (P, ν) est le suivant :



Cycle du Circuit Turbine à Vapeur (TAV)

Données :

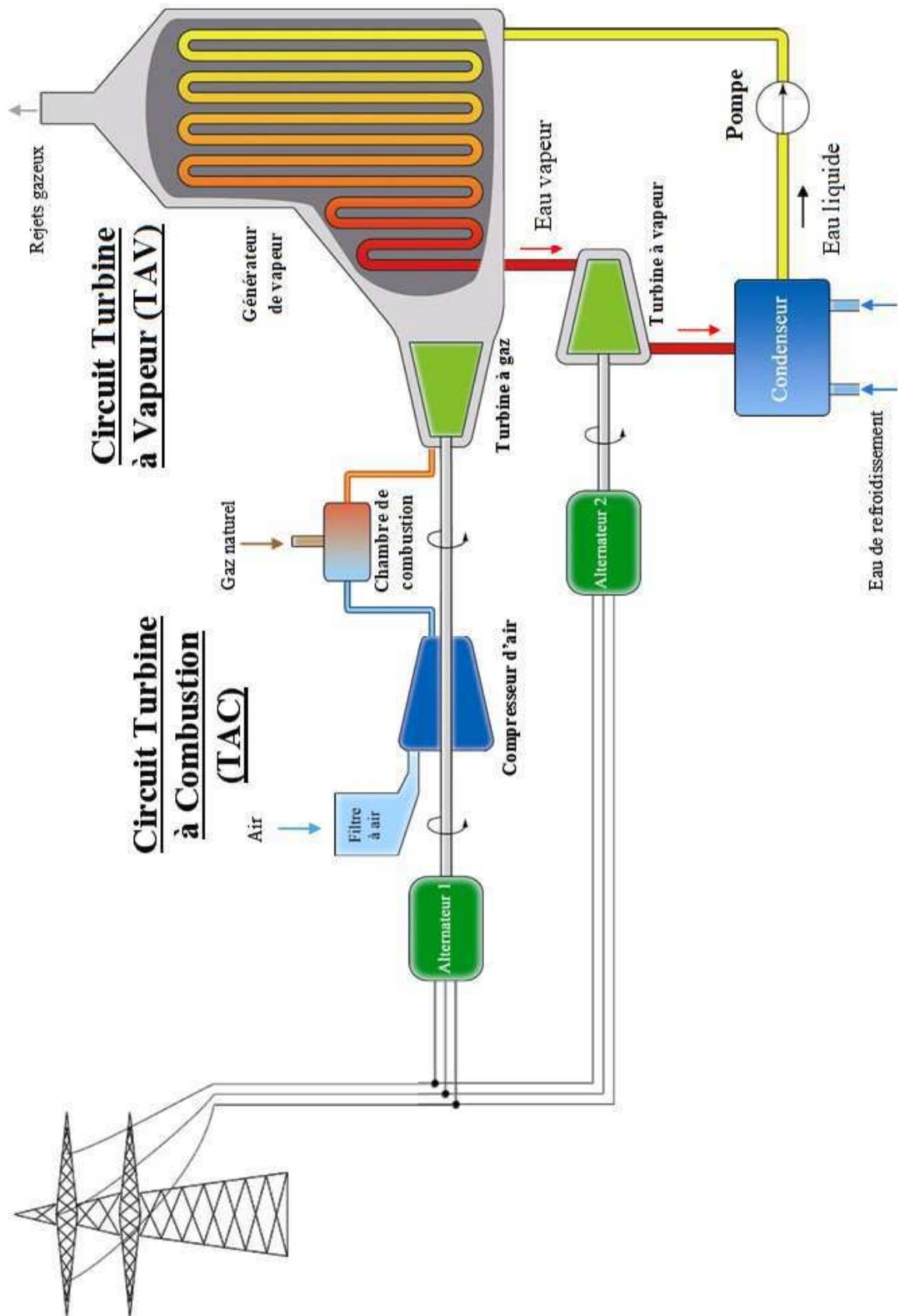
- Au point E : $P = P_E = 55$ bar ; $\nu = 5 \times 10^{-4} m^3.kg^{-1}$
- Au point G : $P = P_G = 43$ mbar ; $\nu = 2,1 \times 10^1 m^3.kg^{-1}$

9. Justifier pourquoi les transformations $E' \rightarrow F$ et $G \rightarrow H$ sont représentées par des horizontales en coordonnées (P, ν). Préciser la température aux points E', F, G et H .

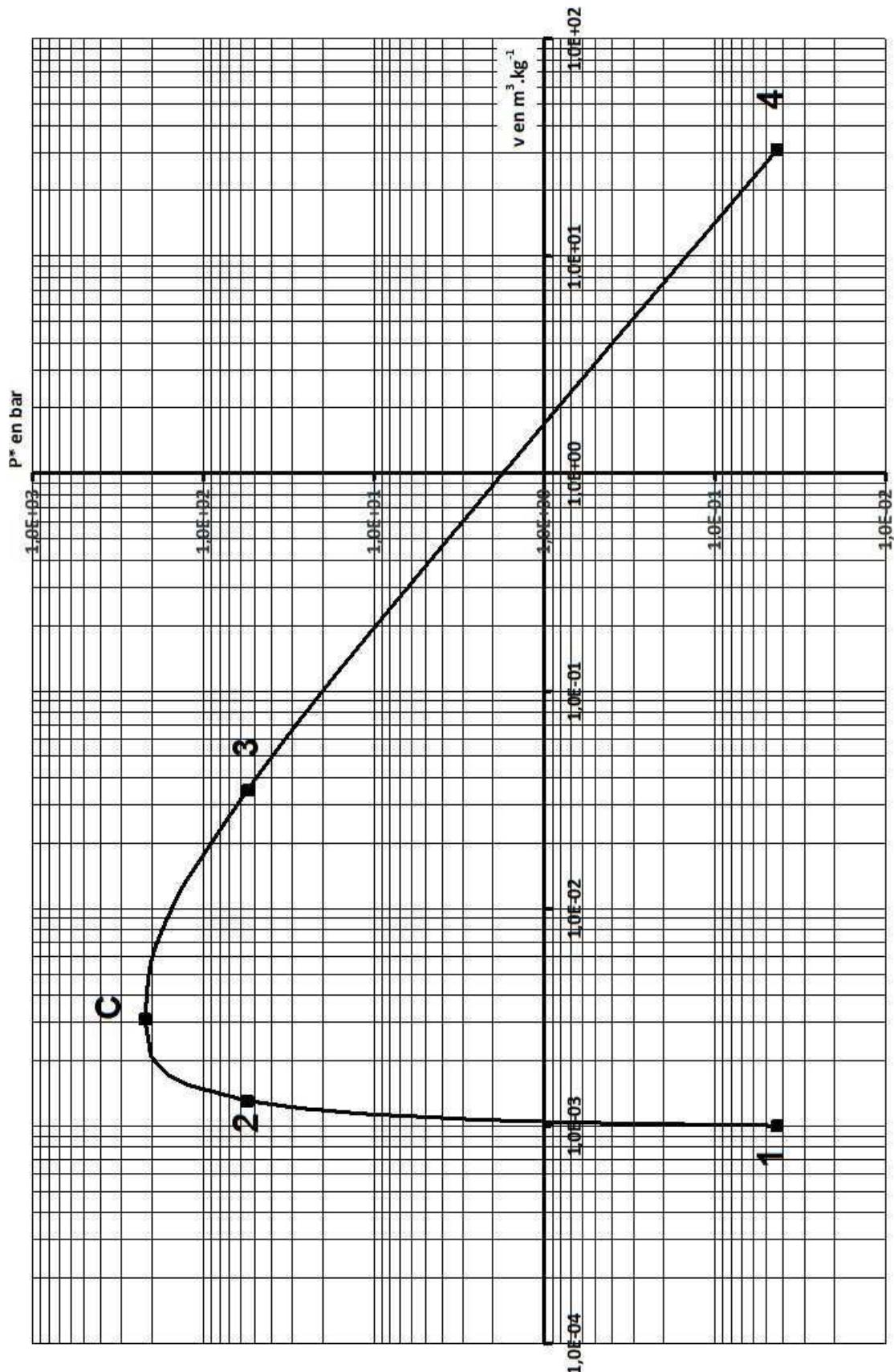
10. Superposer précisément ce cycle au diagramme (P, ν) tracé sur l'annexe.

11. Placer les points *E*, *F*, *G* et *H* sur le schéma général du circuit *TAV* reproduit en annexe 1.

Annexe 1 : Schéma de principe d'un Cycle Combiné Gaz – Source interne EDF



Annexe 2 :



Chapitre 4 : Le second principe et l'entropie

- Calculs de variation d'entropie sur différents types de transformations
- Applications du second principe

Exercice IV.1 : Transformations type

A partir de l'état A (1 atm ; 30 L ; 250 K), un gaz parfait diatomique subit les transformations suivantes :

- | | |
|-----|--|
| AB | Monotherme réversible jusqu'à $P_B = 1,5$ atm |
| | Monotherme irréversible contre $P_{ext} = 1,5$ atm |
| AC | Isochore réversible jusqu'à $T_C = 300$ K |
| | Isochore irréversible par contact avec $T_{ext} = 300$ K |
| AD | Isobare réversible jusqu'à $T_D = 300$ K |
| | Monobare irréversible par contact avec $T_{ext} = 300$ K |
| AE | Adiabatique réversible jusqu'à $P_E = 1,5$ atm |
| AE' | Adiabatique irréversible contre $P_{ext} = 1,5$ atm |

1. Déterminer la valeur des variables d'état (P, V, T) pour les états d'équilibre B, C, D, E et E' .
2. Faire un tableau récapitulant pour toutes les transformations : W ; Q ; ΔU_σ ; ΔH ; ΔS_σ ; ΔS_{ext} ; ΔS_{total} (énergies en J et entropies en $J \cdot K^{-1}$).
3. Faire une représentation graphique de toutes les transformations en coordonnées (P, V) et (T, S).

Exercice IV.2 : Cycle de Véron

Reprendre l'*exercice III.7* (énoncé + résultats).

1. Avec les données de cet exercice, calculer les variations d'entropie ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 et ΔS_4 du gaz au cours des transformations respectivement isotherme, isochore, isobare et adiabatique.
2. Vérifier que l'entropie est une fonction d'état. Tracer le diagramme représentatif de la suite de transformations en coordonnées (T, S).
3. Évaluer graphiquement la quantité de chaleur mise en jeu au cours du cycle.

Exercice IV.3

Pour l'ensemble de l'exercice, on assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait et on néglige le volume massique de l'eau liquide devant le volume massique de la vapeur d'eau. On donne $T_1 = 373\text{ K}$, $P_1 = P_{\text{vs}}(T_1) = 1\text{ bar}$

1) On place 10 g d'eau liquide dans une enceinte maintenue au contact d'un thermostat à la température T_1 et munie d'un piston soumis à une pression constante P_1 . On déplace lentement le piston de manière à augmenter le volume jusqu'à vaporiser toute l'eau en maintenant la pression à P_1 et la température à T_1 .

a) Calculer la valeur du volume V_f final pour que, dans l'état d'équilibre final, l'eau soit entièrement à l'état vapeur à la température T_1 et à la pression de vapeur saturante P_1 .

b) Calculer, pour l'évolution précédente, la quantité de chaleur Q reçue par l'eau, la variation d'entropie de l'eau ΔS_σ et la variation d'entropie du thermostat ΔS_{TH} . Conclure sur la réversibilité ou l'irréversibilité de la transformation.

2) On dispose maintenant d'une enceinte indéformable de volume $V=V_f$ maintenue au contact d'un thermostat à la température T_1 et on place dans cette enceinte une ampoule de volume négligeable devant V contenant 10 g d'eau liquide à T_1 et P_1 . On fait le vide dans l'enceinte autour de l'ampoule puis on provoque l'ouverture de l'ampoule dans l'enceinte.

a) parmi les grandeurs W , Q , ΔU , ΔH , ΔS_σ , ΔS_{univ} , ΔS_{TH} quelles sont celles qui ont changé par rapport à la question 1). Expliquer.

b) déterminer les nouvelles valeurs de ces grandeurs et conclure sur la réversibilité ou l'irréversibilité de la transformation.

3) Dans la deuxième expérience, on suppose maintenant que le volume V de l'enceinte est inférieur à V_f . Exprimer la fraction molaire de vapeur dans l'état d'équilibre final en fonction de V et V_f .

4) On suppose que le volume V est supérieur à V_f . Déterminer la pression dans l'état final en fonction de P_1 , V et V_f .

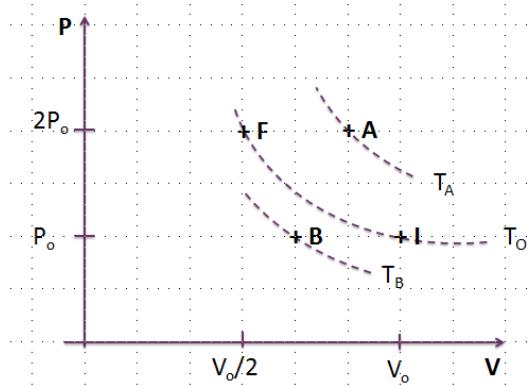
Exercice IV.4 : Chauffage sportif (corrigé sur Moodle)

Un étudiant INSA de première année, adepte des salles de gym et un peu juste sur son budget décide d'utiliser ses cours de Thermodynamique pour développer un système permettant de chauffer sa chambre d'étudiant tout en faisant du sport. Son idée est de convertir le travail de compression d'un gaz en chaleur.

Les 2 parties de cet exercice sont indépendantes, mais des informations citées dans le texte du I-A peuvent servir pour le I-B.

A- Modélisation du problème :

On considère un système de n_0 moles d'air enfermées dans un cylindre avec un piston mobile. A l'état initial (I) le système est en équilibre avec l'air de la pièce dans laquelle il se trouve, dont la température sera supposée constante égale à T_0 et dont la pression également constante vaut P_0 . On note V_0 le volume du système dans son état initial. L'idée est de comprimer l'air contenu dans le cylindre jusqu'à un état F puis de relâcher le piston pour retourner à l'état initial en faisant subir à l'air le cycle suivant :



- Transformation 1 de I (T_0, P_0, V_0) à A ($T_A, P_A=2P_0, V_A$) : l'air dans le cylindre est d'abord comprimé brutalement par l'étudiant sous une pression de $2P_0$.
 - Transformation 2 de A à F ($P_F=2P_0, T_F=T_0, V_F=V_0/2$) : tout en maintenant une pression de $2P_0$, l'étudiant attend que l'air dans le cylindre soit à l'équilibre thermique avec l'air de la pièce (considéré comme un thermostat à la température T_0).
 - Transformation 3 de F à B ($T_B, P_B=P_0, V_B$) : l'étudiant relâche brutalement le piston.
 - Transformation 4 de B à I : on attend que l'équilibre thermique se fasse à nouveau.
- 1) Expliquer pourquoi on peut considérer que les transformations 1 et 3 sont adiabatiques et que les transformations 2 et 4 sont monobares.
 - 2) a) Donner les expressions des travaux échangés pendant les 4 transformations W_1, W_2, W_3, W_4 en fonction de P_0, V_0, V_A et V_B .
 - b) Donner les expressions des chaleurs échangées pendant les 4 transformations Q_1, Q_2, Q_3 , et Q_4 en fonction de grandeurs à prendre parmi $T_0, T_A, T_B, \bar{C}_v, \bar{C}_p, n_0, R$.
 - 3) Montrer que la chaleur reçue par la pièce au cours d'un cycle vaut $P_0V_0/2$.
 - 4) En écrivant de 2 manières différentes le travail échangé lors de la compression (1+2) (passage de I à F), montrer que $T_A = T_0 \frac{2\gamma-1}{\gamma}$. De la même manière (grâce au travail de la détente 3+4), montrer que $T_B = T_0 \frac{\gamma+1}{2\gamma}$.
 - 5) Exprimer la variation d'entropie du système, puis de la pièce, au cours du cycle.
 - 6) Vérifier que ce cycle est effectivement possible mais irréversible.

B- Faisabilité du projet, ordres de grandeur :

On suppose que la chambre a un volume d'air $V=25 \text{ m}^3$, et que la pression dans la chambre est constante égale à P_0 . La chambre étant relativement bien isolée, lorsque l'étudiant rentre le soir, la température de la chambre est rarement en dessous de $T_{\min} = 17^\circ\text{C}$. Mais pour travailler correctement l'étudiant apprécie que la température de la pièce soit à $T_{\max} = 21^\circ\text{C}$. Pour ne pas prendre trop de place dans sa chambre, l'étudiant créé un cylindre de longueur $L = 2,0 \text{ m}$ et de section $S = 10 \text{ cm}^2$.

- 7) Calculer le nombre de moles d'air $n_{\text{pièce}}$ dans la pièce.
- 8) Calculer l'apport de chaleur Q_{total} nécessaire pour faire passer la pièce de T_{\min} à T_{\max} .
- 9) Si, comme dans la partie A, on veut que la compression s'effectue sous une pression de $2P_0$, quelle force l'étudiant doit-il exercer sur la section du cylindre à chaque cycle en plus de la force de pression atmosphérique? Cela vous semble-t-il raisonnable ? (justifier)
- 10) Combien de cycles l'étudiant doit-il effectuer chaque soir pour chauffer sa pièce ? Cela vous semble-t-il raisonnable ?

Exercice IV.5 : Utilisation d'une pompe à chaleur pour chauffer une piscine

Un centre de loisirs, installé à proximité d'un lac, souhaite construire une piscine chauffée.

Le cahier des charges est le suivant :

- La piscine contient 200 m^3 d'eau (masse d'eau M)
- L'eau est prélevée directement dans le lac.
- La température moyenne du lac est $T_L = 283 \text{ K}$.
- La température de la piscine est fixée à $T_P = 303 \text{ K}$.

1/ Le bureau d'étude décide de proposer une pompe à chaleur pour ce projet, qui utilise le lac comme source froide pour fonctionner. Donner l'expression littérale, en fonction de M , C , T_L et T_P , du travail mécanique mis en jeu dans le dispositif pour chauffer l'eau de la piscine de T_L à T_P ? Calculer l'énergie électrique consommée.

Données et hypothèses :

- *La pompe à chaleur fonctionne de manière réversible.*
- *La chaleur provenant de cette machine est intégralement transférée à l'eau.*
- *Le rendement du moteur électrique est égal à 95%.*

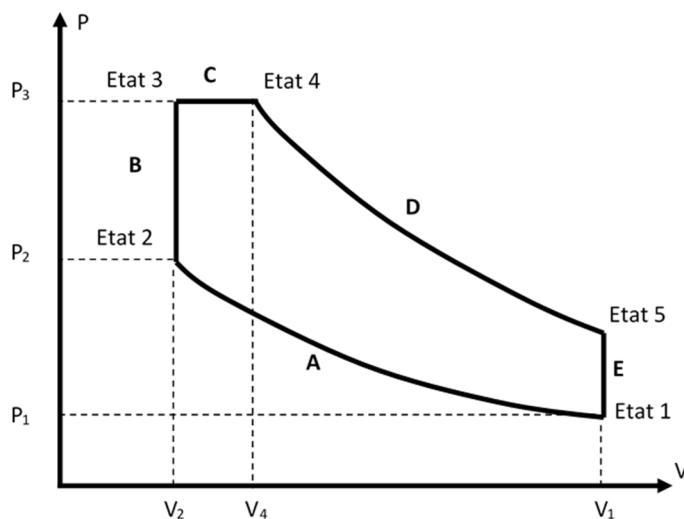
2/ Quelle aurait été l'élévation de température de l'eau de la piscine si la même énergie électrique avait été utilisée directement dans résistance chauffante, en supposant que la totalité de la chaleur est transmise à l'eau. Commenter.

Exercice IV.6 : Etude d'un cycle thermodynamique pour le fonctionnement d'un moteur Diesel

Le fonctionnement d'un moteur Diesel peut être décrit par un cycle thermodynamique théorique comme cela a été détaillé dans *E3 – Machines thermiques*.

Dans l'état initial (Etat 1), on considère une mole de gaz parfait qui occupe un volume V_1 à la température T_1 , sous la pression P_1 . On fait subir à cette mole de gaz parfait les transformations réversibles suivantes :

- A - Compression adiabatique jusqu'au volume V_2 tel que $V_1/V_2 = a$
- B - Augmentation de la pression, par un apport de chaleur à volume constant, jusqu'à la pression P_3 telle que $P_3/P_2 = b$
- C - Dilatation, par un apport de chaleur à pression constante, jusqu'au volume V_4 tel que $V_4/V_3 = c$
- D - Détente adiabatique jusqu'au volume $V_5 = V_1$
- E - Refroidissement à volume constant jusqu'à la pression P_1 .



1/ Exprimer en fonction de T_1 , a , b , c et $\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$, les températures T_2 , T_3 et T_4 en supposant les capacités thermiques \bar{C}_p et \bar{C}_v indépendantes de la température. Montrer que $T_5 = b c^\gamma T_1$.

2/ Exprimer en fonction de \bar{C}_v , γ et des rapports T_3/T_2 , T_4/T_3 et T_1/T_5 la variation totale d'entropie d'une mole de gaz parfait parcourant ce cycle. Vérifier à l'aide des résultats trouvés en 1/ que l'entropie est fonction d'état.

3/ Soient Q_1 la quantité totale de chaleur échangée par le gaz parfait avec le milieu extérieur au cours des transformations **B** et **C**, Q_2 la quantité de chaleur échangée au cours de la transformation **E**, et W le travail total échangé au cours du cycle.

- Quels sont, pour la mole d'air prise comme référence, les signes de Q_1 , Q_2 et W ?
- Quelle relation existe-t-il entre Q_1 , Q_2 et W ? Justifier la réponse.
- Exprimer Q_1 et Q_2 en fonction de \bar{C}_v , T_1 , a , b , c et γ .

4/ Montrer que le $COP = 1 - \frac{bc^\gamma - 1}{a^{(\gamma-1)}(b-1 + \gamma b(c-1))}$

Chapitre 5 : La thermochimie

- Thermochimie, tableau d'avancement, loi de Hess
- Combustion, combustibles
- Loi de Kirchhoff
- Applications pour la production et le stockage de l'énergie.

Exercice V.1 :

1. Ecrire les réactions correspondant aux enthalpies standards de formation de l'aniline liquide $C_6H_5N_{(liq)}$, du dioxyde de carbone gazeux $CO_{2(g)}$, et de l'eau liquide à 25°C.
2. Ecrire la réaction de combustion de l'aniline liquide dans le dioxygène pur, à la pression de 1 bar, à 298 K (conditions monotherme et monobare) conduisant à de l'eau liquide, du dioxyde de carbone gazeux et du diazote gazeux.
3. Combiner toutes ces équations, ou définir un cycle les mettant en jeu, pour exprimer l'enthalpie molaire standard de combustion de l'aniline à 25°C en fonction des enthalpies de formation des corps purs impliqués. Calculer sa valeur.

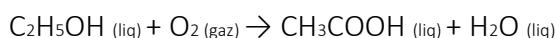
On réalise la combustion de 4,65 g d'aniline liquide dans le dioxygène pur en excès, à la pression de 1 bar, à 298 K (conditions monotherme et monobare).

4. Calculer la chaleur dégagée par cette combustion. On supposera la réaction totale.
5. La réaction de combustion est-elle endo ou exothermique ?

Exercice V.2 :

La combustion à 25°C, sous la pression constante de 1 bar, d'une quantité à déterminer d'éthanol liquide C_2H_5OH , avec formation d'eau liquide, et en présence d'une mole de dioxygène gazeux dégage 343 kJ.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction de combustion de l'éthanol.
2. Calculer la quantité (en moles) d'éthanol utilisé, sachant qu'il reste après la réaction 5,60 L de dioxygène gazeux dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).
3. Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion de l'éthanol à 25°C.
4. Quelle est la variation d'énergie interne standard relative à cette réaction ? Préciser les hypothèses nécessaires à ce calcul.
5. Sachant qu'à 298 K l'enthalpie molaire de combustion de l'acide éthanoïque $CH_3COOH_{(liq)}$ est égale à - 873,62 kJ.mol⁻¹, calculer l'enthalpie de la réaction suivante à cette température :



Exercice V.3 : Combustion et température adiabatique de flamme

L'enthalpie standard de la réaction d'hydrogénéation de l'éthyne $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ gazeux en éthane $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ gazeux n'est pas mesurable directement par calorimétrie en raison des nombreux sous-produits de réaction qui se forment. Par contre, il est possible de déterminer par calorimétrie les enthalpies standard de combustion (réaction avec le dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ donnant de l'eau liquide et du CO_2 gazeux) de l'éthyne ($\Delta_{c1}\bar{H}_{298K}^0 = -1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), de l'éthane ($\Delta_{c2}\bar{H}_{298K}^0 = -1411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ ($\Delta_{c3}\bar{H}_{298K}^0 = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1. Écrire toutes les équations bilans des réactions chimiques citées.
2. Déduire de ces résultats expérimentaux la valeur de l'enthalpie standard de la réaction d'hydrogénéation de l'éthyne à 25°C.
3. Recalculer à présent cette valeur (enthalpie standard de la réaction d'hydrogénéation de l'éthyne gazeux) à l'aide des enthalpies standard de formation tabulées. Comparer à la valeur obtenue précédemment.
4. Calculer, à partir des tables, l'entropie standard de la réaction d'hydrogénéation de l'éthyne gazeux. Commenter le signe.

On s'intéresse plus précisément à la réaction de combustion de l'éthyne dans le dioxygène avec formation d'eau liquide.

5. Calculer l'énergie interne standard de cette réaction.
6. Calculer l'enthalpie molaire standard $\Delta_r\bar{H}_{298(2)}^0$ correspondant à la même réaction mais avec formation de vapeur d'eau.

Un chalumeau est alimenté à 25°C sous 1 bar, par un mélange constitué, en proportions molaires, de 1/6 d'éthyne et de 5/6 de dioxygène.

7. Calculer la température maximale de la flamme de ce chalumeau. Pour cela, on considérera en première approximation les capacités calorifiques comme indépendantes de la température. On considérera également le processus comme adiabatique.
8. Comment aurait évolué cette température si le chalumeau avait été alimenté par de l'air, conduisant aux mêmes proportions relatives d'éthyne et de dioxygène et en considérant les mêmes hypothèses que dans la question précédente ? Justifiez.

Exercice V.4 : Combustion du gaz naturel dans une centrale à cycle combiné gaz (cf exercice III.11) (corrigé sur Moodle)

Les réactions de combustion s'effectuent le plus souvent à pression constante. On s'intéresse à la combustion du gaz naturel, assimilé à du méthane pur de formule $\text{CH}_4(\text{g})$ dans une centrale électrique à cycle combiné gaz. Dans le cas où suffisamment d' O_2 est apporté, on a affaire à la combustion dite « complète » avec formation de CO_2 et H_2O sous forme vapeur selon la réaction suivante :

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (\text{réaction 1})$$

1. Calculer la valeur de l'enthalpie standard notée $\Delta_r\bar{H}_1^0(298K)$ de la réaction de combustion du méthane (réaction 1).

2. Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298K soit nulle.

3. Calculer la variation d'entropie standard notée $\Delta_r \bar{S}^0_{(298K)}$ associée à la réaction 1.

4. Calculer la variation d'entropie de l'extérieur $\Delta S^0_{\sigma 1(298K)}$ du système chimique, considéré comme un thermostat à température $T_{\sigma 1} = 298 K$.

5. Calculer la variation d'entropie de l'univers. Que vient confirmer ce résultat numérique ?

On appelle TEP (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion complète d'une tonne de pétrole à $T = 298K$ sous la pression P° . On donne : $1 \text{ tep} = 42 \cdot 10^9 J$.

6. Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions peut libérer une énergie de 1 TEP. Commenter.

Si la quantité de O_2 apportée n'est pas suffisante, la réaction de combustion du méthane est dite « incomplète », et les produits formés sont alors $CO_{(g)}$ et $H_2O_{(g)}$ (réaction 2).

7. Écrire la réaction de combustion incomplète avec formation d'eau sous forme vapeur (réaction 2).

8. Citer deux inconvénients majeurs (l'un sanitaire, l'autre énergétique) de cette réaction par rapport à la réaction de combustion complète (réaction 1).

On considère un volume $V_{CH_4} = 1,00 \text{ m}^3$ de méthane pur, gaz parfait pris à 298K sous une pression $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

9. Calculer la quantité de méthane correspondante, exprimée en nombre de mole.

10. Calculer la quantité minimale de O_2 (en mole) nécessaire pour consommer totalement le méthane selon la réaction de combustion complète (1). Si le O_2 était apporté par de l'air, quelle serait la quantité correspondante d'air exprimée en mole ? Quel serait alors le rapport massique entre l'air et le méthane ?

11. Calculer la quantité de O_2 (en mole) nécessaire pour consommer totalement le méthane selon la réaction de combustion incomplète (2). Quelle serait la quantité correspondante exprimée en mole ? Quel serait alors le rapport massique entre l'air et le méthane ?

Lors de la mise en œuvre de la combustion du méthane dans la centrale, le rapport massique entre l'air apporté et le méthane est de 45. Pour les calculs, on considérera que la quantité de méthane initiale est $n_{0,CH_4} = 10 \text{ moles}$.

12. Déduire que la réaction de combustion qui a lieu est la combustion (1).

13. Donnez la valeur de l'avancement molaire de réaction, ξ , compte tenu des conditions expérimentales. Pour cela, vous établirez un tableau d'avancement rassemblant les quantités de matière (en mole) de toutes les espèces constituant le système.

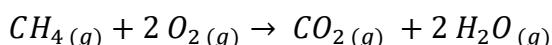
14. Déterminer la composition du mélange gazeux après combustion complète, exprimée sous la forme de fraction molaire.

La réaction de combustion dans la chambre de combustion de la centrale étant rapide, aucun échange de chaleur n'est observé avec l'extérieur.

15. Déterminer la température finalement atteinte par le mélange gazeux si on considère que la totalité de la chaleur cédée par la réaction ne sert qu'à chauffer ce mélange. La démarche sera clairement explicitée, en s'aidant par exemple d'un cycle rappelant parfaitement les conditions et hypothèses considérées pour établir les expressions littérales.
16. Dans la question précédente, la capacité calorifique de la chambre de combustion a été négligée. Si on considère que celle-ci vaut 2240 J.K^{-1} , déterminer la température finale du système {mélange gazeux / chambre de combustion} initialement à l'équilibre à 298K.

Exercice V.5 : Combustion du gaz naturel, influence de la température de réaction

Dans la centrale électrique à cycle combiné gaz de l'exercice précédent, un échangeur de chaleur a été ajouté sur les lignes d'alimentation en gaz naturel et dioxygène. La réaction de combustion est inchangée mais se déroule maintenant à 500K.



1. Calculer la valeur de l'enthalpie standard notée $\Delta_r\bar{H}_{(500K)}^0$ de la réaction de combustion du méthane (réaction 1), en faisant l'hypothèse que les capacités thermiques sont indépendantes de la température (en utilisant les propriétés données à 298 K). Commentaire.
2. Refaire le même calcul en utilisant les lois de variation en température des capacités thermiques molaires sous la forme $C_P (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) = a + bT + cT^2$ avec

	$\text{CH}_4(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
a	14,23	25,73	32,22	30,13
b	$75,3 \times 10^{-3}$	$12,97 \times 10^{-3}$	$22,18 \times 10^{-3}$	$10,46 \times 10^{-3}$
c	$-18,00 \times 10^{-6}$	$-3,77 \times 10^{-6}$	$-3,35 \times 10^{-6}$	0

Exercice V.6 : Thermochimie et nutrition

Le saccharose est un sucre extrait de certaines plantes, principalement de la canne à sucre et de la betterave sucrière, il est très largement utilisé pour l'alimentation humaine.

1. Écrire l'équation de la réaction standard de formation du saccharose solide.
2. Écrire l'équation de la réaction de combustion du saccharose (solide) en dioxyde de carbone gazeux et en eau liquide. On fixera le coefficient stœchiométrique du saccharose égal à 1.
3. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C. Cette réaction est-elle endo ou exothermique ?
4. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 37°C (température de l'organisme). Commenter l'écart par rapport à la valeur calculée à 25°C.
5. Calculer les entropies molaires de cette réaction à 25°C et 37°C. Commenter.

Cette réaction de combustion du saccharose, issu des produits sucrés de notre alimentation, se déroule au quotidien dans notre organisme et fournit une partie de l'énergie quotidienne qui nous

est nécessaire. Les ANC (Apports Nutritionnels Conseillés) suggèrent un apport journalier de saccharose de 5 à 10 % de la dépense énergétique journalière (DE).

6. Combien de biscuits Oréo pouvez-vous consommer par jour au maximum pour respecter ces recommandations nutritionnelles ?

Données :

Dépense énergétique journalière (DE) : 8360 kJ

Apport en saccharose d'un biscuit Oréo : 5 g

Masse molaire du saccharose : $M(C_{12}H_{22}O_{11(s)}) = 342 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice V.7 : Effets de la température sur les grandeurs de réaction

L'heptane gazeux $C_7H_{16(g)}$ se dissocie spontanément au-delà d'une certaine température en toluène gazeux $C_7H_{8(g)}$ et en dihydrogène gazeux. On parle de réaction de *reformage* de l'heptane.

1. Écrire l'équation bilan de cette réaction en utilisant des coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

2. À 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction est de $+237,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Dans l'industrie cette réaction est réalisée à 750 K. Calculer $\Delta_rH^\circ(750 \text{ K})$:

a) En utilisant les capacités thermiques à 298 K en faisant l'hypothèse qu'elles sont indépendantes de la température.

b) En utilisant les expressions des capacités thermiques molaires en fonction de T .

c) Commenter ces deux valeurs.

3. En considérant les \bar{C}_P indépendants de T , calculer les entropies molaires de cette réaction à 298 K puis à 750 K.

Capacités thermiques molaires en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$C_7H_{16(g)}$	$C_7H_{8(g)}$	$H_2(g)$
à 298 K	166,0	103,7	28,8
en fonction de T	$98,75 + 0,290 \times T$	$46,40 + 0,229 \times T$	$28,30 + 0,002 \times T$

Exercice V.8 : Stockage et déstockage d'énergie

Données : $M(Na_2SO_4,10H_2O) = 322 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Na_2SO_4) = 142 \text{ g.mol}^{-1}$.

La détermination directe de l'enthalpie standard d'hydratation du sel anhydre $Na_2SO_4(s)$ en sa forme hydratée $Na_2SO_4,10H_2O(s)$, à température ambiante (notée $\Delta_{hydra}H^\circ_T$) par une expérience de calorimétrie n'est pas possible. On peut en faire une détermination indirecte, par la mesure par calorimétrie de l'enthalpie de dissolution dans le solvant H_2O de $Na_2SO_4(s)$ anhydre d'une part (notée $\Delta_{dissol-1}H_T$), et de l'enthalpie de dissolution de $Na_2SO_4,10H_2O(s)$ d'autre part (notée $\Delta_{dissol-2}H_T$).

1. Écrire la réaction chimique associée à l'hydratation d'une mole de $Na_2SO_4(s)$ anhydre.

2. Écrire et équilibrer les deux réactions de dissolution considérées.

3. Construire un cycle thermodynamique faisant intervenir les réactions de dissolution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{(s)}$ anhydre et de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{(s)}$ et la réaction d'hydratation de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{(s)}$ anhydre.

4. En déduire une relation entre $\Delta_{\text{hydra}}H_T$, $\Delta_{\text{dissol-1}}H_T$ et $\Delta_{\text{dissol-2}}H_T$ en précisant quelle propriété de la fonction H est utilisée.

Expérimentalement, on mesure à température ambiante $\Delta_{\text{dissol-1}}H_T = -2 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_{\text{dissol-2}}H_T = 78 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

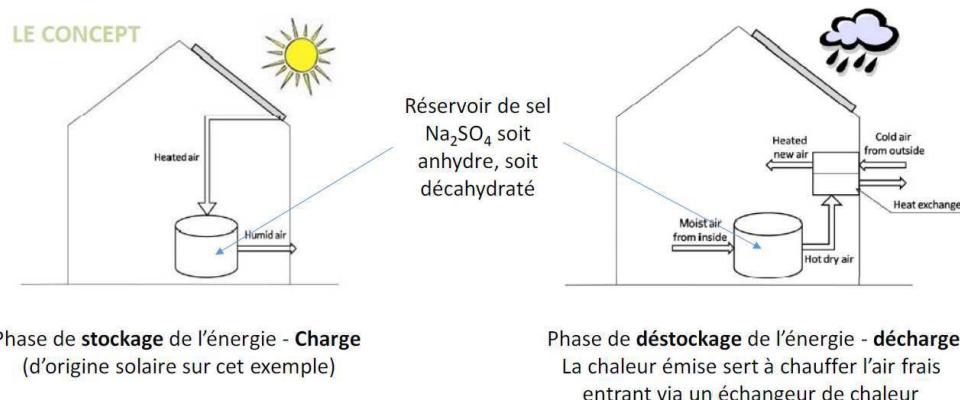
5. Calculer $\Delta_{\text{hydra}}H^\circ_T$, l'enthalpie standard d'hydratation du sel anhydre $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{(s)}$ en sa forme hydratée $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{(s)}$, à température ambiante. Cette réaction est-elle endo ou exothermique ?

Cette réaction d'hydration de sel peut être mise à profit pour le stockage thermochimique d'énergie. Le principe est expliqué sur le schéma ci-dessous.

6. La réaction d'hydratation du sel anhydre en sel décahydraté intervient-elle à l'étape de stockage ou de déstockage d'énergie ? Identifier précisément les réactions mises en jeu à chaque étape.

7. Calculer l'énergie stockée si le réservoir contient 1 kg de sel.

8. Quelle masse de sel est nécessaire pour chauffer à 20°C l'air contenu dans une pièce de 20 m^2 en supposant qu'il soit initialement à une température de 10°C .



Exercice V.9 : Intérêt d'un chauffe-eau à condensation

Un particulier se voit vanter les mérites d'un chauffe-eau à condensation lorsqu'il doit équiper sa maison pour sa production d'eau chaude. Ayant quelques connaissances en Thermodynamique, il décide de comparer par lui-même les différentes solutions.

Un chauffe-eau fonctionnant en continu, dans cet exercice, toutes les grandeurs seront calculées par unité de temps (= par seconde) et seront notées par exemple \dot{n} pour les quantités de matière par seconde, ou \dot{Q} pour les échanges de chaleur par seconde.

Le brûleur du chauffe-eau est alimenté, à pression et température constantes ($P_0 = 1,0 \text{ bar}$, $T_{g,e} = 25^\circ\text{C}$) par $\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8,e} = 0,010 \text{ mol/s}$ de propane gazeux (C_3H_8) et par de l'air sec. L'air introduit permet d'avoir du dioxygène en quantité égale à 1,4 fois la proportion stoechiométrique. La combustion du propane est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone gazeux et d'eau. Les gaz issus du brûleur sont évacués vers la cheminée, après avoir chauffé de l'eau liquide qui entre

à $T_{e,e} = 15^\circ\text{C}$ et sort à $T_{e,s} = 45^\circ\text{C}$. On note \dot{m}_{eau} le débit massique (en g/s) de l'eau liquide. L'ensemble de l'installation fonctionne sous une pression totale constante de 1,0 bar.

1^{ère} étude :

Les gaz évacués vers la cheminée (produits + réactifs en excès) sortent à la température $T_{g,s} = 105^\circ\text{C}$; dans ces conditions l'eau formée lors de la combustion reste entièrement à l'état vapeur.

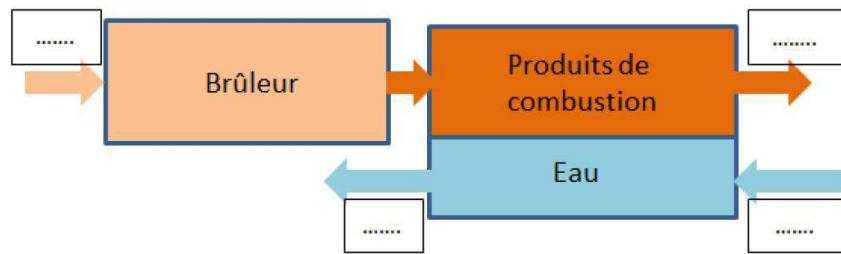
- 1) Compléter le schéma de l'installation ci-dessous, en précisant les températures.
- 2) Ecrire la réaction de combustion du propane dans le brûleur avec formation de vapeur d'eau.
- 3) Compléter le bilan matière ci-dessous (on notera ξ l'avancement de réaction par seconde).
- 4) Calculer l'enthalpie molaire standard de cette réaction à 298K ($\Delta_r \bar{H}_{298}^0$).
- 5) a) Exprimer la puissance \dot{Q}_r dégagée par la réaction dans ces conditions d'alimentation du chauffe-eau.
- b) En se basant sur les questions 1 et 3, exprimer la puissance \dot{Q}_{eau} nécessaire pour chauffer l'eau liquide et la puissance \dot{Q}_{gaz} nécessaire pour chauffer les gaz de combustion de $T_{g,e}$ à $T_{g,s}$.
- 6) En considérant qu'il n'y a pas de pertes thermiques (fonctionnement global adiabatique), établir une relation entre \dot{Q}_r , \dot{Q}_{eau} et \dot{Q}_{gaz} .
- 7) En déduire le débit massique \dot{m}_{eau} d'eau chaude (quantité d'eau chauffée par seconde par les gaz de combustion).
- 8) Quelle masse de propane doit-on utiliser pour céder à l'eau une énergie totale de 100 kWh ? Quel est le coût correspondant en euros ?

2^{nde} étude :

Les produits de combustion sont maintenant évacués à 45°C .

- 9) A 45°C , l'eau formée lors de la combustion est-elle toujours complètement à l'état vapeur ? Justifier la réponse, notamment à partir du bilan matière en sortie de brûleur effectué dans le tableau de la question 3.
- 10) Calculer le débit d'eau vapeur en sortie du brûleur, puis le débit d'eau liquide.
- 11) Calculer, pour ces nouvelles conditions de fonctionnement, la puissance reçue par l'eau liquide puis le coût du propane utilisé pour fournir 100 kWh à l'eau que l'on veut chauffer. Conclusion.
- 12) Montrer qu'en diminuant la température des gaz de combustion et en condensant le plus d'eau possible, on peut réduire encore les coûts. Quel est l'effet d'une diminution de la quantité d'air injectée dans le brûleur ?

Données : prix de revient du propane : 1,70 €/kg, chaleur latente de vaporisation de l'eau dans le domaine de températures considéré : 44 kJ/mol



Composé	C_3H_8	O_2	N_2	CO_2	H_2O	Total
Entrée brûleur (mol/s)	$\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8,e} =$	$\dot{n}_{\text{O}_2,e} =$	$\dot{n}_{\text{N}_2,e} =$	$\dot{n}_{\text{CO}_2,e} =$	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},e} =$	$\dot{n}_{\text{tot},e} =$
Etat intermédiaire						
Sortie brûleur (mol/s)	$\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8,s} =$	$\dot{n}_{\text{O}_2,s} =$	$\dot{n}_{\text{N}_2,s} =$	$\dot{n}_{\text{CO}_2,s} =$	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},s} =$	$\dot{n}_{\text{tot},s} =$

Rq : cet exercice est largement inspiré d'un exercice proposé dans l'ouvrage « Thermodynamique – Applications aux systèmes physicochimiques » (Foussard et al. - Dunod, 2015)

Chapitre 6 : Le potentiel thermodynamique, application aux changements d'état du corps pur

- Utilisation de la fonction potentiel thermodynamique G
- Application aux changements d'état du corps pur, équation de Clapeyron.

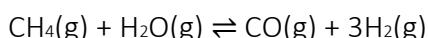
Exercice VI.1 :

A partir des résultats obtenus lors de la résolution de problème sur la fonte de glaçons dans un verre, répondre aux questions suivantes :

1. Montrer que la transformation est irréversible.
2. Quel nombre de glaçons aurait-il fallu ajouter pour que la moitié seulement ait fondu ?

Exercice VI.2 :

En admettant que Δ_rH^0 et Δ_rS^0 sont constants sur le domaine de température considéré, calculer à $25^\circ C$ puis à $150^\circ C$ la variation standard d'enthalpie libre de la réaction :



Que peut-on en déduire?

A quelle température cette réaction devient-elle spontanée, dans les conditions standards ?

Exercice VI.3 :

Une mole d'eau vapeur est condensée en liquide à $100^\circ C$ sous 1 atm . Calculer le travail W effectué contre la pression, la variation d'énergie interne ΔU , la variation d'entropie ΔS et la variation d'enthalpie libre ΔG .

Exercice VI.4 :

Pour chacun des phénomènes ci-après, indiquer celles des quantités ΔU , ΔH , ΔS et ΔG qui sont nulles :

- un gaz parfait décrit un cycle de Carnot.
- on fait bouillir de l'eau à $100^\circ C$ sous la pression atmosphérique.

Exercice VI.5 : Transformation Graphite - Diamant

Le graphite $C_{(s,gr)}$ et le diamant $C_{(s, d)}$ sont 2 variétés allotropiques du carbone.

A 25°C , les entropies molaires standard du diamant et du graphite sont respectivement égales à $2,445$ et $5,706 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, leurs masses volumiques respectives sont de $3,513$ et $2,260 \text{ g.cm}^{-3}$. L'enthalpie molaire standard $\Delta_{trans}\bar{H}_{298}^0$ de la transition $C_{(s,gr)} \rightarrow C_{(s, d)}$ est de 1898 J.mol^{-1}

1°) Calculer l'énergie libre molaire standard $\Delta_{trans}\bar{G}_{298}^0$ de la transition graphite \rightarrow diamant à 25°C sous 1 bar. Laquelle de ces deux formes est stable dans ces conditions ?

2°) De combien faut-il accroître la pression, à température constante (25°C), pour que l'autre forme devienne stable ?

Exercice VI.6 : Changements d'état du CO_2

La pression de vapeur du dioxyde de carbone solide est de 1 atm à -78°C . La chaleur molaire de sublimation a une valeur moyenne $\Delta_{sub}\bar{H}$ égale à $26,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$, supposée indépendante de la température.

1°) Etablir l'équation de la courbe de sublimation du dioxyde de carbone. Vérifier graphiquement par une représentation linéaire appropriée que l'expression mathématique trouvée rend bien compte des valeurs expérimentales suivantes :

Température ($^\circ\text{C}$)	Pression (atm)
-78	1,00
-71	1,86
-64	3,06
-59	4,60

2°) Etablir de même l'équation de la courbe de vaporisation du dioxyde de carbone, en supposant que la chaleur de vaporisation $\Delta_{vap}\bar{H}$ est indépendante de la température, sachant que sa pression de vapeur saturante est de 10 atm à -39°C et de 50 atm à $+16^\circ\text{C}$. Calculer $\Delta_{vap}\bar{H}$.

3°) Calculer les coordonnées T_t et P_t du point triple

4°) On suppose qu'au voisinage du point triple, on part d'un état représenté par le point S où tout le dioxyde de carbone est solide. Par fusion, on amène le dioxyde de carbone au point L où il est entièrement liquide, puis par vaporisation, au point V où il est entièrement à l'état de gaz. On revient enfin du point V au point S initial.

a) Représenter cette évolution sur le diagramme d'état

b) La pression étant restée sensiblement constante pendant cette évolution fermée et égale à celle du point triple, quelle relation en résulte-t-il entre $\Delta_{sub}\bar{H}$, $\Delta_{vap}\bar{H}$ et la chaleur de fusion $\Delta_{fus}\bar{H}$ au point triple ? En déduire $\Delta_{fus}\bar{H}$ du dioxyde de carbone au voisinage du point triple.

Exercice VI.7 : Vaporisation de l'éthanol

Données - masse volumique de l'éthanol liquide : 790 kg.m⁻³

- 1.** Dans le cas d'un équilibre de vaporisation, établissez l'équation liant la pression de vapeur saturante P^* à la température T (K).

Pour l'équilibre liquide/gaz de l'éthanol, on obtient $\ln P^* \text{ (atm)} = \frac{-5096}{T} + 14,45$

- 2.** Calculez l'enthalpie molaire de vaporisation ($\pm 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) de l'éthanol. Justifiez son signe.

Dans un réacteur indilatable de volume $V = 2\text{L}$ qui contient 0,1 mole de diazote gazeux (N_2), on introduit 20 cm³ d'éthanol pur liquide.

Le diazote est considéré comme non-soluble dans l'éthanol liquide et comme restant à l'état gazeux dans les conditions de l'exercice.

On chauffe le réacteur, initialement à 20 °C, à une vitesse de 10 °C.min⁻¹.

- 3.** Calculez (vous pouvez utiliser un tableur) les valeurs de la pression partielle d'éthanol gaz ($P_{\text{éth}}$) et du nombre de moles d'éthanol gaz et liquide, pour les températures de 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, 130°C et 150°C en supposant :

- a.** que tout l'éthanol est à l'état gazeux,
- b.** qu'il reste de l'éthanol liquide.

Toutes les pressions seront exprimées à $\pm 0,01 \text{ atm}$.

- 4.** Donnez deux façons de déterminer le temps nécessaire à la vaporisation de tout l'éthanol. Calculez ce temps.

- 5.** En fait, le réacteur résiste à une pression maximale de 5,00 atm. A quelle température explosera-t-il ?

Questions de synthèse et résolution de problème

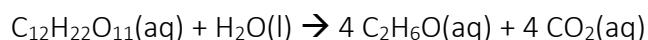
QS1)

Question ouverte : déterminer la surface agricole à mettre en culture avec de la betterave sucrière afin de permettre un recours exclusif au carburant superéthanol E85 pour assurer la consommation annuelle du parc automobile français.

Quelques données (à compléter) :

Composition volumique du carburant superéthanol E85 : 15% d'essence et 85% d'éthanol

Réaction totale d'extraction du saccharose de la betterave sucrière :



Rendement de la culture de la betterave : 74,8 tonnes / hectare

Pourcentage massique moyen de saccharose dans la betterave : 19,5 %

Surface totale agricole française cultivée : 10 millions d'hectares

Pouvoir calorifique de l'essence : 31 800 kJ/L

COP moteur : 65%

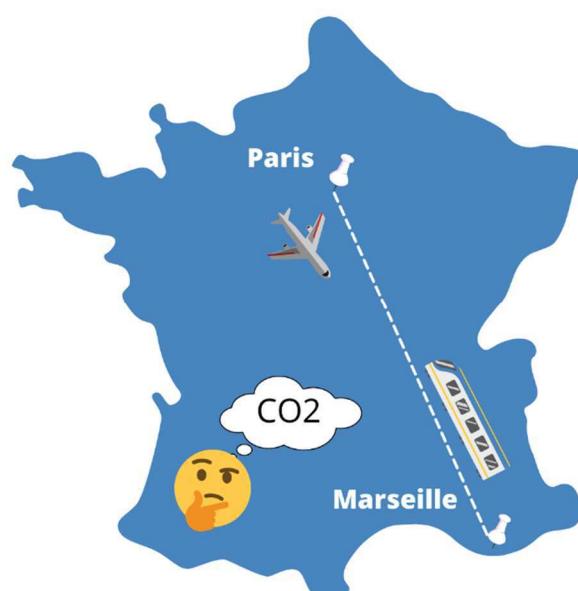
Rendement moteur : 35%

Puissance moyenne d'une voiture en fonctionnement : 10 kW

QS2)

Une **centrale thermique gaz à cycle combiné** (voir l'exercice I.18 pour le schéma et le fonctionnement) fournit l'électricité nécessaire au fonctionnement d'un congélateur via son alternateur secondaire. Proposer une démarche pour estimer l'émission de CO₂ associée à la fabrication d'un glaçon.

RP1) Quel mode de transport choisir pour limiter son impact CO₂ sur ce parcours ?



TRAVAUX PRATIQUES

TP1 : Puissance, rendement, capacité thermique

A. Objectifs du TP

- Adopter la démarche de « Résolution de problème » pour déterminer la puissance utile et le rendement d'un réchaud de type « Camping Gaz ».
- Utiliser la technique de calorimétrie adiabatique pour déterminer des grandeurs thermodynamiques comme la capacité thermique (souvent exprimée par la valeur en eau) du calorimètre utilisé, puis la capacité thermique de quelques matériaux métalliques et minéraux (galets).
- Confronter et critiquer les résultats obtenus.
- Travailler (efficacement) en binôme : s'organiser, gérer le travail et le temps.

B. Détermination du rendement d'un réchaud de type « Camping gaz ».

Adopter la démarche de « Résolution de problème » déjà mise en œuvre en TD pour déterminer le rendement du réchaud type « Camping gaz » disponible sur votre paillasse.

Indication : le butane gazeux dégage $12,7 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ lors de sa combustion complète.

Rédiger l'ensemble de la démarche en respectant les consignes données en TD. Les données nécessaires à la résolution seront demandées à votre enseignant, ou recherchées dans les données générales du poly.

Rendre cette rédaction à votre enseignant, qui la notera selon la grille fournie en annexe. Cette note ne comptera pas, mais servira d'indicateur de la validité de votre démarche, et vous permettra ainsi de vous situer en vue de l'évaluation de fin de semestre de Thermo qui pourra comporter un exercice en démarche de « Résolution de problème ».

Sur la base de votre rédaction, vous proposerez un protocole à votre enseignant, qui devra le valider avant que vous ne le mettiez en œuvre.

C. Détermination de la valeur en eau d'un calorimètre

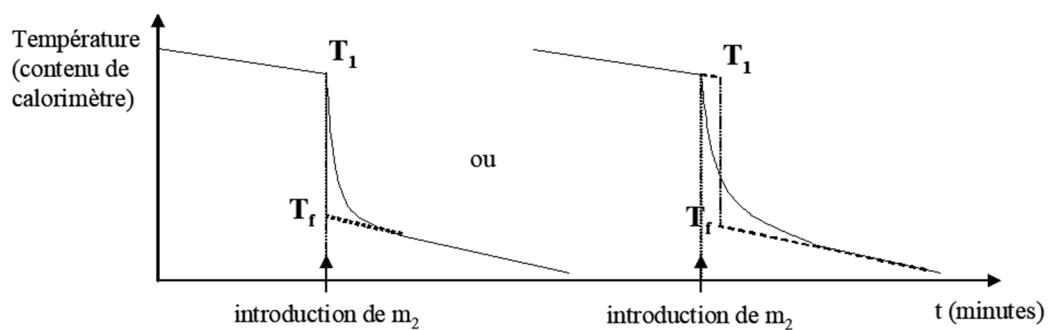
Pour faire des mesures calorimétriques, on réalise souvent des expériences dans un appareil appelé calorimètre adiabatique, car l'appareil est isolé thermiquement de l'extérieur par une enceinte isolante, constituée ici d'une simple enveloppe en polystyrène expansé ou d'une double enveloppe en plastique non expansé, remplie de colle isolante. Cet appareil possède lui-même une capacité thermique qui, si elle est parfois négligeable, doit cependant être prise en compte dans certains cas.

Cette capacité thermique correspond à la capacité thermique globale du récipient utilisé, du thermomètre ou du thermocouple utilisé pour mesurer la température du contenu du calorimètre, du barreau magnétique éventuellement utilisé pour homogénéiser le milieu, etc. Elle correspond donc à la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de 1°C la température de cet ensemble. La masse d'eau qui aurait une capacité thermique équivalente est appelée valeur en eau du calorimètre, elle est désignée alors par la lettre grecque μ .

1. Mode opératoire et mesures

- Introduire une masse m_1 (environ 150 à 200 g, mais mesurés avec précision) d'eau préalablement chauffée à environ 50 °C dans le calorimètre contenant le barreau magnétique.
- Refermer le calorimètre, mettre en place le thermomètre permettant une mesure au 1/10ème de °C. Veillez à ce que le barreau magnétique ne la heurte pas dans son mouvement d'agitation et mettre en marche une agitation modérée.
- Suivre l'évolution de la température pendant 4 à 5 minutes en relevant sa valeur toutes les 30 secondes. En l'absence de fuites thermiques vers l'extérieur, c'est-à-dire en conditions parfaitement adiabatiques, et en supposant négligeable l'effet thermique dû à l'agitation, la température doit rester constante et égale à T_1 . En cas de fuite thermique, la température s'abaisse régulièrement.
- Préparer dans un bêcher une masse d'eau m_2 (environ 150 à 200 g mais mesurés avec précision, m_2 doit être aussi proche que possible de m_1) à la température ambiante T_2 et suivre sa température (thermomètre au 1/10ème de °C) pendant quelques minutes pour s'assurer de sa stabilité.
- Au bout de cinq minutes, introduire rapidement la masse m_2 dans le calorimètre avant de le refermer au plus vite.
- Suivre l'évolution de la température du contenu du calorimètre refermé jusqu'à stabilisation* de sa valeur, on a alors atteint l'équilibre thermique.
- Tracer sur papier millimétré la courbe $T = f(\text{temps})$. T_f correspond à la valeur de la température d'équilibre.

Remarque : en cas d'évolution continue de la température (évolution due à des fuites thermiques), "extrapoler" la courbe d'évolution de la température du contenu du calorimètre avant et surtout après mélange (en utilisant les points les plus éloignés de l'instant où a eu lieu le mélange) jusqu'à l'instant de l'introduction de m_2 . Les valeurs "extrapolées" juste avant et juste après l'introduction constitueront les valeurs T_1 et T_f à prendre en compte dans l'équation pour s'affranchir de ces fuites (on devrait en toute rigueur faire la lecture des températures obtenues sur une verticale telle que les surfaces de part et d'autre de cette verticale entre cette verticale et la courbe expérimentale soient égales).



2. Exploitation des mesures, résultats

La transformation se faisant de manière adiabatique pour le système "contenu du calorimètre + calorimètre" entre le moment où on réalise le mélange et celui où l'équilibre thermique est atteint,

écrivez la relation liant les masses d'eau (m_1 et m_2), les températures (T_1 , T_2 , T_f), la valeur en eau μ du calorimètre et la capacité thermique massique de l'eau liquide $C_{m,eau}$.

En déduire la valeur en eau μ (en g) du calorimètre utilisé, et faire une estimation de l'incertitude sur cette valeur.

Comparer avec la valeur « théorique » : $\mu = 15 \pm 7 \text{ g}$.

D. Détermination de la capacité thermique d'un matériau

En vous inspirant de l'expérience précédente, imaginez un mode opératoire permettant de déterminer la capacité thermique d'un bloc métallique ou d'un galet. En déduire la capacité thermique massique du matériau, en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et éventuellement, s'il s'agit d'un corps pur, sa capacité thermique molaire, en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Faire un calcul d'incertitude.

Comparer avec les valeurs disponibles dans le Handbook ou sur internet (attention à la source utilisée !).

Remarque 1 : pour observer une variation de température suffisante pour qu'elle soit mesurée avec une bonne précision, il faut "adapter" la capacité thermique de la masse d'eau utilisée (pour immerger en totalité le matériau) à celle du matériau lui-même. Prévoir la quantité d'eau minimale nécessaire à l'immersion et la préchauffer modérément (pas plus de 40 °C) avant sa mise en place dans le calorimètre. Le matériau sera, soit à température ambiante, soit porté préalablement à plus basse température (0 °C) par immersion dans un mélange eau + glace pendant un temps suffisamment long pour que la totalité du bloc métallique ou du galet puisse être supposée à la même température que celle du mélange eau + glace.

Agiter manuellement et régulièrement le contenu du calorimètre pour assurer une bonne homogénéisation de la température. Faire les mesures de température au 1/10ème de °C.

Ne pas hésiter à faire deux expériences successives pour une même détermination.

Remarque 2 : utiliser la valeur « théorique » de μ .

Notes

TP2 : Equilibre liquide-vapeur de l'eau, pression de vapeur saturante, chaleur latente de vaporisation

A. Objectifs du TP

- Mesurer la pression de vapeur saturante de l'eau dans le domaine de température 45-100 °C à partir de deux montages expérimentaux.
- Présenter les résultats obtenus et leurs incertitudes en utilisant un tableur ou Matlab.
- Modéliser l'évolution obtenue.
- Déterminer la chaleur latente (ou enthalpie) molaire de vaporisation de l'eau de plusieurs manières : en exploitant les mesures de pression de vapeur saturante, et également grâce à une expérience qui repose sur la mesure de la masse d'eau vaporisée pendant un temps donné de chauffage.
- Confronter et critiquer les résultats obtenus.
- Travailler (efficacement) en binôme : s'organiser, gérer le travail et le temps.

B. Mesures de la pression de vapeur saturante

Se reporter à O5 pour les aspects théoriques relatifs à la pression de vapeur saturante.

La Figure TP2-1 présente le domaine de pression de vapeur saturante exploré dans ce TP.

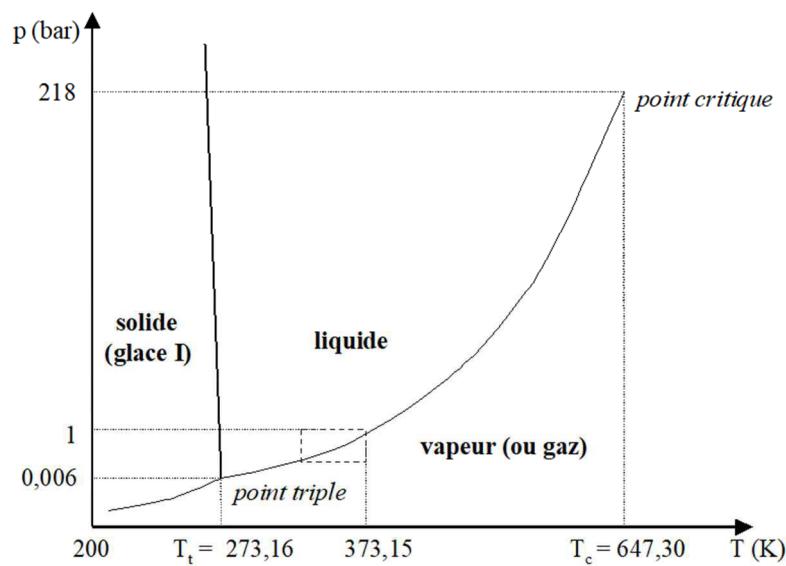


Figure TP2-1 : Diagramme d'état de l'eau ; le rectangle en tirets correspond au domaine étudié ici.

Pour l'ensemble des mesures réalisées, il est nécessaire de noter la pression atmosphérique du jour P_{atm} , disponible sur le site www.meteociel.fr (taper Villeurbanne dans le cadre de recherche Prévisions par ville à gauche).

Deux montages vont permettre de mesurer la pression de vapeur saturante de l'eau $P_{vs} = P^*$ en fonction de la température.

1. Montage utilisant un vacuomètre

a. Dispositif expérimental

Comme le montre la Figure TP2-2, le dispositif expérimental est constitué d'un ballon en verre pyrex de 1 L comportant trois ouvertures : l'ouverture centrale est reliée à un vacuomètre, l'une des ouvertures latérales accueille un thermomètre, et un bouchon muni d'un robinet est placé dans la troisième.

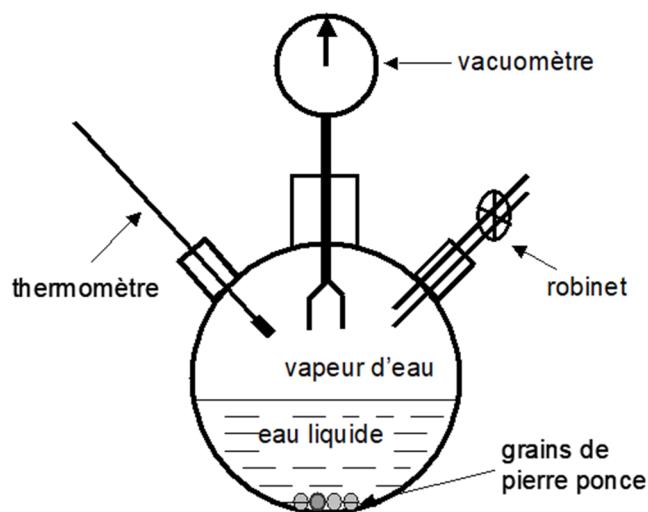


Figure TP2-2 : Montage utilisant un vacuomètre

b. Mode opératoire

- Vérifier que le ballon contient environ 500 cm³ d'eau et des grains de pierre ponce.

Le vacuomètre mesure la dépression ΔP du ballon (en bar) par rapport à la pression atmosphérique extérieure P_{atm} .

- Vérifier que le robinet est bien graissé et peut être actionné sans effort.
- Le bouchon muni du robinet étant enlevé, porter l'eau à ébullition à l'aide du chauffe ballon pendant 10 minutes environ pour chasser l'air contenu dans le ballon (si ce bouchon n'est pas enlevé, on risque des surpressions dans le ballon et donc son explosion). Le ballon doit être bien sec et le chauffe-ballon placé à 0,5 cm de la paroi du ballon.
- Noter la température : que représente-t-elle ?
- Simultanément, couper le chauffage et replacer le bouchon avec le robinet fermé, en le maintenant quelques minutes. Attention : se protéger les mains de la chaleur avec un chiffon ou des gants thermiques.

Le contenu du ballon est alors constitué exclusivement d'eau liquide et de sa vapeur.

La valeur de la pression qui règne dans le ballon P_{ballon} correspond à la pression d'équilibre $P_{vs} = P^*$ entre les deux phases à la température du ballon.

- Comment doit évoluer P^* au fur et à mesure de la diminution de la température ? En déduire la relation entre P^* , P_{atm} et la valeur lue sur le vacuomètre ΔP .

- On obtiendra donc les valeurs de la pression de vapeur saturante P^* de l'eau à différentes températures lors du refroidissement progressif du ballon.

Pour une exploitation correcte de la courbe obtenue, il est nécessaire d'obtenir une dizaine de points expérimentaux fiables (P^* , T), soit une mesure tous les 5 °C sur l'intervalle [55-100 °C]. Noter alors simultanément la température et l'indication du vacuomètre pour en déduire P^* . Pendant l'exploitation des données, faire encore deux mesures à 45 et 40°C pour vérifier que les points se placent bien sur la courbe obtenue.

- Reporter les coordonnées des points obtenus dans un tableur ou sous Matlab.

- A la fin de l'expérience : ouvrir lentement le robinet placé sur la tubulure latérale du ballon, de manière à remettre le ballon à la pression atmosphérique puis l'enlever avec précaution.

2. Montage utilisant une éprouvette graduée

Il est possible, avec un appareillage très simple et peu coûteux, de déterminer la pression de vapeur saturante P^* de l'eau dans l'intervalle 80-45°C (au-dessous de cette température la valeur de P^* est trop faible pour être déterminée avec précision avec ce montage).

a. Dispositif expérimental et principe

Ainsi que schématisé sur la Figure TP2-3, le matériel utilisé est constitué d'un bêcher de forme haute, d'une éprouvette graduée, d'un thermomètre et d'une tige de verre servant d'agitateur. Une règle graduée permet la mesure des niveaux d'eau.

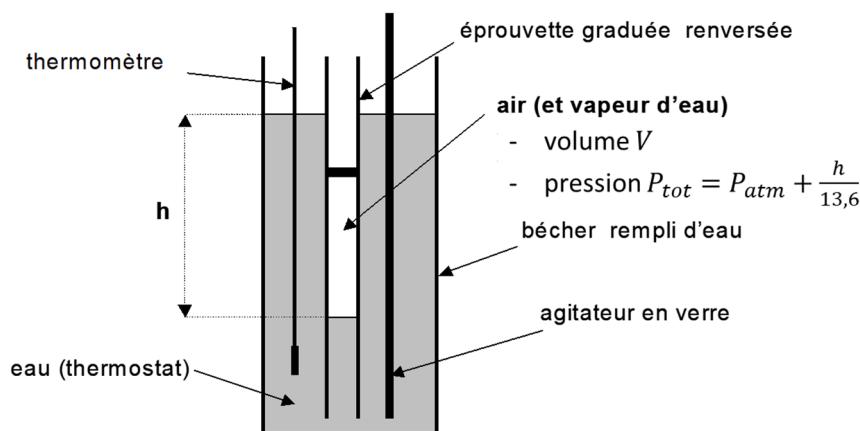


Figure TP2-3 : Montage utilisant une éprouvette graduée
(avec la relation ci-dessus, la pression est exprimée en Torr ou mmHg)

Un volume d'air, correspondant à un nombre de moles n_{air} constant, est emprisonné dans une éprouvette graduée renversée dans un bêcher rempli d'eau.

Pour des températures suffisamment élevées, la phase gazeuse piégée dans l'éprouvette est saturée en vapeur d'eau et la pression partielle de l'eau est égale à sa pression de vapeur saturante P^* (le volume V contient alors n_{air} moles d'air + de la vapeur d'eau). La pression totale qui règne dans le volume V à la température T est donc donnée par : $P_{tot,T} = P^*(T) + P_{air} = P^* + \frac{n_{air}RT}{V}$

En revanche, pour des températures inférieures à 5°C, la pression de vapeur saturante de l'eau est négligeable et la phase gazeuse peut alors être considérée comme constituée uniquement de n_{air} moles d'air. On peut donc écrire : $P_{tot,T_1<5^\circ C} = \frac{n_{air}RT_1}{V_1}$.

La pression totale au sein de la phase gazeuse est également égale à la pression exercée sur la surface libre au sein de l'éprouvette, soit, la pression atmosphérique à laquelle s'ajoute la pression de la colonne d'eau. La pression de la colonne d'eau est donnée par $\rho_{eau} \cdot g \cdot h_{eau} = \rho_{Hg} \cdot g \cdot h_{Hg}$, avec $\rho_{eau} = 1,00 \text{ kg/L}$ et $\rho_{Hg} = 13,6 \text{ kg/L}$. On obtient donc la relation suivante :

$$P_{tot,mmHg} = P_{atm,mmHg} + \frac{h_{mmEau}}{13,6}$$

La mesure de h en mm (d'eau) à différentes températures permettra donc de déterminer la pression totale dans l'éprouvette en mmHg en fonction de la température. Moyennant la connaissance de n_{air} , déterminé par les mesures de h_1 et V_1 à une température T_1 inférieure à 5°C, il est donc possible d'accéder à l'évolution de P^* en fonction de la température, grâce à la mesure conjointe de V .

b. Mode opératoire

- Remplir avec de l'eau une éprouvette graduée aux 3/4 de son volume total, la fermer avec un doigt, la renverser puis la mettre dans un bécher rempli d'eau. De l'air doit se trouver emprisonné au-dessus de l'eau dans l'éprouvette (4 mL au maximum).

La partie de l'éprouvette contenant l'air piégé et l'eau doit être totalement immergée dans l'eau du bécher pour que les deux phases dans l'éprouvette soient à la même température.

- Ajouter de la glace dans le bécher pour refroidir l'ensemble à une température T_1 inférieure à 5 °C ; mesurer V_1 volume occupé par la phase gazeuse, et h_1 hauteur entre les niveaux de l'eau dans le bécher et dans l'éprouvette (voir la Figure TP2-3) pour pouvoir déterminer la pression dans l'éprouvette : connaissant la pression atmosphérique, on pourra calculer la pression P_{tot1} dans l'éprouvette, puis n_{air} .

- Chauffer le bécher à l'aide du bec Bunsen jusqu'à une température comprise entre 80 et 85 °C. A l'aide de l'agitateur, homogénéiser la température de l'eau. Arrêter le chauffage.

- Continuer d'agiter souvent pour homogénéiser la température.

- A partir de 80 °C et tous les 5 °C au cours du refroidissement, mesurer le volume V de gaz et la hauteur h entre les niveaux de l'eau dans le bécher et dans l'éprouvette.

- En déduire les valeurs de P^* en fonction de la température.

- Reporter les coordonnées des points obtenus dans un tableur ou sous Matlab.

3. Exploitation des données

A partir des données obtenues grâce à l'un et/ou l'autre montage, tracer sur tableur ou Matlab l'évolution de P^* en fonction de la température. Comparer les résultats obtenus avec les valeurs fournies sur la Figure O5-1.

Reporter les rectangles d'incertitude sur les courbes obtenues. Pour le montage utilisant l'éprouvette graduée, la détermination de l'incertitude sur P^* est assez fastidieuse. Aussi vous est-il proposé d'utiliser l'approximation suivante : $\Delta P^*(mmHg) = 27,4 - 0,05 \times P^*(mmHg)$.

Commenter les résultats obtenus.

C. Modélisation de l'évolution de P^* en fonction de T – Détermination de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau

Comme détaillé dans RM5, le calcul de la variation d'enthalpie libre dG pour un changement d'état physique permet d'établir l'équation de Clapeyron, qui s'écrit dans le cas de la vaporisation :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{\Delta_{vap}H}}{T(\bar{V}_{gaz} - \bar{V}_{liq})}$$

Ce rapport représente la pente de la courbe tracée précédemment.

En posant les hypothèses adéquates (cf. RM5), intégrer cette équation pour obtenir l'expression modélisée de l'évolution de P^* en fonction de T .

En déduire quelle représentation graphique permettra d'obtenir la valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau $\overline{\Delta_{vap}H}$.

Effectuer ce tracé sur tableur ou Matlab, en reportant les incertitudes, et déterminer la valeur expérimentale de $\overline{\Delta_{vap}H}$, affectée de son incertitude.

D. Confrontation des résultats obtenus

Afin de discuter la valeur de $\overline{\Delta_{vap}H}$ obtenue à partir de la mesure de P^* en fonction de la température, une troisième expérience est proposée.

Cette expérience nécessitant l'emploi d'une balance est montée seulement en trois exemplaires.

Chaque groupe pourra y travailler à tour de rôle tout au long de la séance.

L'enthalpie molaire de vaporisation sera déterminée par la mesure de la masse d'eau vaporisée pendant un temps donné de chauffage à l'aide d'un thermoplongeur.

Les thermoplongeurs sont vendus avec une puissance annoncée de 300 ou 350 W. Cependant, cette puissance n'est pas exacte. Il faut donc, dans un premier temps, déterminer la puissance utile du thermoplongeur.

Attention : ne jamais alimenter le thermoplongeur avant de l'avoir immergé dans l'eau.

1. Détermination de la puissance utile du thermoplongeur : mode opératoire.

Introduire dans le calorimètre à réservoir en pyrex (valeur en eau connue : $\mu = 15 \pm 7 g$), un barreau magnétique et une masse, mesurée avec précision, d'environ 400 g d'eau. Placer le calorimètre sur un agitateur magnétique et mettre en route une agitation modérée.

Introduire le thermoplongeur dans l'eau et le fixer sur un statif à l'aide d'une pince en veillant à ce que les spires soient totalement immergées. Veiller à ce que le barreau magnétique ne soit pas gêné

dans son mouvement. Mettre en place la sonde ou le thermomètre de manière à pouvoir suivre la température de l'eau. Le travail se fait sans couvercle.

Brancher le thermoplongeur, déclencher le chronomètre, et suivre l'évolution de la température de l'eau en fonction du temps. Noter la valeur de la température toutes les 30 secondes. Ne pas dépasser 80°C pour ne pas avoir à tenir compte de la vaporisation de l'eau qui sera alors négligeable. Conserver cette eau pour la suite.

Débrancher le thermoplongeur une minute au moins avant de le sortir de l'eau.

2. Détermination de l'enthalpie de vaporisation de l'eau : mode opératoire

Placer le calorimètre sur la balance (barreau magnétique inutile). Tarer la balance.

Introduire environ 300 g d'eau (éventuellement déjà chaude) dans le calorimètre.

Fixer le thermoplongeur avec les mêmes précautions que dans le paragraphe précédent et en s'assurant qu'il ne touche pas le calorimètre pour ne pas fausser les pesées. Mettre en place la sonde de température (mêmes précautions).

Brancher le thermoplongeur immergé et laisser chauffer l'eau jusqu'à environ 80°C. Noter alors la valeur de la masse d'eau (qui ne doit pas avoir beaucoup changé).

Déclencher le chronomètre tout en poursuivant le chauffage et suivre l'évolution de la masse m_{eau} d'eau et de la température T pendant 10 à 12 minutes : noter les valeurs de la masse d'eau et de la température toutes les 30 secondes. Veiller à ce qu'il n'y ait pas de projections d'eau liquide hors du récipient lors de l'ébullition, ce qui fausserait les résultats. Quelle conséquence auraient de telles projections sur l'enthalpie molaire de vaporisation ?

Débrancher le thermoplongeur au moins une minute avant de le sortir de l'eau.

3. Exploitation des résultats

a. Détermination de la puissance utile du thermoplongeur

Tracer (tableur ou Matlab) la courbe $T = f(\text{temps})$. Vous devez obtenir sensiblement une droite.

Le thermoplongeur transforme l'énergie électrique en chaleur Q qui est fournie au système "eau + calorimètre".

Calculer, en utilisant les points les plus éloignés de la partie linéaire de la courbe tracée, la puissance calorifique utile P , exprimée en W, du thermoplongeur. La comparer à la valeur indiquée sur l'appareil.

b. Détermination de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau

Tracer sur la même figure (tableur ou Matlab) les courbes $T = f(\text{temps})$ et $m_{eau} = f(\text{temps})$. Commenter l'allure des courbes obtenues. Mettre en parallèle les deux étapes observées sur chacune des courbes.

En utilisant les points les plus éloignés sur la partie linéaire de la 2^{ème} courbe, déterminer la masse et la quantité (nombre de mol n_{vap}) d'eau vaporisées par unité de temps.

On admettra que, sur cet intervalle de temps, la puissance utile du thermoplongeur déterminée précédemment est intégralement utilisée pour vaporiser l'eau.

En déduire l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau et l'incertitude correspondante.

4. Confrontation des résultats obtenus et analyse critique.

Comparer les valeurs obtenues de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau entre elles et avec les valeurs fournies dans les tables de données thermodynamiques. Faire une analyse critique des résultats des expériences menées.

Données

Constantes usuelles : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Changements d'unité de pression : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg} = 750 \text{ torr}$

$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Changements d'unité d'énergie et de puissance : $1 \text{ tep} = 4,186 \cdot 10^{10} \text{ J}$
 $1 \text{ cheval vapeur (C.V.)} = 736 \text{ W}$

Remarque : attention, dans le système anglo-saxon, $1 \text{ horsepower (H.P.)} = 746 \text{ W}$

Conditions normales de température et de pression (CNTP) : $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$; $P_0 = 1 \text{ atm}$

Conditions standard : $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Sauf indication contraire, tous les gaz seront supposés parfaits (GP).

Lorsque cette hypothèse sera nécessaire à certaines démonstrations, elle devra être précisée systématiquement.

Gaz parfaits monoatomiques (ex : Ar, He, Ne, Xe, vapeurs métalliques...) :

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R = \frac{R}{\gamma-1} = 12,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \bar{C}_P = \frac{5}{2}R = \frac{\gamma R}{\gamma-1} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \gamma = \frac{5}{3} = 1,67$$

Gaz parfaits diatomiques (ex : N₂, O₂, H₂, Cl₂, F₂....) :

$$\bar{C}_V = \frac{5}{2}R = \frac{R}{\gamma-1} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \bar{C}_P = \frac{7}{2}R = \frac{\gamma R}{\gamma-1} = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

Remarque : la démonstration des expressions $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$, $\bar{C}_V = \frac{R}{\gamma-1}$ et $\bar{C}_P = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$ doit être maîtrisée.

Données relatives à l'air :

Sauf indication contraire, l'air est considéré comme composé de 20% de dioxygène et de 80% de diazote en volumes (ou en moles).

Etant un mélange très majoritairement composé de GP diatomiques, l'air sera lui-même considéré comme un GP diatomique ; les valeurs de \bar{C}_V et \bar{C}_P données ci-dessus seront donc utilisées.

Masse molaire moy. : $M_{air,moy} = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cong 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (à savoir démontrer si demandé)

Masse volumique dans les CNTP : $\rho_{air,CNTP} = 1,29 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (à savoir démontrer si demandé)

Humidité relative à la température T : $HR(T) = \frac{P_{H_2O}}{P_{vs, H_2O(T)}} \times 100$ (voir RM2)

Données relatives à l'eau :

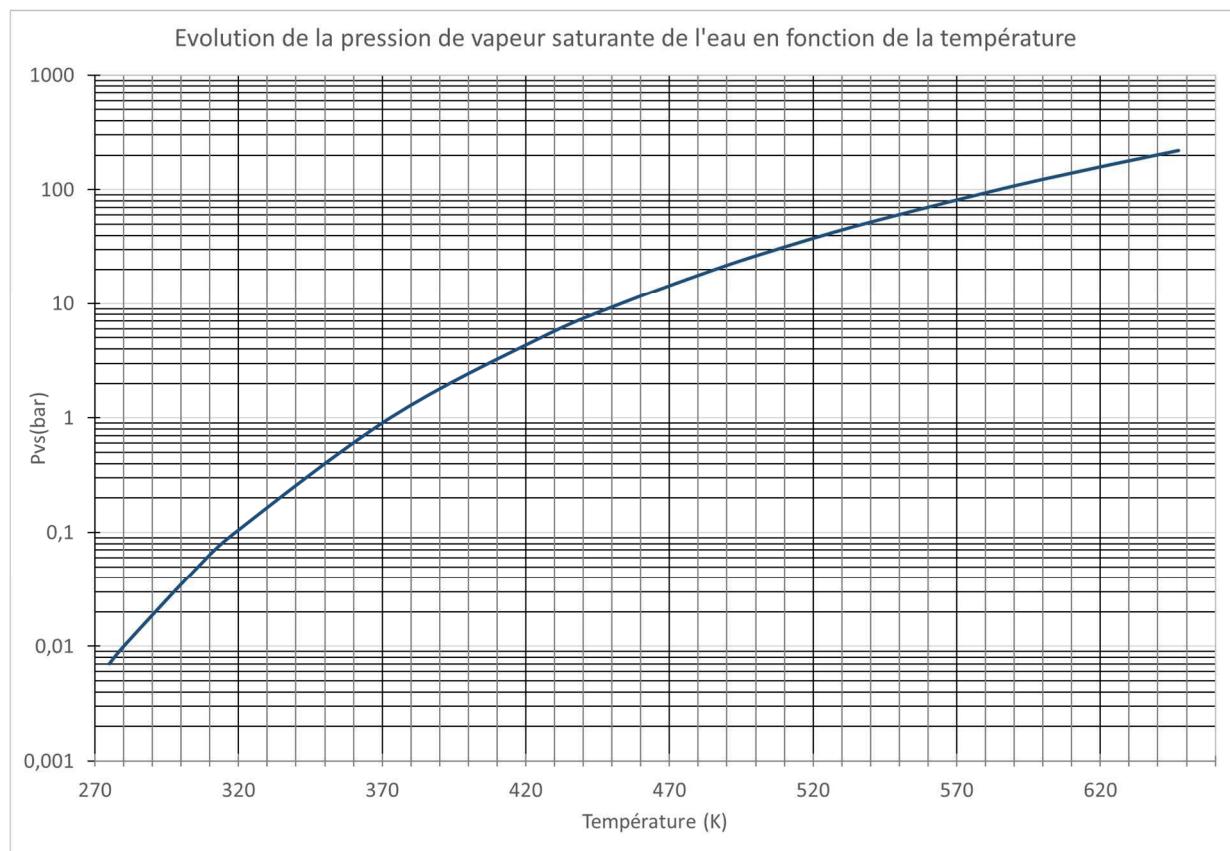
Température de fusion : $T_{fus,1bar} = 273 K$; Température de vaporisation : $T_{vap,1bar} = 373 K$

Chaleur latente de fusion : $L_{fus} = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0°C

Chaleur latente de vaporisation :

$$L_{vap,25^\circ\text{C}} = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C} ; L_{vap,100^\circ\text{C}} = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 100^\circ\text{C}$$

	Température	Solide	Liquide	Vapeur
Masse volumique	0°C	$\rho_{eau\ sol,0^\circ\text{C}} = 0,917 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	25°C		$\rho_{eau\ liq,25^\circ\text{C}} = 1,000 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$	
	100°C		$\rho_{eau\ liq,100^\circ\text{C}} = 0,958 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$	
Capacité thermique molaire		$\bar{C}_{eau\ sol,0^\circ\text{C}} = 37,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{C}_{eau\ liq,25^\circ\text{C}} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{C}_{V,25^\circ\text{C}} = 25,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
				$\bar{C}_{P,25^\circ\text{C}} = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Remarques générales :**

Les chiffres significatifs seront adaptés en fonction du problème posé.

Les capacités thermiques massiques seront calculées à partir des masses molaires fournies dans le tableau périodique.

Sauf indication contraire, les capacités thermiques seront considérées comme indépendantes de la température.

Tables de données thermodynamiques à 298K

	Nom du corps pur	Formule	Etat physique	$\Delta_f H_{298}^0$ kJ.mol ⁻¹	S_{298}^0 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	\bar{C} pour sol. ou liq. \bar{C}_P pour gaz J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Corps simples	Azote	N ₂	gaz	0	191,6	29,1
	Oxygène	O ₂	gaz	0	205,2	29,0
	Hydrogène	H ₂	gaz	0	130,7	29,2
	Chlore	Cl ₂	gaz	0	223,1	33,9
	Carbone diamant	C	solide, diamant	1,90	2,4	6,1
	Carbone graphite		solide, graphite	0	5,7	8,5
	Soufre	S	Sol., orthorh.	0	32,1	22,6
Composés moléculaires covalents	Eau	H ₂ O	liquide	-285,8	70,0	75,3
			gaz	-241,8	188,8	33,6
	Dioxyde de carbone	CO ₂	gaz	-393,5	213,8	37,1
	Monoxyde de carbone	CO	gaz	-110,5	197,7	29,0
	Monoxyde d'azote	NO	gaz	90,3	210,8	29,4
	Ammoniac	NH ₃	gaz	-45,9	192,8	36,4
	Dioxyde de soufre	SO ₂	gaz	-296,8	248,2	39,9
Hydrocarbures	Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	gaz	-20,6	205,8	34,2
	Méthane	CH ₄	gaz	-74,4	186,3	33,4
	Propane	C ₃ H ₈	gaz	-104,7	171,0	73,6
	Butane	C ₄ H ₁₀	gaz	-125,6	231,0	98,5
	Ethylène	C ₂ H ₄	gaz	52,4	219,3	42,9
	Benzène	C ₆ H ₆	liquide	49,0	172,8	136 ,3
Composés organiques	Ethyne ou acétylène	C ₂ H ₂	gaz	228,2	200,9	43,9
	Méthanol	CH ₃ OH	liquide	-239,1	126,8	81,1
	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	gaz			96,3
		C ₂ H ₅ OH	liquide	-277,7	160,7	112,3
	Acide éthanoïque (acétique)	CH ₃ COOH	liquide	-484,5	159,8	123,3
			gaz	-432,8	282,5	66,5

	Nom du corps pur	Formule	Etat physique	$\Delta_f H_{298}^0$ kJ.mol ⁻¹	S_{298}^0 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	\bar{C} pour sol. ou liq. \bar{C}_P pour gaz J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Composés organiques	Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	liquide	-187,8	109,6	89,1
			gaz	-136,3	232,7	43,1
	Propanone	CH_3COCH_3	liquide	-248,2	-199,8	126,3
	Aniline	C_6H_7N	liquide	31,6		191,9
Métaux	Saccharose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	solide	-2218,3	360,2	422,5
	Aluminium	Al	solide	0	28,3	24,4
	Calcium	Ca	solide	0	41,6	25,9
	Etain blanc	Sn	solide, β	0	51,2	27,0
	Etain gris	Sn	solide, α	-2,1	44,1	25,8
	Fer	Fe	solide	0	27,3	25,1
	Plomb	Pb	solide	0	64,8	26,4
Oxydes métalliques	Zinc	Zn	solide	0	41,6	25,4
	Alumine	Al_2O_3	solide, corindon	-1675,7	50,9	79,0
	Chaux	CaO	solide	-634,9	38,1	42,0
	Magnétite	Fe_3O_4	solide	-1118,4	146,4	143,4
Chlorures et carbonate	Oxyde de zinc	ZnO	solide	-350,5	43,7	40,3
	Carbonate de calcium	$CaCO_3$	solide	-1208		81,8
	Chlorure d'hydrogène	HCl	gaz	-92,3	186,9	29,1
	Chlorure de calcium	$CaCl_2$	solide	-795,4	108,4	72,9
	Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	solide	-415,1	111,5	71,3

Données relatives à la fusion et la vaporisation

Nom du corps pur	Formule	T_{fus} (K)	$\Delta_{fus}H_{298}^0$ (ou $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}^0$) kJ.mol ⁻¹	$T_{\text{éb}}$ (K)	$\Delta_{vap}H_{298}^0$ (ou $\Delta_{vap}H_{T_{\text{éb}}}^0$) kJ.mol ⁻¹
Aluminium	Al	933	(10,71 à T_{fus})	2792	294
Calcium	Ca	1115	9,20 (ou 8,54 à T_{fus})		
Chlorure de calcium	$CaCl_2$	1045	(28,54 à T_{fus})	>1873	
Ethanol	C_2H_5OH	159,0	5,02	351,4	42,32 (ou 38,56 à $T_{\text{éb}}$)
Méthanol	$CH_3 OH$	175,5	3,18	337,7	37,43 (ou 35,21 à $T_{\text{éb}}$)

Tableau périodique (masses molaires)

Groupe →	A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B
Période ↑	1	2	13	14	15	16	17
1	Hydrogène H 1.00795	Béryllium Be 9.0121831	Magnésium Mg 24.3055	Chromium Cr 51.9961 (6)	Nickel Ni 58.6934 (4)	Cuivre Cu 63.546 (3)	Fluor F 18.99840316
2	Lithium Li 6.9395	Calcium Ca 40.078 (4)	Titanium Ti 47.867 (1)	Vanadium V 50.9415 (1)	Chromium Cr 51.993044	Fer Fe 55.845 (2)	Oxygène O 15.99940
3	Sodium Na 22.98976928	Strontium Sr 87.62 (1)	Scandium Sc 44.955908 (5)	Tantale Ta 180.94788	Ruthénium Ru 101.07 (2)	Rhodium Rh 102.90550	Soufre S 32.0675
4	Potassium K 39.0983 (1)	Rubidium Rb 85.4678 (3)	Zirconium Zr 91.224 (2)	Niobium Nb 95.95 (1)	Tungstène W 186.207 (1)	Rhénium Re 183.84 (1)	Phosphore P 30.97376200
5	Césium Cs 132.905452	Baryum Ba 137.327 (7)	Hafnium Hf 178.49 (2)	Dubium Db [268]	Borium Bh [270]	Holmium Ho 167.259 (3)	Argon Ar 39.948 (1)
6	Franium Fm [223]	Actinides 89–103	Rutherfordium Rf [267]	Seaborgium Sg [269]	Bohrium Bh [271]	Terbium Tb 162.500 (1)	Krypton Kr 83.798 (2)
7	Radium Ra [226]	Actinides 104–118	Lanthane La 138.90547	Cénum Ce 140.116 (1)	Praseodyme Pr 140.90766	Neptunium Np [237]	Xénon Xe 131.293 (6)
8	Rhenium Rh [223]	Actinides 119–143	Actinides 144–154	Précédente 61 [145]	Néodyme Nd 144.242 (3)	Uranium U 238.02891	Radon Rn [222]
9	Actinides 155–171	Actinides 172–188	Actinides 189–214	Précédente 62 [150]	Samarium Sm 151.964 (1)	Protactinium Pa 231.03588	Oxygène O [294]
10	Actinides 215–223	Actinides 224–232	Actinides 233–251	Précédente 63 [151]	Eurogénium Eu 151.964 (1)	Protactinium Pa 232.0377	Thulium Tm 168.93422
11	Actinides 252–258	Actinides 259–266	Actinides 267–273	Précédente 64 [152]	Gadolinium Gd 157.25 (3)	Curium Cm [243]	Méridium Md [258]
12	Actinides 274–282	Actinides 283–291	Actinides 292–298	Précédente 65 [153]	Terbium Tb 158.9255	Ennéium En [252]	Nobélium No [259]
13	Actinides 299–307	Actinides 308–315	Actinides 316–323	Précédente 66 [154]	Dysprosium Dy 162.500 (1)	Fermium Fm [257]	Lawrencium Lr [266]
14	Actinides 324–332	Actinides 333–341	Actinides 342–350	Précédente 67 [155]	Holmium Ho 164.93033	Mendelevium Md [258]	
15	Actinides 351–360	Actinides 361–369	Actinides 370–378	Précédente 68 [156]	Erbiump Er 167.259 (3)		
16	Actinides 379–387	Actinides 388–396	Actinides 397–405	Précédente 69 [157]	Thulium Tm 173.045		
17	Actinides 406–414	Actinides 415–423	Actinides 424–432	Précédente 70 [158]	Ytterbium Yb 174.96668		
18	Actinides 433–441	Actinides 442–450	Actinides 451–459	Précédente 71 [159]	Oxygène O [294]		

Tableau périodique des éléments chimiques

← nom de l'élément (gaz liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
→ numéro atomique
↔ symbole chimique
↓ masse atomique relative [ou celle de l'isotope le plus stable]
↗ [CIAAW - Atomic Weights 2013 + rev. 2015]

← intégration d'autres éléments
↑ synthétique

← primordial

Non métaux
Autres non-métals
Métalloïdes
Métaux pauvres

Métaux
Alcalins
Alcalino-terreux
Lanthanides
Actinides
Métaux de transition

Annexe : Grille d'évaluation pour une résolution de problème (cf. Physique S1)

Niveaux de réponse : A : Excellent ; B : Acceptable, C : Médiocre, D : Insuffisant

Compétences	Niveau de réponse
S'approprier le problème : — Traduire l'énoncé en terme physique (A12) — Faire un schéma modèle clair et lisible (A14) — Identifier sur le schéma les grandeurs physiques pertinentes et leur attribuer un symbole unique (A13)	
Établir une stratégie de résolution (analyser) : — Expliciter la modélisation choisie et les hypothèses retenues (A12) — Déterminer et énoncer les lois de la physique qui seront utilisées (A13)	
Mettre en œuvre la stratégie (réaliser) : — Savoir mener des calculs analytiques et/ou utiliser des schémas efficacement (A21) — Mener la démarche jusqu'au bout et répondre explicitement à la question posée (A21)	
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (valider) : — S'assurer que les résultats obtenus sont homogènes et non aberrants physiquement (A24) — Valider/nuancer les hypothèses du départ (A12) — S'assurer que l'on a répondu à la question posée (A24)	
Communiquer : — Savoir rédiger la solution en expliquant clairement les différents raisonnements menant aux résultats obtenus (A16) — Utiliser convenablement les connecteurs logiques (A16) — Utiliser un vocabulaire scientifique adapté (A16)	