

Abdelkader BACHA

Cahier de Cours
(Thermodynamique

1^{er} Année Universitaire

Université de Djelfa

Sommaire

Introduction

1/Définitions et conventions:

1.1 Notion de système et de milieu extérieur

1.2 Variables d'états

1.3 Propriétés extensives et intensives

1.4 Fonction d'état

1.5 Coefficients de dilatation et de compressibilité

1.6 Transformation réversible et irréversible

2/ Notion de la chaleur

2.1 Un corps dont la température croît absorbe de la chaleur

2.2 Un corps dont la température décroît cède de la chaleur

2.3 Conclusion

2.4 Quantité et nature de matière

3/ Calorimètre

3.1 Mélange de corps

3.2 Transformation d'un corps en fonction de la température

3.3 Coefficient calorifique

4/ Notion de travail

Equations d'Etat des Gaz

1/ Gaz parfait

1.1 Loi de Boyle-Mariotte (rôle de la pression)

1.2 Loi de Gay-Lussac et Charles (rôle de température)

1.3 Loi des gaz parfaits

1.4 Loi de Dalton

2/ Gaz réels

2.1 Effet de volume

2.2 Effet des forces attractives

3/ Facteur de compressibilité

4/ Etats correspondants

Premier Principe et Applications

1/Energie Interne

2/ Différentielle de U

3/ Fonction enthalpie et sa différentielle

4/ Application des fonctions U et H

4.1 Transformation à V constant

4.2 Transformation à P constante

4.3 Expérience de joule

4.4 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

4.5 Transformation adiabatique irréversible d'un gaz parfait

5/ Thermochimie

5.1 Chaleur de réaction

5.2 Chaleur de réaction et loi Hess

5.3 Cycle de Hess

5.4 Loi de Kirchhoff

5.5 Energie de liaison

6/ Relation entre H et U cas des réactions chimiques isothermes (gaz parfait)

Deuxième Principe et Applications

1/ Interprétation statistique de l'entropie

2/ Notion de désordre

3/ Deuxième loi de la thermodynamique

3.1 Calculs de la variation d'entropie lors d'une réaction chimique

3.2 Enthalpie libre G (fonction de Gibbs)

3.3 Relations fondamentales

3.4 Relation de Gibbs-Helmoltz

3.5 Energie libre et l'entropie

3.6 Variation d'entropie des gaz

4. Cycle de Carnot et Joule

4.1 Cycle de Carnot et rendement

4.2 Cycle de Joule et rendement

Introduction

1/Définitions et conventions:

1.1 Notion de système et de milieu extérieur:

On appelle un *système thermodynamique* la région de l'espace à laquelle on s'intéresse, le reste de l'univers s'appelle milieu extérieur.

Un système est dit **ouvert** ou **fermé** selon qu'il y a ou non possibilité d'échange de matière avec l'extérieur. Une bombe est un système fermé.

Un organisme vivant, une cellule constituent un système ouvert.

Un système thermodynamiquement **isolé** s'il n'y a pas de possibilité d'échange de chaleur et de matière avec l'extérieur.

1.2 Variables d'états:

- On appelle variables d'états, les paramètres permettant de définir sans problème (ambiguïté) l'état d'un système: leur donnée permet de reconstruire un système identique. Ces variables sont essentiellement, pour les systèmes chimiques, la pression **P**, la température **T**, le volume **V** et la composition du système.

- Les grandeurs physiques se sont des variables d'état.

1.3 Propriétés extensives et intensives:

- Les propriétés extensives: dépendent de la quantité de matière par exemple la masse, le volume;

leur valeur totale est la somme des valeurs afférentes aux parties en lesquelles on peut séparer le système.

- Les propriétés intensives: sont caractéristiques des substances présentes, et indépendantes de leurs quantités, c'est le cas de P , T , indice de réfraction, densité..., etc.

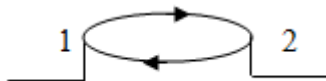
On utilise souvent les variables intensives pour définir un système.

1.4 Fonction d'état:

On appelle fonction d'état une fonction F des variables P, V, T, \dots telle que sa valeur F_1 dans un état 1 ne dépend que de la valeur des variables P_1, V_1, T_1, \dots

Une conséquence importante est que la variation

$F = F_2 - F_1 = F(P_2, V_2, T_2) - F(P_1, V_1, T_1)$ est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée (en particulier qu'elle ait été réversible ou irréversible).



Par conséquent, la variation d'une fonction d'état F , au cours d'une transformation qui ramène le système à son état initial est nulle.

La fonction F peut-être écrite sous la forme de dérivées:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,V} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,P} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{P,T} dV, \text{ on dit}$$

que F est une dérivée totale exacte.

1.5 Coefficients de dilatation et de compressibilité:

Les variables P, T, et V sont en relation, si on exprime V comme

$V = f(T, P)$ et à l'aide de la définition de l'équation d'état, on peut déduire les dérivées $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

- La première dérivée est reliée au coefficient α de dilatation par la relation $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ Où V_0

représente le volume du système à 0°C (273K).

Remarque 1: Pour un gaz parfait $\alpha = 36,6 \cdot 10^{-4}/\text{degré}$. Pour les liquides et les solides, il est inférieur.

- La deuxième dérivée est reliée au coefficient β de compressibilité: $\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ le signe (-) signifie

que $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$, le volume diminuant quand la pression augmente.

Remarque 2: Pour les liquides et solides, β est de l'ordre de $10^{-6}/\text{atm}$.

Exemple.1: Quelle relation existe entre α et β pour un gaz?

Réponse: Le volume peut-être exprimer sous la forme:
 $V = f(T, P)$.

A l'aide de la définition d'équation d'état, on peut écrire: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

$$\begin{aligned} \text{A volume constant, } dV = 0 &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ \Rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right) &= -\left(\frac{\partial V / \partial T}{\partial V / \partial P}\right) = \frac{\alpha V_0}{\beta V_0} = \frac{\alpha}{\beta} \end{aligned}$$

Remarque 3: Cette valeur est très élevée dans le cas des liquides et solides.

1.6 Transformation réversible et irréversible:

- Si une transformation s'opère infiniment lentement, de façon qu'elle puisse être considérée comme la succession d'une infinité d'état d'équilibre, cette transformation sera dite réversible. Ceci implique la possibilité d'inverser, à tout moment le sens de la transformation.

Exemple:

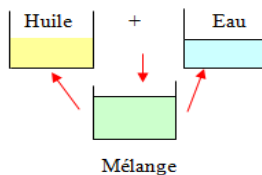


Figure.1 transformation réversible

- Si, au contraire, une transformation s'opère plus au moins vite, elle sera dite irréversible.

Exemple: $\text{Sel} + \text{Farine} + \text{Eau} \rightarrow \text{Pain}$

2/ Notion de la chaleur:

2.1 Un corps dont la température croît absorbe de la chaleur:

- les faits expérimentaux: Plaçons un récipient plein d'eau sur la flamme d'un brûleur et repérent de l'eau minute en minute.

Construisons le graphe correspondant.

Nous constatons que la température croît progressivement jusqu'à l'ébullition; elle se fixe alors à une valeur voisine de 100°C.

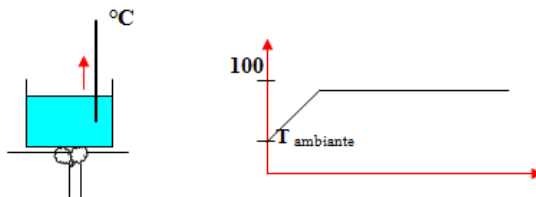


Figure.2 L'eau s'échauffe parce qu'elle reçoit de la chaleur provenant de la combustion du gaz de ville

- Interprétation des faits: La combustion du gaz produit de la chaleur. Une partie de la chaleur ainsi produite se propage, à travers la paroi du récipient de la flamme jusqu'à l'eau qui l'absorbe.

L'élévation de la température observée est la conséquence de cette absorption de la chaleur par l'eau.

Nous dirons encore qu'il existe une relation de cause à effet entre

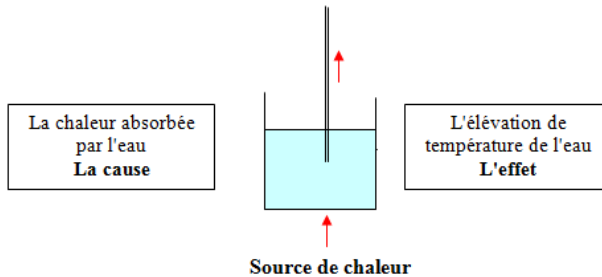


Figure.3 La température augmente, l'eau absorbe de la chaleur

2.2 Un corps dont la température décroît cède de la chaleur:

- Les effets expérimentaux: Eloignons le gaz.
- Interprétation des faits: L'eau cède de la chaleur au milieu extérieur. De ce fait, sa température décroît.

Là encore, il y a une relation des causes à effet entre chaleur que cède l'eau (**cause**) et l'abaissement de la température (**effet**).

D'une manière générale:

Un corps qui reçoit de la chaleur et *ne change pas d'état*, s'échauffe, sa température croît.

Un corps qui cède de la chaleur et *ne change pas d'état*, se refroidit, sa température décroît.

2.3 Conclusion:

On déduit de 2.1 et de 2.2 que la chaleur est une fonction dépendante de la variation de la température. On peut écrire:

$$Q = f(\Delta T) \dots(1)$$

2.4 Quantité et nature de matière:

Si deux corps **A** et **B** s'échauffe de la même source, et si on suppose que le domaine de variation de température est le même, alors le temps d'échauffement sera différent, car la quantité en **B** est **5 fois** supérieure qu'en **A**, cela veut dire que la quantité de chaleur absorbée par l'eau est **5 fois** plus grande en **A** qu'en **B**.

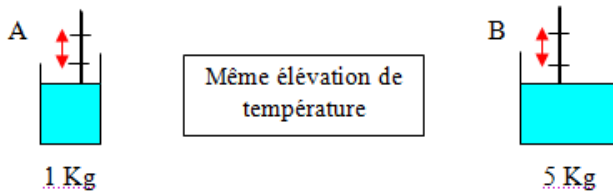


Figure.4 la quantité de chaleur en fonction de la quantité de matière

Dans un autre exemple, nous avons pris 1g de pétrole et 1g d'eau, l'intervalle de température et le même, alors la quantité de chaleur absorbée par l'eau est **2 fois** plus grande que celle absorbée par le pétrole, cela est du à la matière. Chaque corps possède une quantité de chaleur spécifique à lui.

Remarque: La chaleur massique d'un corps solide ou liquide , est la quantité de chaleur c que reçoit une unité de masse de corps en s'échauffant de 1°C .

L'équation (1) peut s'écrire:

$$Q = f(m, c) \dots(2)$$

De (1) et (2), la quantité de chaleur devient:

$$Q = m.c.\Delta T \dots(3)$$

Exemple.2:

Un bloc de laiton pèse 200g. Quelle quantité de chaleur doit-il absorber pour que sa température s'élève de 10°C à 100°C . Sachant que la chaleur massique du laiton est $0,1\text{cal/g}.\text{C}^{\circ}$

Réponse:

D'après l'équation (3) $Q = 200.0,1.(100-10) = 1800 \text{ cal}$.

Exemple.3:

(Voir la figure) Quelles sont, au cours du refroidissement les quantités de chaleur cédées par: a) le pétrole, b) le laiton et c) mélange pétrole + laiton?

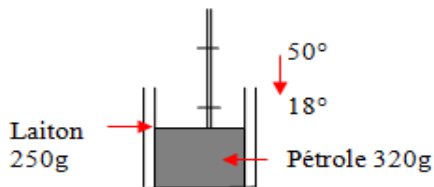


Figure.5 Calorimètre

Réponse:

$$a) Q_{\text{pétrole}} = 320.0,5.(18-50) = -5120 \text{ cal}$$

$$b) Q_{\text{laiton}} = 250.0,1.(18-50) = -800 \text{ cal}$$

$$c) Q_{\text{mélange}} = (320.0,5 + 250.0,1).(18-50) = -5920 \text{ cal}$$

3/ Calorimètre:

Un calorimètre peut être un flacon ou un bécher isolé, une bouteille thermos ou un vase Dewar, etc. Les mesures des énergies sont, elles, réalisées à volume constant dans une bombe calorimétrique. Dans ce paragraphe, et pour des raisons de simplicité, nous considérons seulement la mesure de la quantité de chaleurs des mélanges des corps et la transformation d'un corps d'un état à un autre en fonction de la température. (Voir la figure.5).

3.1 Mélange de corps:

Lorsqu'on mélange deux ou plusieurs corps dans un calorimètre, le système tend à se stabiliser à une température dite d'équilibre T_{eq} .

Soit par exemple deux corps **A** et **B**. les quantités de chaleurs sont respectivement, Q_A et Q_B tel que;

$$Q_A = m_A \cdot c_A \cdot \Delta T \text{ et } Q_B = m_B \cdot c_B \cdot \Delta T$$

Le mélange se stabilise quand $Q_A + Q_B$ est nulle, donc

$$Q_{A+B} = 0 \Leftrightarrow m_A c_A (T_{\text{eq}} - T_A) + m_B c_B (T_{\text{eq}} - T_B) = 0$$

$$\Rightarrow m_A c_A T_{\text{eq}} + m_B c_B T_{\text{eq}} - m_A c_A T_A - m_B c_B T_B = 0$$

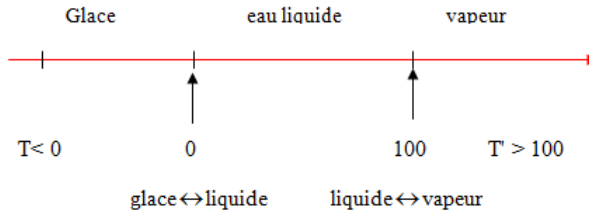
$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B} \dots (4)$$

Pour n corps, on aura :

$$T_{eq} = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B + \dots + m_n c_n T_n}{m_A c_A + m_B c_B + \dots + m_n c_n} \dots (5)$$

3.2 Transformation d'un corps en fonction de la température :

Si on prend par exemple un morceau de glace, qui se transforme en vapeur à une température donnée, la quantité de chaleur pour cette transformation est égale à la somme des quantités de chaleur de tous les changements possible d'état de ce morceau de glace.



Entre T et 0°C , la chaleur de glace est donnée par $Q_1 = m_g c_g (0 - T)$.

À 0°C , la quantité de chaleur d'équilibre entre les deux phases glace et liquide est donnée par $Q_2 = m \cdot L_f$ (L_f la chaleur de fusion).

Entre 0°C et 100°C , la quantité de chaleur représente $Q_3 = m_l c_l (100 - 0)$.

À 100°C , la chaleur représente l'équilibre entre eau liquide et eau vapeur. La quantité de chaleur est $Q_4 =$

m.L_v (L_v chaleur de vaporisation) et à une température supérieure à 100°C l'eau se transforme en vapeur,

$$Q_5 = m_v c_v (T'-100).$$

Donc, la chaleur pour laquelle l'eau se transforme en vapeur Q est:

$$Q = \sum_{i=1}^{i=n} Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \dots (6)$$

3.3 Coefficient calorifique:

Pour un corps pur, défini par deux variables T et P; Q de l'équation (3) peut-être écrite sous la forme:

$$dQ = C_p dT + h dP \dots (7)$$

On appelle *h* la chaleur latente: c'est la quantité de chaleur nécessaire pour accroître P d'une unité (dP = 1) sans que T varie (dT = 0).

Si les variables sont T et V, on aura parallèlement:

$$dQ = C_v dT + l dV \dots (8)$$

C_p et C_v les capacités calorifiques à P et T constantes. On peut écrire la relation (8) en utilisant la relation de dV donnée dans l'**exemple.1**:

$$dQ = C_V dT + l \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] = C_V dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$= \left[C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Comparons avec (7):

$$C_P = C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \dots (9)$$

4/ Notion de travail:

Les concepts fondamentaux de la thermodynamique sont le travail, la chaleur et l'énergie. Nous pensons connaître le sens de ces termes, mais la thermodynamique est une science très précise demande des définitions précises.

Il n'est pas question de bâtir une superstructure élaborée et rigoureuse sur des bases vagues.

Il y a un travail lorsqu'on peut utiliser le processus pour déplacer verticalement un poids dans le milieu extérieur. Le travail est effectué par le système si un poids a pu être soulevé; et le travail est exercé sur le système si un poids a été abaissé.

Soit une substance (liquide, solide ou gaz) enfermée dans un réservoir avec un piston sans masse, sans

frottement, rigide et parfaitement bien ajusté. C'est la bonne façon d'aller à l'essentiel du problème.

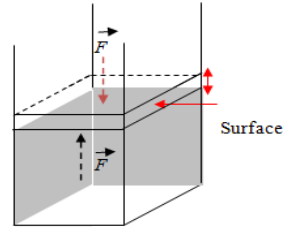
La force exercée par la substance sur la face interne du piston

est $+\vec{F}$ (poussée verticale vers le haut).

La force qui s'exerce

sur la surface externe du piston est $-\vec{F}$ (poussée vers le bas).

Le travail $w = \vec{F} \cdot \vec{z}$ (\vec{z} le déplacement du piston soit vers le bas soit vers le haut).



$$P = \frac{F}{s} \Rightarrow F = P \cdot s \text{ remplaçons dans l'équation du travail } w = P \cdot s \cdot z$$

Si le déplacement est infinitésimale dz , le travail devient

$dw = P \cdot s \cdot dz$ ($s \cdot dz$ ce n'est que le volume dv balayé par le piston).

$dw = P \, dv$. Maintenant, suivant le signe du vecteur F (force) et le signe du vecteur z (déplacement), on peut connaître le signe du module travail.

- Si $\vec{F} = -F$ alors $dz > 0 \Rightarrow dw = -P \cdot dv$
- Si $\vec{F} = +F$ alors $dz < 0 \Rightarrow dw = -P \cdot dv$

Donc, dans les deux cas le travail sera:

$$dw = -P \cdot dv \quad \dots(10)$$

Travail	dw	Commentaire	Unité en joule
Variation de volume	$-P_{\text{ex}} \cdot dv$	P_{ex} est la pression et dv la variation de volume	$P_{\text{ex}} : \text{Nm}^{-2}$ $V : \text{m}^3$
Variation de surface	$\gamma \cdot d\sigma$	γ est la tension superficielle et $d\sigma$ la variation de surface	$\gamma : \text{Nm}^{-1}$ $\sigma : \text{m}^2$
Variation de longueur	$f \cdot dl$	f est la tension et dl la variation de longueur	$f : \text{N}$ $l : \text{m}$
Travail électrique	$\phi \cdot dQ$	ϕ est le potentiel électrique et dQ l'incrément de charge	$\phi : \text{V}$ $Q : \text{C}$

Tableau .1 Différents types de travail

On peut , en général, exprimer le travail exercé sur le système, sous forme $dw = -F(z) \cdot dz$, où dz est un déplacement généralisé, et $F(z)$ est une force généralisée. Le tableau ci-dessus, donne quelques exemples de cette expression.

Equations d'Etat des Gaz

Ce chapitre est consacré à l'étude des relations entre les paramètres qui déterminent l'état d'un gaz, la pression **P**, le volume **V**, et la température **T**. Ces trois paramètres donne une équation appelée *équation d'état*. On la détermine à partir d'un modèle de l'état gazeux (c'est la théorie cinétique des gaz), ou encore à partir d'observations empiriques, telles les lois d'**Avogadro**, de **Boyle** et de **Charles** dont la combinaison conduit à l'équation d'état des gaz parfaits.

1/ Gaz parfait:

Le mot gaz est dérivé de 'chaos'. On peut visualiser un gaz comme un essaim de molécules en mouvement constant et chaotique. Chaque particule se déplace en ligne droite à grande vitesse jusqu'à ce qu'elle rencontre une autre particule – elle est déviée – ou jusqu'à ce qu'elle heurte la paroi du récipient, elle peut dans ce cas ricocher et retourner au sein du gaz, ou s'accrocher à la paroi jusqu'à ce que les vibrations de cette dernière ou l'impact d'une autre molécule, ne la délogent.

En générale, dans un gaz la distance moyenne entre les molécules et la distance qu'elles parcourent entre deux chocs sont grandes par rapport à leur diamètre propre. Ceci implique que les forces intermoléculaires jouent un rôle moins important que celui de l'énergie cinétique translationnelle.

L'importance des forces intermoléculaires diminue quand la pression baisse, et l'état limite, qu'on appelle gaz idéal ou parfait, est un gaz dans lequel les molécules se déplacent librement, sans autres interactions que les collisions.

Les expériences de **Boyle**, de **Gay-Lussac** et de leurs successeurs montrent que la pression, le volume, la température et la quantité de matière gazeuse sont reliés par la formule:

$$PV = n RT \dots(11)$$

1.1 Loi de Boyle-Mariotte (rôle de la pression):

En 1661, Boyle sur les suggestions de son assistant Townley, vérifia que, à température constante, le volume d'une quantité donnée de gaz est inversement proportionnel à la pression:

$$V \propto \frac{1}{P} \text{ ou } PV = \text{constante (à T et n constants)}.$$

On peut présenter la courbe $P = f(V)$ à des températures différentes.

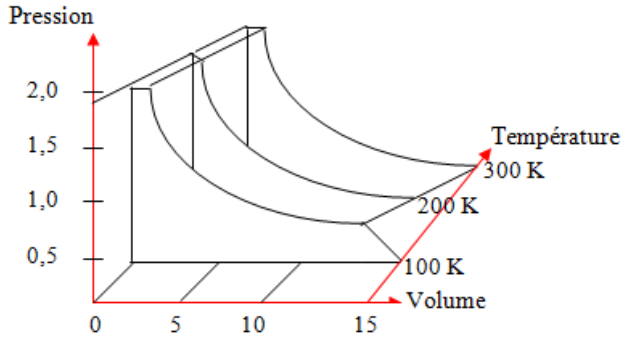


Figure.7 Variation de la pression en fonction du volume à différentes températures

La relation PV est illustrée sur la figure.7. Chaque courbe correspond à une température différente et elle est appelée *isotherme*.

La loi de Boyle-Mariotte permet de prévoir la pression d'un gaz quand on fait varier son volume ou vice versa. Soient P_1 et V_1 les valeurs initiales de la pression et du volume, les valeurs finales P_2 et V_2 doivent satisfaire la relation:

$$P_2V_2=P_1V_1 \text{ à T et n constants...}(12)$$

Exemple.1:

Calculer la pression nécessaire à la compression isotherme d'un échantillon de 105 dm^3 d'air sous 1 atm jusqu'à un volume de 35 dm^3 .

Réponse:

D'après la relation (12), l'état 1 et l'état 2 sont présentés respectivement par $(105 \text{ dm}^3, 1 \text{ atm})$, $(35 \text{ dm}^3, ?)$. Puisque la transformation est isotherme (même température) Donc: $P_2V_2=P_1V_1$

$$\Rightarrow P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} = 1 \frac{105}{35} = 3 \text{ atm}$$

L'expérience de Boyle démontre que l'on peut déterminer une pression en mesurant la hauteur d'un liquide (voir la figure ci-dessous).

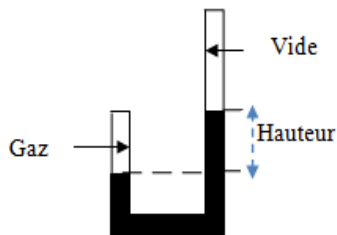


Figure.8 Pression en fonction de la densité

Exemple.2:

La relation physique $F = m\gamma \dots (1)$ est très importante en thermodynamique.

Nous avons

$$P = \frac{F}{\text{Surface}} \Rightarrow F = P.S \text{ et } S = \frac{\text{Volume}}{\text{Hauteur}} \text{ donc } F = P \cdot \frac{V}{H} \dots (2)$$

Entre les relations 1 et 2, on tire la pression:

$$P = \frac{H.m.\gamma}{V} \text{ on a } \frac{m}{V} = \rho (\text{masse volumique})$$
$$\Rightarrow P = \text{Hauteur} \cdot \text{masse volumique} \cdot \text{gravité}$$

Par exemple, 1 atm correspond à une colonne de mercure égale à 760 mm. Quelle est la densité du mercure?

Réponse:

$$P = h \cdot \rho \cdot \gamma \Rightarrow \rho = P / (h\gamma) = 1 / (760 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81) = 13,41 \text{ g/cm}^3$$

1.2 Loi de Gay-Lussac et Charles (rôle de température):

Les premières études quantitatives de dilatation thermique des gaz sont dues à Charles (1787). Il mesure l'effet de la température sur le volume d'une quantité fixée de gaz, mais il ne publia pas ses résultats.

Ensuite, Gay-Lussac (1802) étudia plus en détail cet effet.

La conclusion est que à pression constante, le volume d'une quantité donnée de gaz augmente proportionnellement à la température. Elles permettent également de conclure que, à volume constant la pression d'une quantité donnée de gaz est proportionnelle à la température.

L'expression mathématique de ces observations est:

$$V \propto T \quad \text{à P et n constants ... (13)}$$

$$P \propto T \quad \text{à V et n constants... (14)}$$

La loi de Gay-Lussac permet de prévoir le volume d'un gaz parfait quand on chauffe à pression constante une quantité connue de ce gaz. L'équation (13) donne:

$$V_2 = (T_2/T_1)V_1 \quad \text{à n et P constants... (15)}$$

La deuxième formulation de cette loi permet de prévoir la pression quand on chauffe une quantité donnée à volume constant. L'équation (14) donne:

$$P_2 = (T_2/T_1)P_1 \dots (16)$$

On appelle les expressions (15) et (16) respectivement, des transformations *isobare* et *isochore*.

Exemple.3:

Quelle est la variation de la température qui accompagne la détente isobare d'un échantillon de gaz pris à 25°C d'un volume de 52 dm³ à un volume de 104 dm³?

Réponse:

D'après l'équation (15)

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = (25 + 273,15) \frac{104}{52} = 596K \text{ et la variation}$$

de température est égale à, $\Delta T = 596 - 298,15 = 297,85K$

1.3 Loi des gaz parfaits:

En combinant les équations , il vient

$$\frac{PV}{T} = \text{constante...}(17)$$

Pour une quantité donnée de gaz. Dans l'hypothèse d'Avogadro, selon laquelle des volumes égaux de tous les gaz parfaits pris sous des conditions identiques de température et de pression contiennent des nombres égaux de molécules, il est possible de montrer que

l'équation (13) s'exprime: $\frac{PV}{nT} = R$

Où n est le nombre de moles de gaz et R la constante des gaz.

Exemple.4:

Soit un échantillon de 42,5l d'un gaz parfait pris à 25°C et sous une pression de 748 torrs. Quelle sera la température finale de cet échantillon s'il subit une détente qui fait passer son volume à 52,5l et que sa pression passe à 760 torrs?

Réponse:

D'après l'équation (17) $P_1V_1/T_1=P_2V_2/T_2$, ou

$$T_2 = T_1 \frac{P_2V_2}{P_1V_1} = 298 \cdot \frac{760 \cdot 52,5}{748 \cdot 42,5} = 374K$$

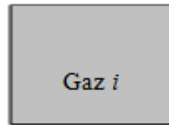
1.4 Loi de Dalton:

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V , placé à une température T et soumis à une pression P . On note n_i le nombre de moles de gaz i .

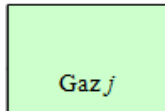
Par définition, la pression partielle du constituant i dans le mélange, P_i est la pression qu'exercerait le gaz i s'il était seul dans le récipient.

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions

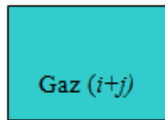
partielles des constituants. C'est la loi de Dalton, qui est une conséquence de l'équation des gaz parfaits, pour laquelle l'état d'un gaz ne dépend que du nombre de molécules, et non de leur nature chimique:



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



$$P_j = \frac{n_j RT}{V}$$



$$P_{total} = \frac{n_{total} RT}{V}$$

$$= \frac{(n_i + n_j) RT}{V} = \frac{n_i RT}{V} + \frac{n_j RT}{V}$$

$$P_{total} = P_i + P_j$$

Dans le cas d'un mélange de plus de deux gaz parfaits:

$$P_{totale} = \sum_{i=1}^{i=n} P_i = \sum_{i=1}^{i=n} n_i \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^{i=n} n_i$$

On déduit que:

$$\frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i} = \frac{P_i}{P_{totale}} = X_i$$

où X_i est la fraction molaire du

constituant i trouvant dans le mélange.

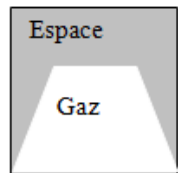
2/ Gaz réels:

Si un gaz n'a pas un comportement parfait, il faut s'attendre à ce que son équation d'état diffère de la relation $PV = nRT$. Au niveau moléculaire, ce sont les interactions entre les molécules qui sont responsable des écarts à l'idéalité. Expérimentalement, à base pression, le gaz obéit à l'équation suivante:

$$P(V-nb) = nRT.$$

2.1 Effet de volume:

Le volume libre dans lequel les molécules peuvent se déplacer, n'est pas V car l'espace est partiellement remplis de molécules, le volume libre est donc $V-nb$ où b c'est le volume résiduel occupé par les molécules, b est appelé aussi le second coefficient de Viriel.



Ce coefficient est négatif pour les molécules de grande taille CO_2 ou CO et positif pour les molécules de plus petite taille Ne .

A plus haute pression encore, la variation de PV en fonction de P n'est plus linéaire.

L'équation d'état qui reproduit les données expérimentales est appelée équation d'état du viriel:

$PV = n (RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots)$ où B, C, D, \dots sont les coefficients du Viriel pour le gaz considéré.

2.2 Effet des forces attractives:

Les molécules exercent une certaine pression pour maintenir les forces d'attraction proportionnelle à la densité; et on aura une diminution de pression égale à $\frac{an^2}{V^2}$ avec a constante, l'équation de Van Der Waals explique ce phénomène.

Un grand nombre d'équations d'états pour les gaz réels ont été proposées, les critères de succès étant les suivants: il faut représenter exactement les observations des variations de P, T et V dans un domaine de conditions assez large, il faut que cette équation ait une forme simple (de telle sorte qu'elle puisse être dérivée ou intégrée assez facilement):

Equation de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \dots (18)$$

Equation de Berthelot:

$$\left(P + \frac{an^2}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT \dots (19)$$

Equation de Dieterici:

$$\left(Pe^{\frac{an}{RTV}}\right)(V - nb) = nRT \dots (20)$$

Equation de Beattie-Bridgeman:

$$P = (1 - \gamma)RT \frac{\left(\frac{V}{n} + \beta\right)}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} - \frac{\alpha}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \dots (21)$$

Equation du viriel (Kammerlingh Onnes):

$$P = \left(n \frac{RT}{V}\right) \left\{ 1 + n \frac{B(T)}{V} + n^2 \frac{C(T)^2}{V^2} + \dots \right\} \dots (22)$$

3/ Facteur de compressibilité:

Une autre façon d'exprimer les déviations par rapport au gaz parfait utilise le paramètre **Z**, facteur de

compressibilité: $Z = \frac{PV}{nRT}$

Qui est égal à **1** pour un gaz parfait, les expériences indiquent que **Z** = 1 uniquement lorsque P tend vers **zéro**. En général **Z** est différent de **1** pour les gaz réels.

Le coefficient **Z** s'évalue en calculant d'abord les températures T_r , et pressions P_r réduites, dont les

expressions sont: $T_r = \frac{T}{T_c}$ et $P_r = \frac{P}{P_c}$ où T_c et P_c sont

respectivement la température et la pression critiques et

sont des constantes pour le gaz donné (voir les exercices).

Ce résultat démontre que:

Tout gaz se comporte comme gaz parfait à:

- pression infiniment petite, quelque soit la température, ou à
- basse pression et haute température.

4/ Etats correspondants:

Tout les gaz parfaits possèdent le même facteur de compressibilité (égal à 1). Cela n'est pas le cas des gaz réels saufs aux conditions critiques, où Z possède une valeur constante. Cela indique qu'au point critique, tous les gaz sont dans un état équivalent. On peut donc se servir de l'état critique comme d'un état de référence. On mesure l'écart par rapport à cet état de référence à l'aide des variables P_c , T_c et V_c .

Quant tous les gaz sont à la même température réduite et sous la même pression réduite, possèdent le même facteur de compressibilité. On dit que les gaz sont dans des **états correspondants**.

Premier Principe et Applications

L'énergie peut prendre plusieurs formes: cinétique, potentiel, calorifique,..., etc.

Il n'est généralement pas possible de connaître l'énergie d'un système, mais on n'a besoin de connaître que ses variations au cours d'une transformation.

Le premier principe affirme que la somme de toutes les énergies d'un système isolé est constante. Autrement dit, l'énergie peut se transformer dans une forme ou une autre, mais ne peut-être, ni créée, ni détruite; il y a conservation de l'énergie.

Même pour les réactions nucléaires, où la matière est transformée en énergie; le principe restera toujours valable.

1/Energie Interne:

D'après l'énoncé précédent, l'énergie quelle que soit sa forme, est bien définie par l'état d'un système; c'est une fonction d'état.

Supposons que ce système évolue d'un état **A** à un état **B** échange de travail et de la chaleur avec le milieu

extérieur; alors, il existe une fonction d'état définie comme énergie interne; symbolisée par U .

Tel que:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_B - U_A \dots (23) \\ &= W + Q\end{aligned}$$

Pour une transformation infinitésimale; on aurait:

$$dU = \delta W + \delta Q \dots (24)$$

Il importe de remarquer que U étant fonction d'état, ΔU ne dépend que des états initial et final, et que dU est une différentielle totale exacte*.

(* On introduit souvent les abréviations D.T.E)

2/ Différentielle de U:

Puisque dU ne dépend pas de la façon dont s'effectue la transformation (réversible ou irréversible); on prendra l'expression de l'état réversible afin de pouvoir l'exprimer en fonction des paramètres du système.

$$dU = \delta W + \delta Q$$

D'après l'équation (8) $dQ = C_V dT + PdV$ et $dW = -P dV$;
 dU devient:

$$dU = -P dV + C_V dT + l dV = C_V dT + (l-P)dV \dots (25)$$

Puisque dU est une différentielle totale exacte, donc on peut écrire:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \dots (26)$$

Comparons (25) et (26):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ et } (l - P) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \dots (27)$$

3/ Fonction enthalpie et sa différentielle:

A pression constante (isobare) (23) s'écrit:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - P(V_B - V_A)$$

$$Q = U_B - U_A + P(V_B - V_A) = \underbrace{(U_B + P V_B)}_{H_B} - \underbrace{(U_A + P V_A)}_{H_A}$$

H: est appelée enthalpie, jouira des mêmes propriétés (fonction d'état).

Exprimons sa différentielle:

Dans le cas général: $H = U + PV$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dH &= dU + d(PV) \\ &= \delta Q + \delta W + d(PV) \\ &= C_p dT + h dP - P dV + P dV + V dP \end{aligned}$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP \dots (28)$$

dH différentielle totale exacte, donc:

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

(28):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \text{ et } (h + V) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \dots (29)$$

Remarque:

- *Pour un gaz parfait: $\frac{\partial U}{\partial T} = nC_V$ et $\frac{\partial H}{\partial T} = nC_p$*
- *C_p et C_V sont généralement différentes; elles ne dépendent que de T , à condition pour les gaz, que ceux-ci ne soient trop éloignés de l'état parfait.*
- *Pour le gaz diatomique C_p et C_V sont respectivement voisines de 7 et 5, leur rapport qui est très important pour la suite $\gamma = C_p/C_V$ étant voisin de 1,40; chez les gaz monoatomique, ces quantités sont respectivement 5; 3; 1,66.*
- *C_p et C_V varient suffisamment avec T .*

- *Le système est isolé thermiquement de l'extérieur (calorifugé); la quantité de chaleur est nulle $dQ = 0$. On dit que le système évolue de façon **adiabatique**, le travail peut-être échangé réversiblement ou non. La T peut varier pendant la transformation; ce qui ne nuit en rien à la réversibilité, car la T du système n'est pas astreinte à l'égalité avec la T extérieur puisque le système est isolé thermiquement.*

4/ Application des fonctions U et H:

4.1 Transformation à V constant:

Soit un système évoluant de **A** vers **B**, mais à volume constant; on a:

$$Q_V = \Delta U, \text{ puisque } W = 0.$$

Dans ce cas la quantité de chaleur à volume constant ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

4.2 Transformation à P constante:

Soit un système évoluant de **A** vers **B**, mais à pression constante; on a:

$$\Delta U = Q_P - P \int_B^A dV = Q_P - P\Delta V \Rightarrow Q_P = \Delta U + P\Delta V,$$

soit en tenant compte que

$P\Delta V = \Delta(PV)$, puisque P est constante:

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

Dans ce cas, aussi la quantité de chaleur à pression constante ΔH ne dépend que de l'état initial et de l'état final

4.3 Expérience de joule:

L'expérience de joule est décrite par deux récipients A et B pouvant communiquer entre eux par un robinet, sont placés dans l'eau d'un calorimètre; A est rempli d'un gaz, tandis que B est vide.

Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz se détend pour occuper le volume total. On constate que la température T de l'eau du calorimètre ne varie pas lorsque le gaz est parfait, preuve qu'il n'y a pas échange de chaleur. D'autre part dans cette transformation irréversible, le travail de la pression P extérieur est nul (V inchangé); donc $\Delta U = 0$ à T constante. Cela veut dire que U est indépendante de V .

$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ l'équation 27 dépend seulement de T

et non de V , et que $l = P$, puisque $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

Prenant maintenant l'équation 9:

$$C_p = C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT, \text{ si le gaz est parfait, on a pour}$$

une mole, $V = RT/P$, d'où $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = R/P$ et comme $l = P$

on déduit:

$$C_p = C_v + l \frac{R}{P} = C_v + R \Leftrightarrow C_p - C_v = R \quad \dots (30)$$

Il est souvent utile de prendre le rapport $C_p/C_v = \gamma$; en divisant les deux membres de l'équation (30) par C_v , on

$$\text{voit que:} \quad \gamma - 1 = \frac{R}{C_v} \quad \dots (31)$$

4.4 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait:

Soit un gaz parfait à la température T_A , occupant le volume V_A ; est détendu adiabatiquement et de façon réversible au volume V_B . On demande la température finale T_B .

La formule (8) s'écrit $dQ = C_v dT + l dV$; adiabatique $dQ = 0 \Rightarrow C_v dT = -l dV = -PdV = -(RT/V) dV$, les variables sont **T** et **V**.

On déduit:

$$\int_B^A \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \int_B^A \frac{dV}{V} \text{ d'après l'équation (31)} \quad \int_B^A \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \int_B^A \frac{dV}{V}$$

On aura facilement:
$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{1-\gamma} \dots (32)$$

remplaçons les températures T par PV/R, on obtient:

$$\frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^\gamma \dots (33)$$

4.5 Transformation adiabatique irréversible d'un gaz parfait:

On exprimera ΔU , qui ne dépend que de l'état initial et l'état final, de deux façons différentes et de l'égalité obtenue, on déduira les grandeurs cherchées.

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q = W, \text{ car } (Q = 0).$$

$$\Delta U = n C_V (T_B - T_A).$$

$W = -P_B(V_B - V_A)$. A partir de ces données, on peut déterminer toutes les variables.

Exemple.5:

$T_A = 273\text{K}$, $P_B = 1\text{atm}$, $P_A = 10\text{atm}$, $C_V = 5$, $n = 1$ mole et $R = 2 \text{ cal/K.mol}$

Calculer W , ΔU et V_B .

Réponse:

$$n C_V (T_B - T_A) = -P_B(V_B - V_A) = -nR[(T_B - T_A)(P_B/P_A)]$$

$$\begin{aligned}
&\Leftrightarrow C_V T_B - C_V T_A = -RT_B + RT_A (P_B / P_A) \\
&\Rightarrow T_B (C_V + R) = T_A [C_V + R (P_B / P_A)] \\
&\Rightarrow T_B = \frac{T_A [C_V + R (P_B / P_A)]}{(C_V + R)} = \\
&\quad \frac{273 [5 + 2(1/10)]}{5 + 2} = 202,8K \\
&T_B = 202,8K
\end{aligned}$$

$$\Delta U = n C_V (T_B - T_A) = 1.5 \cdot (202,8 - 273) = -351 \text{ cal.}$$

$$W = \Delta U = -351 \text{ cal}$$

$$P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1.0,082 \cdot 273}{10} = 2,24l$$

$$P_B V_B = nRT_B$$

$$\Rightarrow V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = \frac{1.0,082 \cdot 202,8}{1} = 16,63l$$

On trouve le même résultat en utilisant la formule du travail:

$$W = -351 \text{ cal} = -14,39l \cdot \text{atm}$$

$$\text{Et } W = -P_B (V_B - V_A); \text{ donc } -14,39 = -1(V_B - 2,24)$$

$$\Rightarrow V_B = 14,39 + 2,24 = 16,63l$$

5/ Thermochimie:

La thermochimie est l'étude des variations d'énergie qui se produisent au cours d'une réaction chimique. En employant la chaleur de réaction.

Elle est positive cela veut dire que la réaction est *endothermique*, négative, la réaction est *exothermique*.

Soit Q la quantité de chaleur transformée au cours d'une réaction chimique, nous avons vu que Q n'est pas une fonction d'état, donc il est plus commode de parler de l'énergie accompagnant la réaction; parce que cette dernière ne dépend pas du mode opératoire (du chemin suivi). En particulier, elle n'a pas un lien avec la réversibilité ou l'irréversibilité du processus.

Si le transfert de chaleur se fait à volume constant, on parlera ainsi de l'énergie interne ΔU et si elle se fait à pression constante, elle sera l'enthalpie ΔH .

	Endothermique $\Delta H > 0$	Exothermique $\Delta H < 0$
Condition isotherme	$Q_p > 0$	$Q_p < 0$
Condition adiabatique T diminue		T s'élève

5.1 Chaleur de réaction:

On pourra calculer ΔH pour n'importe quelle réaction, simplement en construisant un chemin de l'état initial à l'état final composé d'étapes élémentaires pour lesquelles le changement d'enthalpie est connu.

Exemple: on cherche le changement ΔH_{AC} associé à la transformation de $A \rightarrow C$. Il est inutile de le mesurer si l'on connaît déjà les valeurs de $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$. En effet puisque **H** est une fonction d'état, ΔH_{AC} a la même valeur que la transformation de A en C soit effectuée directement, ou en passant par un intermédiaire B:

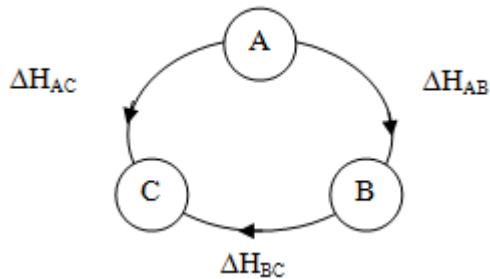
$$\Delta H_{AC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC}$$

En d'autres mots, le changement d'enthalpie lors d'un processus cyclique, par exemple ABCA est nul, puisque états initial et final sont les mêmes.

$$\Delta H_{ABCA} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0$$

Les deux raisonnements conduisent au même résultat car, pour **H** comme pour toute fonction d'état:

$$\Delta H_{AC} = -\Delta H_{CA}$$



Pour pouvoir déterminer l'enthalpie de n'importe quelle réaction, il suffira d'avoir une banque de ΔH pour des réactions élémentaires.

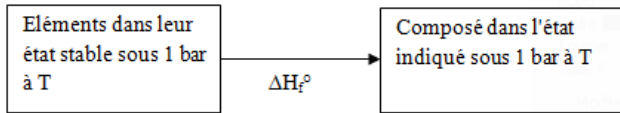
A- Enthalpie de formation:

C'est la chaleur dégagée ou absorbée, ΔH_f lorsqu'une mole du composé est formée à partir des éléments à pression constante.

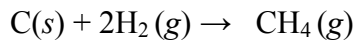
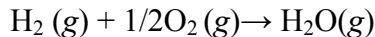
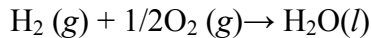
B- État standard:

C'est l'état stable sous une (1) bar. On le note par l'exposant $^\circ$. Ainsi, on dit enthalpie de formation standard; c'est la chaleur dégagée ou absorbée ΔH_f° , lors de la formation d'une mole du composé, sous 1 bar

et à partir des éléments dans leur état standard.



Par conséquent, l'enthalpie standard de formation des éléments eux-mêmes est par définition nulle. Les réactions suivantes sont des exemples de réactions de formation standard:

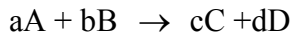


5.2 Chaleur de réaction et loi Hess:

La chaleur d'une réaction est égale à la somme des réactions des étapes d'une réaction.

Si l'on connaît les enthalpies de formation de tous les corps qui interviennent dans une réaction chimique, on peut calculer l'enthalpie de cette réaction.

Soit une réaction chimique:



Puisque ΔH_r° standard de la réaction est donnée par:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(\text{produits}) - \Delta H^\circ(\text{réactifs}) \dots (34)$$

$$\Delta H^\circ(pr) = d.\Delta H^\circ(D) + c.\Delta H^\circ(C)$$

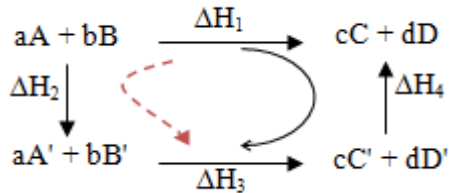
$$\Delta H^\circ(rea) = a.\Delta H^\circ(A) + b.\Delta H^\circ(B)$$

$$\Delta H^\circ r = [(c.\Delta H^\circ(C) + d.\Delta H^\circ(D)) - (a.\Delta H^\circ(A) + b.\Delta H^\circ(B))]$$

Ceci est valable pour toutes les fonctions d'états.

5.3 Cycle de Hess:

Si la réaction chimique précédente passe par un intermédiaire (création d'un cycle);



On choisit un sens d'orientation et la somme des enthalpies sera nulle :

$$\sum_{i=1}^n \Delta H_i^\circ = 0 \quad \dots (35)$$

Soit :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1 = 0 \\ -\Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_1 = 0 \end{array} \right\} \text{ou}$$

Et on cherche l'enthalpie demandée.

5.4 Loi de Kirchhoff:

Pour une réaction donnée, on calcule ΔH à n'importe quelle température en connaissant les différents C_p des différents produits et réactifs par:

$$\Delta H(T^*) = \Delta H(T') + \int_{T'}^{T^*} \sum (\Delta n C_p) dT \dots (36)$$

Applicable pour les autres fonctions.

5.5 Energie de liaison:

Dans les molécules diatomique H_2, O_2 l'enthalpie est obtenue directement en fonction des énergies de dissociation (liaison) par mesures thermodynamiques ou spectroscopiques.

Dans le cas des molécules polyatomiques, les mesures calorimétriques permettent de les évaluer globalement.

Exemple:

Energie des liaisons O-H et O-O dans la molécule:



Pour la liaison O-H, on aura recours à l'eau:



H_2O_2 , représentée par 2 liaisons (O-H) et une liaison (O-O); voir les exercices.

Remarque: à partir des liaisons chimiques on peut appliquer la loi de Hess (1840), il suffit de donner les formes développées des produits et des réactifs.

6/ Relation entre H et U cas des réactions chimiques isothermes (gaz parfait):

La relation entre H et U d'un système lors d'un processus quelconque s'écrit:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta(U + PV) = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \\ &= \Delta U + \Delta(PV)\end{aligned}$$

Deviens pour un système constitué par des gaz parfaits:

$$PV = nRT$$

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n$$

$$\text{Donc } \Delta H = \Delta U + RT\Delta n \dots (37)$$

Δn uniquement les gaz.

Deuxième Principe et Applications

1/ Interprétation statistique de l'entropie:

L'état macroscopique d'un système isolé est défini lorsque l'on connaît la valeur des variables macroscopiques telles que la pression, la température, la composition chimique du système. Celui-ci est alors défini, bien que l'on ignore à l'échelle microscopique la vitesse et la position de chacun des atomes ou des molécules qui le composent.

La pression, grandeur macroscopique, traduit la variation moyenne des quantités de mouvement lors des chocs des particules sur une paroi.

La température, qui est reliée à la valeur moyenne de l'énergie cinétique, dépend de la distribution des vitesses de particules.

L'état microscopique d'un système et par contre défini lorsque sont connus tous les détails relatifs à chacune des particules. A un état macroscopique qui ne peuvent être distingués à l'échelle microscopique.

Par exemple, les n molécules qui, à un instant t_1 , ont une vitesse v , auront à un autre instant t_2 , une vitesse différente; mais il y aura encore, à l'instant t_2 , n autres

molécules qui auront une vitesse v , la pression P et la température T restant les mêmes entre les instants t_1 et t_2 .

L'énergie totale du système reste constante bien que l'énergie de chacune des molécules varie à chaque instant.

Le nombre d'état microscopique qui correspond à un état macroscopique, défini par des valeurs précises des variables d'état, est représenté par ψ .

De la même façon, lorsqu'un solide est mis en présence d'un solvant, les molécules de soluté vont se disperser au hasard parmi les molécules de solvant. La dissolution correspond à un nombre d'état microscopique beaucoup plus grand que lorsque le soluté et le solvant ne sont pas mélangés.

D'autre part, l'état macroscopique qui correspond au rassemblement de toutes les molécules du soluté au sein d'une solution est peu probable car il correspond à un nombre beaucoup plus petit d'états microscopiques.

Lorsqu'un système isolé évolue spontanément, sous l'effet de l'addition d'une chaleur, le nombre d'états microscopiques ψ croît; Boltzmann a montré que la

chaleur par rapport à la température (Q/T) est en fonction du nombre ψ tel que : $\frac{Q}{T} = K \log \psi$. $\frac{Q}{T}$ est l'entropie absolue (symbolisée par S), il a établie la relation:

$$S = K \log \psi \dots (38)$$

On peut considérer l'entropie comme une mesure du désordre moléculaire. En effet à un seul état microscopique $\psi = 1$ correspondrait un ordre parfait et une entropie nulle, c'est-à-dire, un système isolé tend à atteindre l'état de plus grande probabilité.

2/ Notion de désordre:

Lorsque des objets se placent au hasard, observe-t-on généralement un arrangement ordonné?

Par exemple, si on secoue un récipient contenant des billes rouges et des billes vertes, observe-t-on la même chose après chaque secousse ?

Même si on refait l'expérience n fois. On ne verrait jamais la même situation.

Pourquoi?

Un système a tendance à se placer dans la situation de désordre maximum car c'est cette situation qui se produit du plus grand nombre de façons.

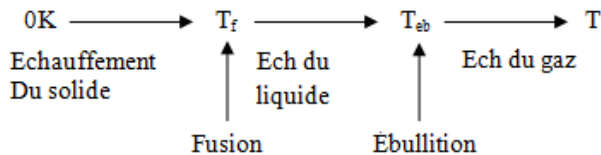
3/ Deuxième loi de la thermodynamique:

Comment évoluer quantitativement le désordre d'un système?

Une mesure consiste à évoluer le nombre de façons d'arranger toutes les particules du système parmi toutes les positions et les niveaux d'énergies disponibles.

A **zéro** absolu il existe un ordre parfait. L'entropie est égale à **zéro** le système est parfait.

Supposons que nous élevions la température d'une mole d'un corps pur à pression constante, du **zéro** absolu où il est à l'état de cristal parfait jusqu'à une température **T** où il est à l'état gazeux. Il nous faut effectuer les transformations suivantes:



Si la transformation est réversible et à lieu à pression constante, la variation d'entropie ΔS est égale à:

$$\Delta S = S_T - S_0 =$$

$$\int_{0K}^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{0K}^{T_f} \frac{C_p(solid)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_p(liquid)}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{C_p(gaz)}{T} dT$$

L'entropie du corps cristallisé, au zéro absolu est nulle
on a:

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T$$

S_T : l'entropie absolue d'un corps pur, à la température T, sous la pression d'une atmosphère.

3.1 Calculs de la variation d'entropie lors d'une réaction chimique:

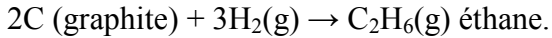
Soit une réaction chimique: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, effectuée à la température T, son entropie est donnée par:

$$\Delta S = [cS_T(C) + dS_T(D)] - [aS_T(A) + bS_T(B)].$$

Dans les conditions standards, à 298K, ΔS° est:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{298}(\text{produits}) - \sum S^\circ_{298}(\text{réactifs}) \dots (39)$$

Dans la réaction de formation de l'éthane -par exemple- effectuée sous la pression d'une atmosphère et à la température de 298K, on a:



$$\Delta S^\circ_{\text{f},298}(\text{C}_2\text{H}_6) = S^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6) - 2S^\circ_{298}(\text{C}) - 3S^\circ_{298}(\text{H}_2)$$

Lors de la formation de l'éthane à partir du carbone graphite et de l'hydrogène, la réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie puisque, en particulier, les réactifs comprennent **3** molécules de gaz (H_2) alors qu'il ne se forme qu'**une** molécule d'éthane (C_2H_6). Cette diminution du nombre de molécules correspond à une diminution du nombre d'états microscopique de système. L'état final est plus ordonné que l'état initial.

3.2 Enthalpie libre G (fonction de Gibbs):

La variation d'entropie qui s'accompagne une transformation, lorsque le système est isolé, permet de savoir si la réaction est spontanée ou réversible. La variation d'entropie est possible si le processus est spontané et elle est nulle si le processus est réversible.

$\Delta S > 0$ processus spontané.

$\Delta S = 0$ processus réversible.

L'enthalpie libre G est définie par:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

G est une fonction d'état, car elle est une différence de deux fonctions d'états.

La différentielle dG est une différentielle totale exacte:

$$\begin{aligned}dG &= dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \\ &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT\end{aligned}$$

L'énergie utilisable A (fonction de Helmholtz) est définie par:

$$\begin{aligned}A &= U - TS \\ dA &= dU - TdS - SdT\end{aligned}$$

Pour un système fermé et une transformation isotherme:

$$dU = \delta Q - PdV \text{ avec } dT = 0,$$

Donc $dG = dH - TdS = \delta Q + VdP + PdV - PdV - TdS$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS \dots (40)$$

$$dA = dU - TdS = \delta Q - PdV - TdS$$

$$dA = \delta Q - PdV - TdS \dots (41)$$

* Si la transformation est effectuée à T et P constants, on aura:

Processus réversible:

$$\delta Q_p - TdS = 0$$

$$dH - TdS = 0$$

$$\text{Soit } dG = 0$$

Processus irréversible:

$$\delta Q_p - TdS < 0$$

$$dH - TdS < 0$$

$$dG < 0$$

* Si la transformation est effectuée à T et V constants,
on aura:

Processus réversible:

$$\delta Q_V - TdS = 0$$

$$dU - TdS = 0$$

$$\text{Soit } dA = 0$$

Processus irréversible:

$$\delta Q_V - TdS < 0$$

$$dU - TdS < 0$$

$$dA < 0$$

ΔH	ΔS	ΔG	Conclusion
-	+	-	trans.spont
+	-	+	trans.non spont
-	-	?	trans.spont à T base
+	+	?	trans.spont à Télévée

3.3 Relations fondamentales:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{première loi})$$

$$\delta W = - PdV \quad (\text{travail mécanique})$$

$$\delta Q = TdS \text{ (processus réversible, deuxième loi)}$$

Donc: $dU = TdS - PdV$

D'autre part:

$$H = U + PV$$

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

$$dH = TdS + VdP$$

Egalement:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Et $A = U - TS$

$$dA = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

A partir de chacune de ces différentielles totales exactes, on peut exprimer quelques dérivées partielles (théorème d'Euler):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

Les relations de Maxwell sont:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Les relations fondamentales montrent que \mathbf{G} est la fonction centrale de la thermodynamique. En effet, si l'on connaît complètement \mathbf{G} en fonction de \mathbf{T} et \mathbf{P} , on peut en déduire toutes les autres fonctions d'état du système.

3.4 Relation de Gibbs-Helmoltz:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \dots (42)$$

$G = H - TS$, $G + TS = H$ on peut écrire :

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \dots (43)$$

$A = U - TS$, $U = A + TS$ on peut écrire

$$U = A - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \dots (44)$$

De (42) et (43) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G-H}{T} \dots (45)$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} \dots (46)$$

On remplace (45) dans (46):

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{G-H}{T}\right) - \frac{G}{T^2}$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{G-H}{T}\right) - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right] \quad \text{et} \quad \frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}$$

On obtient la relation de Gibbs-Holmoltz:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = H \Leftrightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = \Delta H \dots (47)$$

3.5 Energie libre et l'entropie:

Nous avons montré que les lois de la thermodynamique pour un processus réversible donnent:

$$dU = TdS - PdV \dots (48)$$

U est une différentielle totale exacte des deux variables S et V. On peut aussi exprimer l'entropie S en fonction de V et T. Cette fonction d'état S(V,T) a une différentielle totale exacte:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT. \text{ Remplaçons cette}$$

équation dans (48)

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right] - P dV =$$

$$\left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right] dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \dots (49)$$

D'une autre part, nous connaissons la différentielle de U exprimée en fonction de V et T:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \text{ comparons avec (49),}$$

on voit que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

D'après la relation de Maxwell $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

l'équation précédente devient:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \text{ Cette relation relie la pression}$$

interne du système lors d'un processus réversible à des paramètres mesurables.

3.6 Variation d'entropie des gaz:

En général et pour une mole $dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$

$$\text{avec } h = -T \frac{\partial V}{\partial T}$$

Si le gaz est parfait: $h = -V$; dS devient: $dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{V}{T} dP$;

en prenant

$$PV = RT \text{ (pour une mole)} \Leftrightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \text{ et } dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\text{Donc: } \Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B C_P \frac{dT}{T} - R \int_A^B \frac{dP}{P} \dots (50)$$

4. Cycle de Carnot et Joule:

4.1 Cycle de Carnot et rendement:

Considérons une masse d'un gaz parfait à la température T_2 (point A). Détendons-la de façon isotherme et réversible jusqu'à ce qu'elle occupe le volume V_C (point C). Détendons-la ensuite de façon adiabatique et réversible jusqu'au volume V_B : on parcourt l'adiabatique CB et T s'abaisse à T_1 (voir la figure).

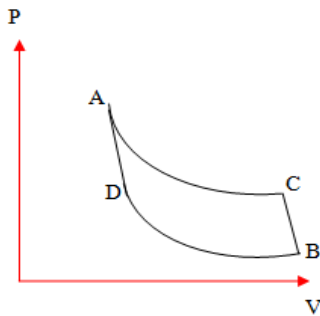
Par compression isotherme à la température T_1 (en employant une source extérieure à température T_1), décrivons l'isotherme BD, puis terminant par une compression adiabatique, qui nous ramène en A.

L'équation $\frac{T_D}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1}$ des détentes adiabatique

montre que, pour fermer le cycle, V_D doit être choisi de

façon qu'il obéisse à la relation $\frac{V_D}{V_A} = \frac{V_B}{V_C} \dots (51)$,

puisque $\frac{T_D}{T_A} = \frac{T_B}{T_C} = \frac{T_1}{T_2}$



En revenant en A, on réalise un cycle fermé, et le gaz a fourni un travail positif, puisque le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre représenté par l'aire ACBD.

Le long du trajet AC (source chaude); $\Delta U = 0$ puisque la transformation est isotherme.

$$(T \text{ constante}); Q + W = 0 \Rightarrow Q_2 - nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_A} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = nR \ln \frac{V_C}{V_A}, \text{ le gaz a reçu de la chaleur de la}$$

source chaude $Q_2 > 0$ puisque $V_C > V_A$.

Le long du trajet BD (source froide), on a pour les mêmes raisons:

$$Q_1 - nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_B} = 0 \text{ d'où } \frac{Q_1}{T_1} = -nR \ln \frac{V_D}{V_B} \text{ (remarquons}$$

que le système a fourni de la chaleur à la source froide; $Q_1 < 0$, puisque $V_D < V_B$).

Si l'on tien compte de l'équation (51), il est facile de

voir que $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$, pour les quantités de chaleurs

échangées le long du cycle de Carnot.

D'un point de vue pratique, il est utile de considérer le rendement, qui est le rapport:

$$r = \frac{\text{Travail effectué}}{\text{Quantité de chaleur dépensée}}$$

4.2 Cycle de Joule et rendement:

Déterminer par:

a) Expansion à la pression constante P_2 par élévation de T.

b) Détente adiabatique à la pression plus faible P_1 .

c) Compression à pression constante P_1 , par diminution de T.

d) Compression adiabatique ramenant le système à son état initial.

$$\frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} \text{ et puisque } V_B = \frac{nRT_B}{P_B} \text{ et } V_C = \frac{nRT_C}{P_C}$$

on en déduit
$$\frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Il en est de même pour $\frac{T_D}{T_A}$, si bien que pour fermer

le cycle, T_D doit être choisie tel que: $T_D = \frac{T_A T_B}{T_C}$.

Calculons les quantités de chaleur mises en jeu:

Trajet 1 (AC): $\int_A^C C_p dT = C_p (T_C - T_A)$

Trajet 2 (CB) et trajet 4 (DA): $Q = 0$ (transformation adiabatique).

Trajet 3(BD): $C_p (T_D - T_B) = C_p T_B [(T_A/T_C) - 1]$. La chaleur dépensée est celle fournie en AC, car en BD au contraire, le système perd de la chaleur ($T_D - T_B < 0$)

Le rendement est ainsi:

$$r = \frac{Q_{AC} + Q_{BD}}{Q_{AC}} = \frac{(T_C - T_A) + T_B \left(\frac{T_A}{T_C} - 1 \right)}{T_C - T_A} = 1 - \frac{T_B}{T_C} = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$