

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف  
كلية الهندسة الميكانيكية



PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA  
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH  
UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ORAN - MOHAMED  
BOUDIAF  
Faculty of Mechanical Engineering

Département de Génie Mécanique

## Polycopié Pédagogique

**TITRE**

# **COURS DE THERMODYNAMIQUE**

**Cours / Travaux –Dirigés, destiné aux étudiants de :**

1<sup>ère</sup> année ingénieurs génie mécanique

Réalisé par : Dr AZZOUZ El Amin

Année Universitaire : 2025/2026

*The answer is folded inwards, yet resists easy explanation.*

*Azzouz El Amin*

## **Avant-propos :**

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants de première année ingénieur en génie mécanique, inscrits dans le domaine des sciences et technologies de l'enseignement supérieur. Il propose une présentation progressive et structurée des concepts fondamentaux de la thermodynamique, en conciliant rigueur théorique et compréhension pratique.

Le premier chapitre introduit les notions de base telles que les systèmes thermodynamiques, les états, les équilibres et les transformations, ainsi que l'énoncé du principe zéro. Le deuxième chapitre développe les concepts de chaleur, de travail et d'énergie interne, et établit le premier principe de la thermodynamique. Le troisième chapitre est consacré à la thermochimie, abordant les enthalpies de réaction, les énergies de liaison et les effets thermiques des transformations chimiques.

Le quatrième chapitre traite du deuxième principe de la thermodynamique, introduit la notion d'entropie et met en évidence son rôle dans le fonctionnement des machines thermiques et l'étude des cycles. Le cinquième chapitre est consacré au troisième principe de la thermodynamique et à la notion d'entropie absolue, permettant d'approfondir la compréhension des propriétés thermodynamiques, notamment à basse température. Enfin, le sixième chapitre aborde l'énergie libre et l'enthalpie libre, ainsi que les critères d'évolution et d'équilibre des systèmes thermodynamiques, notions essentielles pour l'étude des transformations spontanées et des équilibres chimiques.

Ce support pédagogique repose sur une synthèse d'ouvrages de référence et de cours universitaires, cités en bibliographie. Il a pour objectif d'offrir aux étudiants une base claire, cohérente et solide, leur permettant d'aborder avec confiance les applications de la thermodynamique en ingénierie.

Bonne lecture et bon travail.

Dr AZZOUZ El Amin

*Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf »*

*Année universitaire 2025-2026*

## Table des matières :

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Avant-propos :</b> .....                                         | <b>3</b>  |
| <b>Table des matières :</b> .....                                   | <b>4</b>  |
| <b>Liste des figures :</b> .....                                    | <b>7</b>  |
| <b>Liste des tableaux :</b> .....                                   | <b>8</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Généralité sur la thermodynamique</b> .....         | <b>9</b>  |
| 1.1 Introduction .....                                              | 9         |
| 1.2 Description d'un système thermodynamique .....                  | 10        |
| 1.2.1 Définition d'un système .....                                 | 10        |
| 1.2.2 Types de système .....                                        | 10        |
| 1.2.3 Etats de système thermodynamique.....                         | 11        |
| 1.3 États d'équilibre thermodynamique et évolutions.....            | 12        |
| 1.3.1 Équilibre en thermodynamique.....                             | 12        |
| 1.3.2 Evolution et cycle d'un système thermodynamique .....         | 13        |
| 1.4 Équation d'état de système.....                                 | 14        |
| 1.5 Échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur ..... | 15        |
| 1.5.1 Échange ou transfert d'énergie .....                          | 15        |
| 1.5.2 Échange ou transfert de matière.....                          | 16        |
| 1.6 Transformation de l'état d'un système .....                     | 16        |
| 1.6.1 Transformations d'un gaz parfait.....                         | 16        |
| 1.6.2 Transformations physiques (changements d'état).....           | 17        |
| 1.6.3 Transformations chimiques.....                                | 17        |
| 1.7 Représentation graphique des transformations.....               | 17        |
| 1.8 Rappel des lois fondamentales des gaz parfaits .....            | 18        |
| 1.9 Unités (Rappel) .....                                           | 18        |
| <b>Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique</b> ..... | <b>20</b> |
| 2.1 Notion de la température .....                                  | 20        |
| 2.1.1 Le principe zéro de la thermodynamique.....                   | 20        |
| 2.1.2 Les échelles de température .....                             | 20        |
| 2.1.3 Thermométrie.....                                             | 21        |
| 2.2 Notion de la chaleur et capacités calorifiques .....            | 21        |
| 2.2.1 Expression générale de la quantité de chaleur .....           | 22        |
| 2.2.2 Capacité calorifique à pression et à volume constante .....   | 22        |
| 2.2.3 Relation de Mayer.....                                        | 22        |
| 2.3 Calorimétrie.....                                               | 23        |
| 2.3.1 Masse d'eau équivalente du calorimètre.....                   | 23        |
| 2.3.2 Température d'équilibre.....                                  | 23        |
| 2.3.3 Chaleurs latentes .....                                       | 24        |

|       |                                                                                      |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.4   | Notion du travail .....                                                              | 25 |
| 2.4.1 | Travail pour différentes transformations.....                                        | 26 |
| 2.5   | Le premier principe de la thermodynamique .....                                      | 27 |
| 2.5.1 | Énoncé du premier principe.....                                                      | 27 |
| 2.5.2 | Expression différentielle du premier principe.....                                   | 28 |
| 2.5.3 | L'énergie interne ( $U$ ).....                                                       | 28 |
| 2.6   | L'enthalpie ( $H$ ) .....                                                            | 28 |
| 2.6.1 | Expression différentielle de l'enthalpie .....                                       | 28 |
| 2.7   | Relations différentielles de la chaleur, de l'énergie interne et de l'enthalpie..... | 29 |
| 2.8   | Transformations fondamentales réversibles et lois expérimentales .....               | 30 |
| 2.9   | Transformation irréversible.....                                                     | 33 |
| 2.10  | Tableau comparatif pour différents transformations réversibles .....                 | 34 |

### **Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie**37

|     |                                                                                        |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | Chaleur de réaction (enthalpie d'une réaction) .....                                   | 37 |
| 3.2 | L'état standard .....                                                                  | 37 |
| 3.3 | L'enthalpie standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ).....                          | 37 |
| 3.4 | L'enthalpie de dissociation ( $\Delta H_{diss}^\circ$ ).....                           | 38 |
| 3.5 | Enthalpie de changement d'état physique .....                                          | 38 |
| 3.6 | Calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique (chaleur de réaction) $\Delta H_R$ ..... | 39 |
| 3.7 | Réactions exothermiques et endothermiques .....                                        | 41 |
| 3.8 | Loi de Kirchhoff.....                                                                  | 42 |
| 3.9 | Énergie de liaison.....                                                                | 43 |

### **Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique**.....44

|       |                                                                 |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------|----|
| 4.1   | Énoncés du second principe .....                                | 44 |
| 4.2   | Notion d'entropie .....                                         | 45 |
| 4.3   | Entropie des transformations réversibles d'un gaz parfait ..... | 47 |
| 4.4   | L'entropie de changement d'état physique.....                   | 48 |
| 4.5   | Variation d'entropie en fonction des variables d'état.....      | 49 |
| 4.6   | Machines thermiques .....                                       | 51 |
| 4.6.1 | Cycles thermodynamiques .....                                   | 52 |
| 4.6.2 | Cycle de Carnot .....                                           | 52 |
| 4.6.3 | Applications du cycle de Carnot .....                           | 53 |
| 4.6.4 | Application à quelques cycles moteurs.....                      | 54 |

### **Chapitre 5 : Troisième principe et entropie absolue**.....61

|     |                                                                                      |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1 | Énoncé du Troisième Principe.....                                                    | 61 |
| 5.2 | Entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S_{298K}^0$ .....                  | 61 |
| 5.3 | Entropie absolue molaire standard à une température $T$ Kelvin ( $T^\circ K$ ) ..... | 61 |
| 5.4 | Entropie absolue molaire standard des différents états .....                         | 62 |
| 5.5 | Variation d'entropie d'une réaction chimique $\Delta S_R^0$ .....                    | 62 |

|                                                                                         |                                                                                        |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.6                                                                                     | Variation d'entropie de réaction à la température $T$ ( $\Delta S_R(T)$ ).....         | 63        |
| <b>Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres–Critères d'évolution d'un système .....</b> |                                                                                        | <b>65</b> |
| 6.1                                                                                     | Introduction.....                                                                      | 65        |
| 6.2                                                                                     | Énergie et enthalpie libre.....                                                        | 65        |
| 6.2.1                                                                                   | Énergie libre de Helmholtz .....                                                       | 65        |
| 6.2.2                                                                                   | Enthalpie libre de Gibbs .....                                                         | 65        |
| 6.2.3                                                                                   | Enthalpie libre standard de réaction $\Delta G^0_R$ .....                              | 67        |
| 6.3                                                                                     | Les équilibres chimiques.....                                                          | 69        |
| 6.3.1                                                                                   | Lois d'action de masse et les constantes d'équilibre .....                             | 69        |
| 6.3.2                                                                                   | Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes .....                      | 71        |
| 6.3.3                                                                                   | Influence de la température sur les constantes d'équilibre : relation de VANT'HOFF ... | 71        |
| 6.3.4                                                                                   | Lois de déplacement de l'équilibre .....                                               | 73        |
| 6.3.5                                                                                   | Aspect complémentaire de l'étude des équilibres.....                                   | 74        |
| <b>Références.....</b>                                                                  |                                                                                        | <b>82</b> |

## Liste des figures :

|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1.1</b> L'énergie n'est ni produite ni détruite. Elle peut toutefois changer de forme (première loi de la thermodynamique).....                                           | 9  |
| <b>Figure 1.2</b> Quelques applications de la thermodynamique.....                                                                                                                  | 10 |
| <b>Figure 1.3</b> Système, milieu extérieur et frontières.....                                                                                                                      | 10 |
| <b>Figure 1.4</b> Différents types de systèmes.....                                                                                                                                 | 11 |
| <b>Figure 1.5</b> Différents types de systèmes.....                                                                                                                                 | 11 |
| <b>Figure 1.6</b> Deux états différents de systèmes.....                                                                                                                            | 11 |
| <b>Figure 1.7</b> Système fermé atteignant l'équilibre thermique.....                                                                                                               | 13 |
| <b>Figure 1.8</b> Évolution d'un système entre un état initial (1) et un état final (2).....                                                                                        | 14 |
| <b>Figure 1.9</b> Energie échanger sous forme chaleur et travail dans un système fermé.....                                                                                         | 15 |
| <b>Figure 1.10</b> Energie échangée due au travail des forces de pression.....                                                                                                      | 16 |
| <b>Figure 1.11</b> La réversibilité.....                                                                                                                                            | 16 |
| <b>Figure 1.12</b> Les changements d'état de la matière.....                                                                                                                        | 17 |
| <b>Figure 1.14</b> Diagramme d'Amagat (P-V).....                                                                                                                                    | 18 |
| <b>Figure 1.13</b> Diagramme de Clapeyron (P-V) pour différentes transformations.....                                                                                               | 18 |
| <b>Figure 2.1</b> Deux corps en équilibre thermique dans une enceinte isolée.....                                                                                                   | 20 |
| <b>Figure 2.2</b> Thermomètre à mercure/alcool.....                                                                                                                                 | 21 |
| <b>Figure 2.3</b> Thermomètre à thermocouple.....                                                                                                                                   | 21 |
| <b>Figure 2.4</b> La différence de température est la force motrice du transfert de chaleur.....                                                                                    | 21 |
| <b>Figure 2.5</b> Expérience de calorimétrie : un échantillon chaud de chaleur spécifique inconnue est plongé dans de l'eau froide dans un récipient isolé du milieu extérieur..... | 23 |
| <b>Figure 2.6</b> Expansion ou compression d'un gaz ou d'un liquide.....                                                                                                            | 26 |
| <b>Figure 2.7</b> L'énergie ne se crée ni ne se détruit, elle se transforme.....                                                                                                    | 27 |
| <b>Figure 2.8</b> Expérience de Joule.....                                                                                                                                          | 29 |
| <b>Figure 3.1</b> Méthode de cycle.....                                                                                                                                             | 40 |
| <b>Figure 4.1</b> Un café chaud perd de la chaleur vers son environnement.....                                                                                                      | 44 |
| <b>Figure 4.2</b> La variation d'entropie entre deux états ne dépend pas du caractère réversible ou irréversible du processus.....                                                  | 46 |
| <b>Figure 4.3</b> Cycle associant un processus réversible et un processus irréversible.....                                                                                         | 47 |
| <b>Figure 4.4</b> Diagramme du cycle de Carnot.....                                                                                                                                 | 53 |
| <b>Figure 4.5</b> Représentation schématique d'un moteur thermique.....                                                                                                             | 53 |
| <b>Figure 4.6</b> Représentation schématique d'un réfrigérateur (ou d'une pompe à chaleur).....                                                                                     | 54 |
| <b>Figure 4.7</b> Diagramme P-V pour le cycle de Brayton idéal.....                                                                                                                 | 55 |
| <b>Figure 4.8</b> Diagramme P-V pour le cycle d'Otto.....                                                                                                                           | 56 |
| <b>Figure 4.9</b> Diagramme P-V pour le cycle Diesel.....                                                                                                                           | 57 |
| <b>Figure 4.10</b> Diagramme P-V pour le cycle Stirling.....                                                                                                                        | 58 |

### Liste des tableaux :

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 1.1</b> Constante universelle des gaz parfaits R dans différentes unités.....            | 15 |
| <b>Tableau 2.1</b> Tableau comparatif pour différents transformations réversibles. ....             | 34 |
| <b>Tableau 3.1</b> Valeurs usuelles d'enthalpies standards de formation.....                        | 38 |
| <b>Tableau 3.2</b> Enthalpies de changement d'état.....                                             | 39 |
| <b>Tableau 3.3</b> Exemple de valeurs d'énergies de liaison. ....                                   | 43 |
| <b>Tableau 6.1</b> Critères d'évolution d'un système ( $\Delta H$ , $\Delta S$ , $\Delta G$ ). .... | 66 |
| <b>Tableau 6.2</b> Tableau générique d'avancement de réaction. ....                                 | 76 |

## Chapitre 1 : Généralité sur la thermodynamique

### 1.1 Introduction

La thermodynamique (de therme ‘*chaleur*’, et de dynamis ‘*énergie*’) est née de la volonté de comprendre et de prédire le comportement de la chaleur avec les autres formes d’énergie. L’essor de la thermodynamique au XIX<sup>e</sup> siècle est indissociable des contributions déterminantes de Sadi Carnot, William Rankine, Rudolf Clausius et William Thomson, dont les travaux ont jeté les bases conceptuelles et formalisé les principes fondateurs de la discipline.

De nos jours, la thermodynamique constitue la discipline fondamentale consacrée à l’étude de l’énergie sous toutes ses formes (*mécanique, thermique, chimique, électrique* ou encore *rayonnante*) couvrant aussi bien les procédés de production d’électricité que les systèmes de réfrigération, et analysant les relations qui régissent les propriétés intrinsèques de la matière.

L’un des principes les plus fondamentaux de la nature est celui de la *conservation de l’énergie*. Il énonce simplement que, lors d’une interaction, l’énergie peut se transformer d’une forme à une autre, mais que sa quantité totale demeure inchangée. Autrement dit, l’énergie ne peut être ni créée ni détruite. Par exemple, si une personne consomme plus d’énergie (nourriture) qu’elle n’en dépense (activité physique), elle prend du poids. Si elle consomme moins d’énergie qu’elle n’en dépense, elle perd du poids (voir Fig. 1.1).

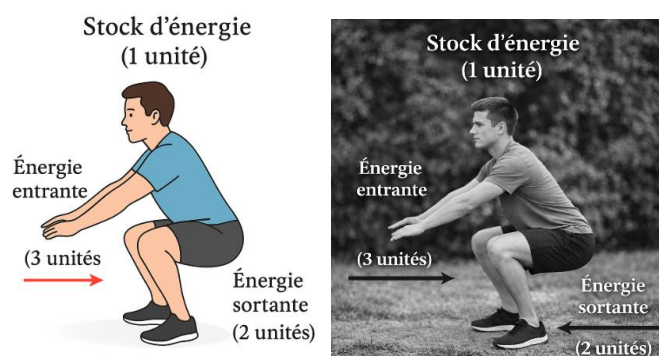


**Figure 1.1** L’énergie n’est ni produite ni détruite. Elle peut toutefois changer de forme (première loi de la thermodynamique).

La thermodynamique éclaire aussi bien les *phénomènes naturels* que les *applications techniques* : chaleur produite par les cellules du corps humain ou dissipée par les composants d’un ordinateur, travail mécanique d’un muscle ou d’un moteur, écoulement du sang dans le cœur ou de l’eau dans une pompe, énergie solaire stockée dans le pétrole ou les plantes, refroidissement d’un café ou réchauffement climatique, chaleur extraite lors de la combustion du charbon ou des réactions en chaîne d’un réacteur nucléaire. La figure 1.2 illustre quelques-unes de ces applications.

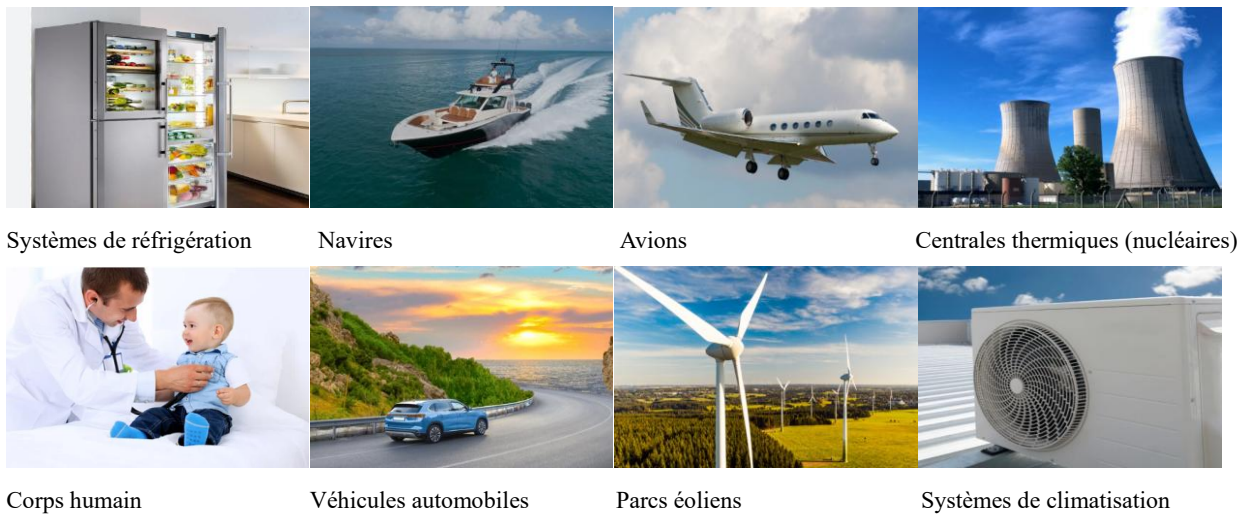


**Figure 1.2** Quelques applications de la thermodynamique.

Ce chapitre présente les notions de base de la thermodynamique : *fonctions et variables d'état, types de systèmes, conditions d'équilibre, échanges d'énergie et de matière, transformations des gaz parfaits et lois fondamentales*. Il constitue la base pour comprendre les phénomènes étudiés par la suite.

## 1.2 Description d'un système thermodynamique

### 1.2.1 Définition d'un système

En thermodynamique, on entend par *système* une quantité déterminée de matière ou une région précise de l'espace choisie comme domaine d'étude. Ce système est délimité par une *frontière* réelle ou fictive, appelée *surface de contrôle*, qui le sépare de son environnement ou *milieu extérieur* (voir Fig. 1.3).

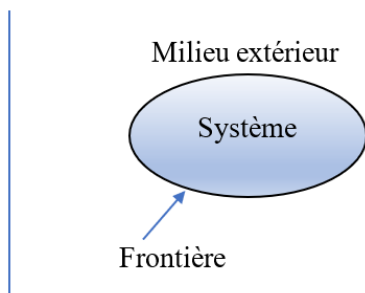


**Figure 1.3** Système, milieu extérieur et frontières.

### 1.2.2 Types de système

- **Système fermé** : Un système thermodynamique fermé ne laisse passer aucune masse à travers ses frontières, la quantité de matière y restant constante. En revanche, l'énergie peut y entrer ou en sortir sous forme de chaleur ou de travail, et ses frontières peuvent être déformables (voir Figs. 1.4, 1.5a).
- **Système isolé** : Un système thermodynamique est dit isolé lorsqu'aucune masse ni énergie ne traverse ses frontières, de sorte qu'il n'interagit pas avec son environnement (voir Figs. 1.4 et 1.5b).
- **Système ouvert** : Un système est dit ouvert lorsqu'il échange de la masse avec son environnement, comme dans le cas d'un compresseur, d'une turbine, d'une pompe ou d'une tuyère (voir Figs. 1.4 et 1.5c).

## Chapitre 1 : Généralité sur la thermodynamique

1.5c). Il est alors représenté par un volume de contrôle, dont la surface, appelée surface de contrôle, peut être traversée par de la masse, de la chaleur, du travail et de la quantité de mouvement.



Système **ouvert** (échange de matière et de l'énergie).

Système **fermé** (pas d'échange de matière mais échange d'énergie).

Système **isolé** (pas d'échange de matière et d'énergie).

Figure 1.4 Différents types de systèmes.



a) Cocote minute (système fermé)



b) Un calorimètre (système isolé)



c) Moteur à combustion (système ouvert)

Figure 1.5 Différents types de systèmes.

### 1.2.3 Etats de système thermodynamique

L'état d'un système est décrit par des *variables macroscopiques* observables telles que la *température* ( $T$ ), le *volume* ( $V$ ), la *pression* ( $P$ ), la *masse* ( $m$ ), la *masse volumique* ( $\rho$ ), dites aussi **variables d'état**. Dans un état donné, toutes ces variables sont fixes, et la modification d'une seule d'entre elles entraîne un changement d'état du système (voir Fig. 1.6).

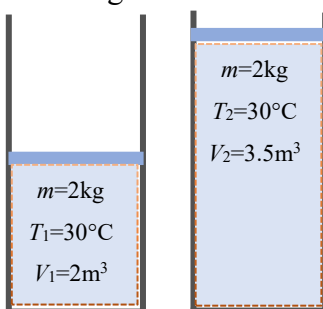


Figure 1.6 Deux états différents de systèmes.

Etat 1

Etat 2

# Chapitre 1 : Généralité sur la thermodynamique

Les variables thermodynamiques sont classées en deux catégories : *intensives* ou *extensives*. Les **variables intensives**, comme la température  $T$ , la pression  $P$  ou la masse volumique  $\rho$ , ne dépendent pas de la masse du système. Les **variables extensives**, telles que la masse totale  $m$ , le volume total  $V$  ou la quantité totale de mouvement, varient avec la taille ou l'étendue du système.

- **Fonction d'état** : Une fonction d'état est une grandeur thermodynamique dont la valeur dépend uniquement de l'état du système (défini par ses variables d'état  $P, V, T, \dots$ ) et non du chemin suivi pour l'atteindre. Sa variation entre deux états A et B est indépendante du processus. Mathématiquement, sa variation s'exprime comme une *différentielle totale exacte* :

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

Où  $x$  et  $y$  sont des variables d'état indépendantes.

La condition d'exactitude de cette différentielle est donnée par l'égalité des dérivées secondes mixtes (théorème de Schwarz) :

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

Cette propriété distingue les fonctions d'état des grandeurs de chemin, telles que la chaleur  $Q$  et le travail  $W$ , qui ne possèdent pas de différentielle exacte et dépendent du processus suivi.

Exemple :

Soit  $F(x, y) = x^2y + 3y$

- Différentielle totale :  $dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy = (2xy)dx + (x^2 + 3)dy$

- Condition d'exactitude (Schwarz) :  $\frac{\partial}{\partial y}(2xy) = 2x, \quad \frac{\partial}{\partial x}(x^2 + 3) = 2x \Rightarrow 2x = 2x$

Les dérivées secondes mixtes sont égales  $\Rightarrow$  **différentielle exacte**  $\Rightarrow F$  est une **fonction d'état**.

## 1.3 États d'équilibre thermodynamique et évolutions

### 1.3.1 Équilibre en thermodynamique

Lorsqu'un système ne subit aucun changement, on peut mesurer ou calculer toutes ses propriétés, ce qui permet de définir complètement son état. Dans un état donné, ces propriétés restent fixes ; si l'une d'elles varie, l'état du système change. La figure 1.6 illustre un système dans deux états différents.

En thermodynamique, on s'intéresse surtout aux **états d'équilibre**. Un système est en équilibre lorsqu'il est **stable** et qu'aucune force ou influence interne ne tend à le modifier.

Autrement dit, **rien ne "pousse"** à l'intérieur du système pour changer sa température, sa pression ou sa composition.

Exemple :

Imagine une bouteille fermée remplie d'eau à température ambiante. Si on la laisse posée sur une table sans ne la chauffer ni la refroidir, la température et la pression à l'intérieur restent constantes. La bouteille est alors dans un état d'équilibre.

Un système est en **équilibre thermodynamique** quand :

- **Température identique partout** → pas d'échange de chaleur (*équilibre thermique*). Par exemple, un système est en équilibre thermique lorsque la température est uniforme dans l'ensemble du système, comme illustré à la Figure 1.7.
- **Pression stable dans le temps** → pas de mouvement global du fluide (*équilibre mécanique*).
- **Masse de chaque phase constante** → pas de changement de proportion solide/liquide/gaz (*équilibre de phase*).
- **Composition chimique fixe** → pas de réaction chimique (*équilibre chimique*).

Si **un seul** de ces équilibres n'est pas respecté → le système **n'est pas** en équilibre thermodynamique.

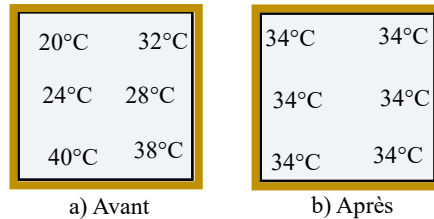


**Figure 1.7** Système fermé atteignant l'équilibre thermique.

### 1.3.2 Evolution et cycle d'un système thermodynamique

Un changement d'état se produit lorsqu'une ou plusieurs variables du système varient. Le passage d'un état à un autre est appelé **évolution du système**. L'ensemble des états successifs parcourus entre **l'état initial** et **l'état final** constitue le **parcours de l'évolution** (voir Fig 1.8). Ainsi, pour décrire complètement une évolution, il est nécessaire de préciser : l'état initial, l'état final, le chemin suivi, ainsi que les interactions entre le système et son environnement.

Une évolution est dite **quasi statique** lorsque le système reste pratiquement en équilibre à chaque instant. Cela implique une transformation très lente, permettant aux variables thermodynamiques de rester uniformes. Par exemple, lors d'une compression lente d'un gaz, la pression reste homogène dans tout le cylindre, contrairement à une compression rapide où des zones de pression différente apparaissent, plaçant le système hors d'équilibre.

Les transformations d'un système se représentent souvent par un graphique liant des variables thermodynamiques. Par exemple, la Figure 1.8 illustre une compression quasi statique sur un diagramme pression-volume (P-V), outil d'analyse fondamental en thermodynamique.

Certaines transformations se distinguent par le maintien constant d'une variable thermodynamique. On utilise alors le préfixe **iso** : **isotherme** (température constante), **isobare** (pression constante) et **isochore** (volume constant).

Un système décrit un **cycle** lorsqu'il subit une succession d'évolutions thermodynamiques le ramenant à son état initial. Par exemple, dans une centrale nucléaire, la vapeur d'eau est successivement vaporisée dans la chaudière, détendue dans la turbine, condensée dans le condenseur, puis réintroduite dans la chaudière au moyen d'une pompe.

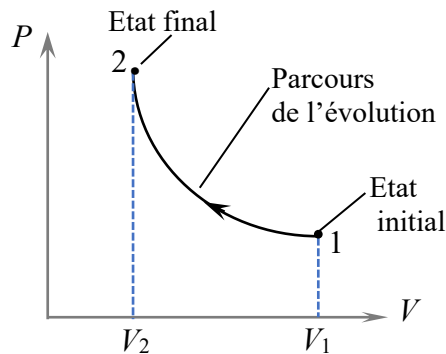


**Figure 1.8** Évolution d'un système entre un état initial (1) et un état final (2).

### 1.4 Équation d'état de système

Une équation d'état est une relation mathématique reliant la pression, la température et le volume d'une substance à l'équilibre. Elle peut également exprimer des relations entre d'autres variables thermodynamiques. La plus simple et la plus connue est celle du gaz parfait, qui décrit avec précision, dans un domaine donné, la relation  $P$ - $V$ - $T$  d'un gaz.

L'équation d'état des gaz parfaits est donnée par la relation :  $PV = nRT$ .

$P$  est la pression absolue,  $T$  est la température absolue et  $V$  est le volume.  $R$  est la *constante universelle des gaz*, et  $n$  est le nombre de moles du gaz. La constante  $R$  est la même pour tous les gaz, soit :  $R = 8,31447 \text{ J}/(\text{mol.K})$ . Le Tableau 1 montre différentes unités de  $R$ .

La masse d'un système  $m$  est égale au produit de sa masse molaire  $M$  par le nombre de moles  $n$ , soit :  $m = M.n$  (Kg)

**Remarque :** Un gaz parfait est un modèle idéal obéissant à la loi  $PV = nRT$ , qui décrit avec précision le comportement des gaz réels à faible pression et haute température, c'est-à-dire lorsque leur masse volumique est faible.

Dans de nombreuses applications, des gaz comme l'air, l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, l'hélium, l'argon, le néon, le krypton ou même le dioxyde de carbone peuvent être assimilés à des gaz parfaits. En revanche, la vapeur d'eau dans les centrales thermiques ou les fluides frigorigènes s'en écartent notablement.

**Tableau 1.1** Constante universelle des gaz parfaits  $R$  dans différentes unités.

| Forme de $R$                  | Valeur numérique      | Unités                                                           |
|-------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------|
| SI (standard)                 | 8.314462              | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$                 |
| En calories                   | 1.987                 | $\text{Cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$               |
| En $\text{L}\cdot\text{atm}$  | 0.082057              | $\text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  |
| En $\text{L}\cdot\text{bar}$  | 0.08314               | $\text{L}\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  |
| En $\text{L}\cdot\text{Torr}$ | 62.364                | $\text{L}\cdot\text{Torr}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| En eV                         | $8.617\times 10^{-5}$ | $\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$                |

## Exercice :

On considère 3 mol d'azote ( $N_2$ ) à la température  $T=300\text{ K}$  et à la pression  $P=1.2\text{ bar}$  ( $1\text{ bar}=10^5\text{ Pa}$ ). Le volume occupé par le gaz est  $V=0.0615\text{ m}^3$ .

Déterminer la constante universelle des gaz parfaits  $R$ .

## Solution :

Application de la relation des gaz parfaits :

$$R = \frac{PV}{nT} \Rightarrow R = \frac{1.2 \times 10^5 \times 0.0615}{3 \times 300} \Rightarrow R = \frac{7380}{900}$$

$$R \approx 8.20\text{ J/mol}\cdot\text{K} \Rightarrow R \approx 8.31\text{ J/mol}\cdot\text{K} \text{ (valeur expérimentale connue)}$$

## 1.5 Échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur

Lorsqu'un système thermodynamique est en interaction avec son environnement, il peut échanger de l'énergie et/ou de la matière avec celui-ci. Ces échanges déterminent la nature de l'évolution et le type de système (fermé, ouvert, isolé).

### 1.5.1 Échange ou transfert d'énergie

L'énergie peut être transférée entre le système et son milieu sous deux formes principales : travail et chaleur (voir Fig. 1.9).

- **Travail ( $W$ ) :** Le travail est l'énergie échangée lorsque des forces macroscopiques s'exercent et provoquent un déplacement.

Exemple classique : le travail des forces de pression lors de la compression ou de la détente d'un gaz par un piston (voir Fig. 1.10).

- **Chaleur ( $Q$ ) :** La chaleur est l'énergie transférée entre le système et l'extérieur en raison d'une différence de température (Voir Fig. 1.9).

Contrairement au travail, il n'y a pas de force macroscopique associée, mais un transfert microscopique désordonné de l'agitation moléculaire.

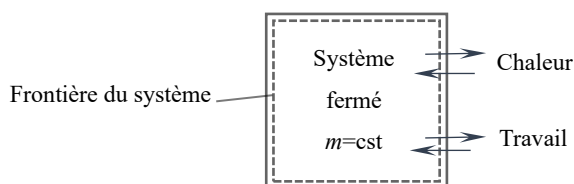


**Figure 1.9** Énergie échanger sous forme chaleur et travail dans un système fermé.

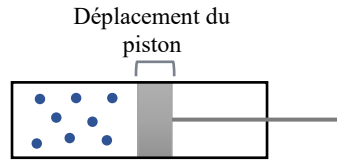


Figure 1.10 Energie échangée due au travail des forces de pression.

## 1.5.2 Échange ou transfert de matière

Lorsque le système n'est pas fermé mais ouvert, il peut échanger de la matière avec son milieu extérieur (entrée ou sortie de particules).

Avec la matière transférée, il y a **transport d'énergie** (énergie interne, enthalpie, etc.).

Exemple : Une turbine à gaz reçoit un mélange air-carburant et rejette des gaz brûlés.

## 1.6 Transformation de l'état d'un système

Les transformations d'un système thermodynamique peuvent être classées en trois grandes catégories : *transformations des gaz parfaits*, *transformations physiques* et *transformations chimiques*.

### 1.6.1 Transformations d'un gaz parfait

Elles décrivent l'évolution d'un gaz parfait selon différentes contraintes :

Une transformation isochore : volume constant ( $V=\text{constante}$ ).

Une transformation isobare : pression constante ( $P=\text{constante}$ ).

Une transformation isotherme : température constante ( $T=\text{constante}$ ).

Une transformation adiabatique : sans échange de chaleur ( $Q=0$ ).

Une transformation ouverte, fermée ou cyclique : selon les échanges de matière et le retour éventuel à l'état initial.

Une transformation monotherme : au contact d'une seule source thermique.

Une transformation infinitésimale et quasi-statique : évolution très lente, proche de l'équilibre.

Une transformation réversible ou irréversible : selon la possibilité ou non de retrouver l'état initial (Fig. 1.11).

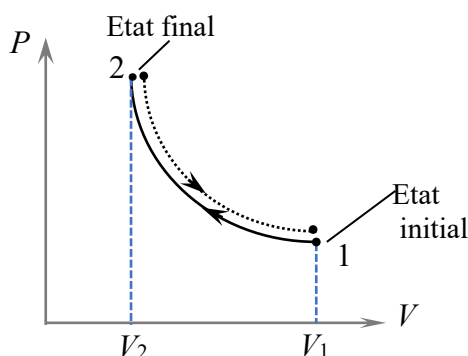


Figure 1.11 La réversibilité.

## 1.6.2 Transformations physiques (changements d'état)

Elles modifient l'état de la matière sans altérer sa composition chimique (Fig. 1.12) :

**Fusion** (solide  $\rightarrow$  liquide), **Vaporisation** (liquide  $\rightarrow$  gaz), **Sublimation** (solide  $\rightarrow$  gaz),

**Condensation** (gaz  $\rightarrow$  liquide), **Solidification** (liquide  $\rightarrow$  solide),

**Condensation solide** (Gaz  $\rightarrow$  solide).

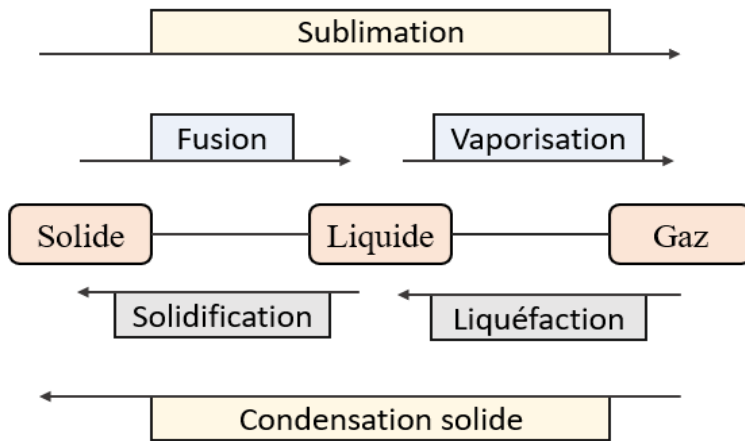


Figure 1.12 Les changements d'état de la matière.

## 1.6.3 Transformations chimiques

Elles transforment la nature des substances initiales en nouvelles espèces :

**Combustion** (réaction avec  $O_2$ ), **Estérification** (acide + alcool  $\rightarrow$  ester + eau),

**Explosion** (réaction rapide et violente), **Corrosion** (dégradation progressive, ex. oxydation des métaux),

**Décoloration** (perte de couleur par réaction chimique).

## 1.7 Représentation graphique des transformations

Les transformations des gaz parfaits peuvent être représentées par des diagrammes thermodynamiques.

**Le diagramme de Clapeyron** ( $P=f(V)$ ) illustre l'évolution de la pression en fonction du volume, et met en évidence, par exemple, l'hyperbole caractéristique d'une transformation isotherme où  $PV=\text{constante}$ .

**Le diagramme d'Amagat** ( $PV=f(P)$ ) relie le produit  $PV$  à la pression, donnant pour un gaz parfait à température constante une droite horizontale. Ces représentations graphiques constituent des outils essentiels pour visualiser et comparer les comportements des gaz lors de différentes transformations.

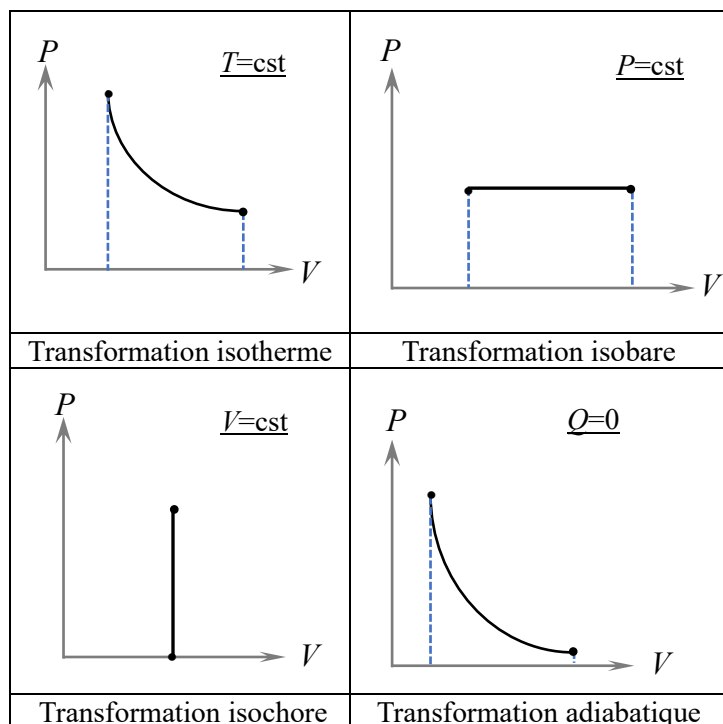


**Figure 1.14** Diagramme de Clapeyron ( $P$ - $V$ ) pour différentes transformations.

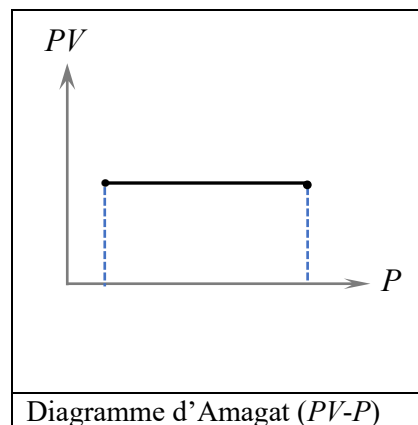


**Figure 1.13** Diagramme d'Amagat ( $PV$ - $P$ ).

## 1.8 Rappel des lois fondamentales des gaz parfaits

Les gaz parfaits obéissent à des lois expérimentales simples, chacune correspondant à une transformation particulière :

- Loi de Boyle–Mariotte (isotherme) : à température constante,  $PV=\text{constante}$ .
- Loi de Gay–Lussac (isobare) : à pression constante,  $V/T=\text{constante}$ .
- Loi de Charles (isochore) : à volume constant,  $P/T=\text{constante}$ .
- Loi de Dalton (mélanges gazeux) : la pression totale ( $P_T$ ) est la somme des pressions partielles ( $P_i$ ),

Avec :  $P_i = x_i P_T$ ,  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{Total}}}$ ,  $n_i = \frac{\text{masse donnée}}{\text{masse molaire}}$

Ici,  $x_i$  désigne la **fraction molaire** du constituant (gaz), définie comme le rapport de sa quantité de matière (nombre de moles)  $n_i$  à la quantité totale (nombre total de moles du mélange)  $n_{\text{Total}}$ .

## 1.9 Unités (Rappel)

Ce cours adopte les unités fondamentales du Système international, à savoir :

**Mètre [m]** : longueur, défini à partir de la vitesse de la lumière.

**Kilogramme [kg]** : masse, lié à la constante de Planck.

**Seconde [s]** : temps, définie par la transition de l'atome de césium-133.

**Kelvin [K]** : température thermodynamique, fixé par le point triple de l'eau.

**Mole [mol]** : quantité de matière, correspondant à  $6,022 \times 10^{23}$  entités.

**Joule [J]** : énergie, capacité à fournir travail ou chaleur ( $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ ).

## Chapitre 1 : Généralité sur la thermodynamique

---

**Watt [W = J/s]** : puissance, rythme de transfert d'énergie.

**Pascal [Pa = N/m<sup>2</sup>]** : pression, force rapportée à une surface,

1 atm = 1.01325 × 10<sup>5</sup> Pa = 760 Torr = 760 mmHg; 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa = 750.06 Torr = 0.986923 atm.

### Exercice :

Un échantillon de diazote ( $n=1,5$  mol) est contenu dans un volume de  $V=5$  L à une température de  $T=350$  K.

Calcule la pression en atm, avec  $R=0,08206$  L.atm/mol.K

Convertis la pression en torr.

### Solution :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1,5 \times 0,08206 \times 350}{5} \approx 8,61 \text{ atm}$$

$$P = 8,61 \times 760 \approx 6540 \text{ torr}$$

### Exercice :

Un récipient de  $V=10$  L contient 2,0 mol de dioxygène (O<sub>2</sub>) et 3,0 mol d'azote (N<sub>2</sub>) à  $T=300$  K.  
(On donne :  $R=0,08206$  L.atm/mol.K).

Calculer la pression totale  $P_T$  du mélange.

Déterminer la fraction molaire  $x_i$  de chaque gaz.

En déduis les pressions partielles  $P_{O_2}$  et  $P_{N_2}$ .

### Solution :

1. Pression total  $P_T$  :

$$n_{tot} = n_1 + n_2 = 2 + 3 = 5 \text{ mol}$$

$$P_T = \frac{n_{tot}RT}{V} = \frac{5 \times 0,08206 \times 300}{10} = 12,309 \text{ atm}$$

2. Fractions molaires :

$$x_{O_2} = \frac{n_1}{n_{tot}} = \frac{2}{5} = 0,4; \quad x_{N_2} = \frac{n_2}{n_{tot}} = \frac{3}{5} = 0,6$$

3. Pressions partielles (loi de Dalton) :

$$P_{O_2} = x_{O_2} \times P_T = 0,4 \times 12,309 = 4,9236 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \times P_T = 0,6 \times 12,309 = 7,3854 \text{ atm}$$

### Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique

L'énergie et ses conversions d'une forme à une autre constitue un aspect fondamental de la vie quotidienne. Elle peut se manifester sous diverses formes : thermique, mécanique, électrique, chimique ou nucléaire. Dans un système fermé (masse fixe), l'énergie peut être échangée uniquement sous deux modes distincts : la *chaleur* et le *travail*. Un transfert d'énergie est qualifié de chaleur lorsqu'il résulte d'une différence de température, tandis qu'il est dit travail lorsqu'il provient de l'action d'une force s'exerçant sur une distance. Ce chapitre s'ouvrira par l'étude de la *chaleur* et du *travail*, ainsi que des méthodes de *mesure calorimétrique*, avant de conduire naturellement à l'énoncé du *premier principe de la thermodynamique* (énergie interne), qui constitue le cadre fondamental de toute analyse énergétique.

#### 2.1 Notion de la température

La température est une grandeur physique qui traduit l'état de chaud ou de froid d'un corps. Elle peut être mesurée grâce à certaines propriétés des matériaux qui varient de façon régulière avec elle. La température détermine le sens du transfert de chaleur entre deux corps et permet de définir la condition d'équilibre thermique.

Lorsque deux corps de températures différentes sont mis en contact, la chaleur se transfère du plus chaud vers le plus froid jusqu'à ce qu'ils atteignent la même température. À ce stade, l'échange de chaleur cesse et les corps sont en équilibre thermique (Voir Fig. 2.1).

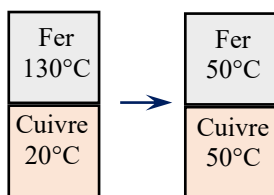


Figure 2.1 Deux corps en équilibre thermique dans une enceinte isolée.

##### 2.1.1 Le principe zéro de la thermodynamique

La loi zéro de la thermodynamique stipule que si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième, alors ils sont en équilibre thermique entre eux. Elle fonde la notion de température et sa mesure.

##### 2.1.2 Les échelles de température

Les échelles de température permettent de mesurer et comparer les températures à partir d'états de référence. Les plus courantes sont Celsius (°C) et Fahrenheit (°F). En thermodynamique, on utilise surtout l'échelle absolue de Kelvin (K), fondée sur le zéro absolu, et l'échelle Rankine (R) dans le système anglais.

Relations entre les échelles de température :

Celsius ↔ Kelvin :  $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15 \approx T(^{\circ}C) + 273$

Fahrenheit ↔ Rankine :  $T(R) = T(^{\circ}F) + 459,67 \approx T(^{\circ}F) + 460$

Kelvin ↔ Rankine :  $T(R) = 1,8 T(K)$

Celsius ↔ Fahrenheit :  $T(^{\circ}F) = 1,8 T(^{\circ}C) + 32$

### 2.1.3 Thermométrie

La thermométrie est la science de la mesure de la température. Elle s'appuie sur des propriétés physiques qui varient avec la température, comme :

- La dilatation des liquides (thermomètre à mercure ou à alcool, Fig. 2.2).
- La dilatation des solides (bimétallique).
- La variation de résistance électrique (thermistance, sonde platine).
- La force électromotrice (thermocouple, Fig. 2.3).

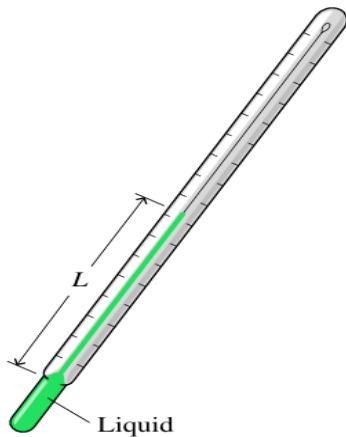


Figure 2.2 Thermomètre à mercure/alcool [4].



Figure 2.3 Thermomètre à thermocouple.

### 2.2 Notion de la chaleur et capacités calorifiques

Lorsqu'un gaz contenu dans un récipient rigide est mis en contact avec une paroi chaude, son énergie interne augmente sans qu'aucun travail ne soit effectué. Cette interaction correspond à un *transfert d'énergie par chaleur*, noté  $Q$ . Celui-ci représente la quantité d'énergie échangée entre le système et son environnement à travers la frontière du système. Son unité usuelle est le joule (J). Elle n'est pas une fonction d'état (contrairement à l'énergie interne), car sa valeur dépend du chemin suivi lors de la transformation.

$Q > 0$  : chaleur reçue par le système.

$Q < 0$  : chaleur cédée par le système.

Le transfert s'effectue toujours du corps à température la plus élevée vers celui à température plus basse et cesse lorsque l'équilibre thermique est atteint (voir Fig. 2.4).

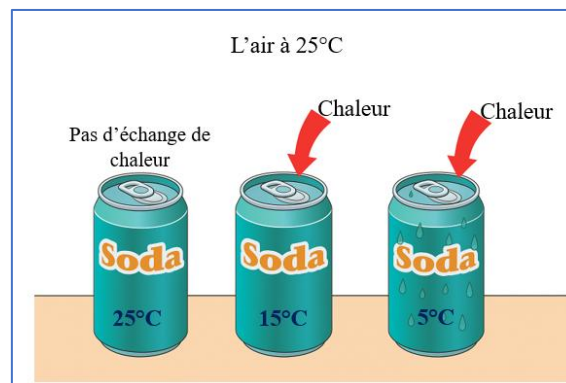


Figure 2.4 La différence de température est la force motrice du transfert de chaleur [1].

### 2.2.1 Expression générale de la quantité de chaleur

Lorsqu'un système reçoit ou cède une quantité infinitésimale de chaleur :

$$\boxed{dQ = CdT} ; \quad \boxed{C = \frac{dQ}{dT}}$$

Avec :

$C$  : capacité calorifique totale du système (chaleur spécifique en  $J/K$ )

$dT$  : variation de la température (en degré  $K$  ou  $C$ )

Capacité calorifique molaire (rapportée à 1 mol) :  $dQ = nc_m dT \Rightarrow \boxed{c_m = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}}$  [ $J / mol.K$ ]

Capacité calorifique massique (rapportée à 1 kg) :  $dQ = mcdT \Rightarrow \boxed{c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}}$  [ $J / kg.K$ ]

### 2.2.2 Capacité calorifique à pression et à volume constante

À volume constant :  $\boxed{C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V}$

À pression constante :  $\boxed{C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P}$

Ces deux grandeurs diffèrent car le travail des forces de pression n'intervient pas de la même manière.

### 2.2.3 Relation de Mayer

La relation de Mayer relie les deux capacités :  $\boxed{C_P - C_V = R}$

Pour un gaz parfait monoatomique (ex : He, Ne, Ar) :  $\boxed{C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_P = \frac{5}{2}R}$

Pour un gaz parfait diatomique (ex : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, à température modérée) :  $\boxed{C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_P = \frac{7}{2}R}$

**Remarque :** Pour les liquides et solides, les capacités calorifiques sont généralement considérées comme constantes dans un domaine de température restreint. La chaleur échangée est alors :

$$\boxed{Q = mc\Delta T}$$

**À tenir :** « La capacité calorifique totale ( $C$ ) concerne l'ensemble du système, tandis que la capacité calorifique massique ( $c$ ) et molaire ( $c_m$ ) correspondent respectivement à la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un kilogramme ou d'une mole de substance. »

## 2.3 Calorimétrie

La calorimétrie est une méthode permettant de mesurer la capacité calorifique d'une substance. On chauffe un échantillon à une température  $T_x$  connue, puis on l'introduit dans un récipient contenant de l'eau de masse  $m_w$ , de température initiale  $T_w < T_x$ . Après échange de chaleur, le système atteint une température d'équilibre  $T_f$  (voir Fig. 2.5).

Le principe de conservation de l'énergie impose que la chaleur cédée par l'échantillon ( $Q_{\text{chaud}}$ ) soit égale à la chaleur reçue par l'eau ( $Q_{\text{froid}}$ ) :

$$Q_{\text{froid}} = -Q_{\text{chaud}}$$

En utilisant :

$$Q_{\text{eau}} = m_w c_w (T_f - T_w), \quad Q_{\text{échantillon}} = m_x c_x (T_f - T_x)$$

On obtient la relation :

$$m_w c_w (T_f - T_w) = -m_x c_x (T_f - T_x)$$

Cette équation permet de calculer la *capacité calorifique massique*  $c_x$  de l'échantillon.

Avec :

$m_x, c_x, T_x$  : masse, chaleur spécifique et température initiale de l'échantillon.

$M_w, c_w, T_w$  : masse, chaleur spécifique et température initiale de l'eau

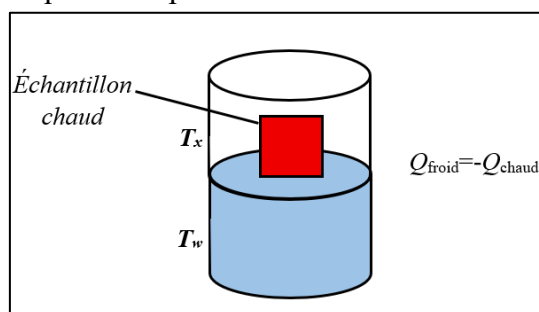


**Figure 2.5** Expérience de calorimétrie : un échantillon chaud de chaleur spécifique inconnue est plongé dans de l'eau froide dans un récipient isolé du milieu extérieur.

### 2.3.1 Masse d'eau équivalente du calorimètre

Le calorimètre absorbe une partie de la chaleur échangée. On définit sa *masse d'eau équivalente*  $\mu$  :

$$Q_{\text{cal}} = \mu c_w (T_f - T_i)$$

Où  $c_{\text{eau}} \approx 4180 \text{ J/kg.K}$

$c_w = c_{\text{eau}}$  : chaleur spécifique de l'eau

### 2.3.2 Température d'équilibre

La température d'équilibre  $T_f$  où  $T_e$ , est la température finale commune atteinte par l'échantillon et l'eau dans le calorimètre isolé, lorsque les échanges de chaleur cessent.

Bilan d'énergie (calorimètre isolé) :

$$m_w c_w (T_f - T_w) + m_x c_x (T_f - T_x) + \mu c_w (T_f - T_{\text{cal}}) = 0$$

## Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique

Voici l'expression de la température d'équilibre  $T_f$  avec l'équivalent en eau  $\mu$  du calorimètre :

$$T_f = \frac{m_w c_w T_w + m_x c_x T_x + \mu c_w T_{cal}}{m_x c_x + (m_w + \mu) c_w}$$

$$T_{cal} = T_w :$$

$$T_f = \frac{m_x c_x T_x + (m_w + \mu) c_w T_w}{m_x c_x + (m_w + \mu) c_w}$$

Pour une capacité calorifique nulle du calorimètre: 
$$T_f = \frac{m_x c_x T_x + m_w c_w T_w}{m_x c_x + m_w c_w}$$

A tenir :

Dans un système isolé (calorimètre) :  $\sum_i Q_i = 0$

### 2.3.3 Chaleurs latentes

La chaleur latente est l'énergie transférée (sous forme de chaleur,  $Q$ ) lors d'un changement de phase (fusion, vaporisation, etc.) d'une substance, *sans que sa température ne change*.

Cette énergie est utilisée pour modifier la structure interne du matériau (casser les liaisons moléculaires) plutôt que pour augmenter l'agitation thermique.

On la calcule par la formule :

$$Q = mL$$

Où :

$L$  : est la chaleur latente (en J/kg), propre à la substance et au type de changement de phase.

$m$  : est la masse de substance qui a changé de phase.

Deux types principaux :

$L_f$  (Fusion) : Passage solide  $\rightarrow$  liquide.

$L_v$  (Vaporisation) : Passage liquide  $\rightarrow$  gaz.

$L_s$  (Sublimation) : Passage solide  $\rightarrow$  gaz.

Convention de signe :

$Q > 0$  : Energie ajoutée (fusion, vaporisation, sublimation).

$Q < 0$  : Energie retirée (solidification, condensation, condensation solide).

### Exercice

On verse 0,25 kg d'eau à 20°C dans une casserole en aluminium de masse 0,5 kg, initialement à 150°C. On suppose qu'il n'y a pas de pertes de chaleur vers l'extérieur et qu'une quantité négligeable d'eau s'évapore. Quelle sera la température d'équilibre thermique  $T_f$  entre l'eau et la casserole ?

Données :

Capacité calorifique massique de l'eau :  $C_w = 4186 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$ .

Capacité calorifique massique de l'aluminium :  $C_{Al} = 900 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$ .

### Solution

Chaleur perdue par la casserole :  $Q_{chaud} = m_{Al} c_{Al} (T_f - 150)$

Chaleur gagnée par l'eau :  $Q_{froid} = m_w c_w (T_f - 20)$

Bilan d'énergie (principe de calorimétrie) :  $\sum Q = 0 \Rightarrow Q_{chaud} + Q_{froid} = 0$

D'où :  $m_w c_w (T_f - 20) = -m_{Al} c_{Al} (T_f - 150)$

Température finale :

$$T_f = \frac{m_w c_w (20) + m_{Al} c_{Al} (150)}{m_w c_w + m_{Al} c_{Al}}$$

$$T_f = \frac{(0.25 \text{ kg}) \times (4186 \text{ J / kg } ^\circ\text{C}) \times (20^\circ\text{C}) + (0.5 \text{ kg}) \times (900 \text{ J / kg } ^\circ\text{C}) \times (150^\circ\text{C})}{(0.25 \text{ kg}) \times (4186 \text{ J / kg } ^\circ\text{C}) + (0.5 \text{ kg}) \times (900 \text{ J / kg } ^\circ\text{C})} = 59.1^\circ\text{C}$$

### Exercice

Quelle masse de vapeur d'eau initialement à 130 °C est nécessaire pour chauffer 200 g d'eau dans un récipient en verre de 100 g, de 20 °C à 50 °C ?

### Solution

Imaginez que la vapeur d'eau et l'eau liquide sont placées ensemble dans un récipient isolé. La vapeur se refroidit et se condense en eau liquide, et le système atteint finalement un état d'équilibre thermique à 50 °C.

Équation de base :  $\sum Q = 0 \Rightarrow Q_{chaud} + Q_{froid} = 0$

Processus subis par la vapeur :

Refroidissement de la vapeur de 130 °C à 100 °C.

Condensation de la vapeur en eau liquide à 100 °C.

Refroidissement de l'eau condensée de 100 °C à 50 °C.

Calcul des quantités de chaleur :

$$Q_1 = m_s c_s \Delta T_{\text{vapeur}}$$

$$Q_2 = -m_s L_v$$

$$Q_3 = m_s c_e \Delta T_{\text{eau}}$$

Équation totale pour la vapeur :  $Q_{chaud} = Q_1 + Q_2 + Q_3$

Processus subi par l'eau et le récipient :

$$Q_{froid} = m_e c_e \Delta T_{\text{eau}} + m_g c_g \Delta T_{\text{verre}}$$

Équation finale :

$$Q_{froid} = -Q_{chaud}$$

$$m_e c_e \Delta T_{\text{eau}} + m_g c_g \Delta T_{\text{verre}} = -m_s (c_s \Delta T_{\text{vapeur}} - L_v + c_e \Delta T_{\text{eau}})$$

$$m_s = -\frac{m_e c_e \Delta T_{\text{eau}} + m_g c_g \Delta T_{\text{verre}}}{(c_s \Delta T_{\text{vapeur}} - L_v + c_e \Delta T_{\text{eau}})}$$

$$m_s = \frac{(0.2 \text{ kg})(4186 \text{ J / kg } ^\circ\text{C})(50^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) + (0.1 \text{ kg})(837 \text{ J / kg } ^\circ\text{C})(50^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})}{(2010 \text{ J / kg } ^\circ\text{C})(100^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}) - (2.26 \times 10^6 \text{ J / kg}) + (4186 \text{ J / kg } ^\circ\text{C})(50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C})}$$

$$m_s = 1.09 \times 10^{-2} \text{ kg} = 10.9 \text{ g}$$

## 2.4 Notion du travail

Le travail, comme la chaleur, est une forme d'échange d'énergie entre un système et son environnement. Lorsqu'un transfert d'énergie n'est pas provoqué par une différence de température, il est considéré comme un travail. Plus précisément, le travail correspond à l'action d'une force accompagnée d'un déplacement. L'unité est le Joule [J]. On distingue :

## Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique

Le *travail externe*, qui s'effectue entre le système et son environnement (ex. translation d'un piston, rotation d'un arbre, passage d'un courant électrique, déformation d'un ressort) ;

Le *travail interne*, qui résulte des interactions microscopiques entre molécules, atomes ou électrons.

En thermodynamique macroscopique, seul le travail externe est pris en compte. Ainsi, sauf indication contraire, le terme *travail* désigne toujours le travail externe.

On prend l'exemple d'un gaz est contenu dans un cylindre fermé par un piston de section  $S$ . La pression moyenne au contact gaz-piston vaut  $P$  (voir Fig.2.6).

Si le piston se déplace d'une petite distance  $dx$  sous l'action d'une force  $F$  :

$$dW = Fdx$$

La pression est la force par unité de surface :  $P=F/S \Rightarrow F=PS$ .

Donc,

$$dW = (PS)dx$$

Le déplacement  $dx$  d'un piston de section  $S$  change le volume de  $dV=S dx$ .

Ainsi,

$$dW = -PdV$$

Pour un changement de volume  $V_1 \rightarrow V_2$  :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

À tenir : En thermodynamique, notamment dans l'étude des machines (moteurs, turbines...), il est courant de considérer le travail fourni par le système comme positif. On adopte donc la convention suivante :

$W < 0$  : travail effectué par le système.

$W > 0$  : travail reçu par le système.

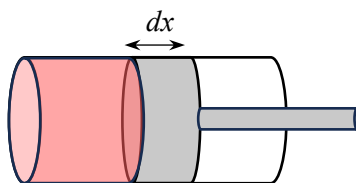


Figure 2.6 Expansion ou compression d'un gaz ou d'un liquide.

### 2.4.1 Travail pour différentes transformations

#### 1. Transformation **isobare** ( $P = \text{constante}$ ) :

Le travail élémentaire :  $dW = PdV$

Puisque  $P$  est constant :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1)$$

#### 2. Transformation **isochore** ( $V = \text{constante}$ ) :

Le volume ne varie pas :  $dV=0$ .

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

### 3. Transformation **isotherme** ( $T = \text{constante}$ , gaz parfait) :

Pour un gaz parfait :  $PV = nRT = \text{cste}$

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

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### 4. Transformation **adiabatique réversible** ( $Q=0$ ) :

Relation :  $PV^\gamma = C$  ( $\text{cste}$ ) avec  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , Donc :  $P = \frac{C}{V^\gamma}$

$$\text{Le travail est donné par : } W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV \Rightarrow W = -C \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -C \left[ \frac{V^{1-\gamma}}{\gamma-1} \right]_{V_1}^{V_2}$$

On sait que :  $C = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

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

## 2.5 Le premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique, aussi appelé principe de conservation de l'énergie, énonce que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite ; elle ne peut que se transformer d'une forme en une autre. Par exemple, lors de la chute d'un corps, l'énergie potentielle perdue se transforme en énergie cinétique, et dans une centrale hydroélectrique, l'énergie mécanique de la chute d'eau est convertie en électricité.

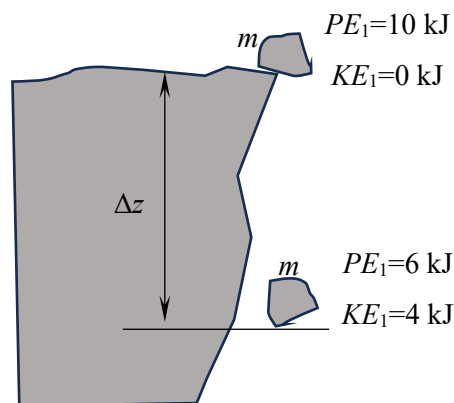


**Figure 2.7** L'énergie ne se crée ni ne se détruit, elle se transforme.

### 2.5.1 Énoncé du premier principe

Dans le cas général, ce principe s'applique à tout système fermé. Les expériences, notamment celles de Joule, montrent que la variation de l'énergie interne d'un système est égale à la somme de la chaleur échangée et du travail fourni avec l'extérieur :

$$\Delta U = Q + W$$

## Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique

Ainsi, le premier principe établit un lien fondamental entre chaleur, travail et énergie interne.

$U$  : énergie interne (fonction d'état).

$Q$  : chaleur échangée (+ si reçue par le système).

$W$  : travail échangé (- si fourni par le système).

### 2.5.2 Expression différentielle du premier principe

Pour une transformation élémentaire (infinitésimale) :

$$dU = dQ + dW$$

$dQ$  et  $dW$  ne sont pas des différentielles exactes (car dépendent du chemin).

### 2.5.3 L'énergie interne ( $U$ )

Au niveau microscopique, l'énergie interne d'un système est définie comme la somme algébrique des énergies cinétiques et potentielles des particules qui le composent :

$$U = \sum_i (E_{c,i} + E_{p,i})$$

**1ère loi de Joule** (gaz parfaits)  $\rightarrow$  l'énergie interne  $\Delta U$  ne dépend que de la température :

$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

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

$$W = 0 \Rightarrow Q_v = \Delta U = nC_v \Delta T$$

b) Pour une transformation isobare ( $P = \text{cste}$ ) :

$$Q_p = \Delta U + W = nC_p \Delta T$$

**Réactions chimiques** : la chaleur libérée dépend des conditions (à  $V$  ou  $P$  constant).

## 2.6 L'enthalpie ( $H$ )

L'enthalpie est une fonction d'état définie par :

$$H = U + PV$$

Où  $U$  est l'énergie interne,  $P$  la pression et  $V$  le volume.

On peut voir l'enthalpie comme **l'énergie interne du système** à laquelle on ajoute le terme  $PV$ , qui tient compte du travail nécessaire pour « faire de la place » au système dans son environnement. L'unité est le Joule [J] ou calorie [cal].

### 2.6.1 Expression différentielle de l'enthalpie

Pour une transformation élémentaire (infinitésimale) :

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

$$dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dQ - PdV$$

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

$$dH = dQ + VdP$$

## Chapitre 2 : Le premier principe de la thermodynamique

**2ème loi de Joule (gaz parfaits)** → l'enthalpie  $\Delta H$  ne dépend que de la température :

$$\Delta H = nC_p\Delta T$$

### Résumé de l'expérience de Joule :

Dans un réservoir rigide immergé dans l'eau, l'air comprimé se détend librement vers une chambre vide. La pression baisse mais la température du bain reste constante : il n'y a donc ni travail ni échange de chaleur. L'énergie interne du gaz ne varie pas. Joule conclut que, pour un gaz parfait, l'énergie interne dépend uniquement de la température (voir Fig. 2.8). L'expérience de Joule montre que, pour un gaz parfait, l'enthalpie (comme l'énergie interne) dépend uniquement de la température, et non de la pression ni du volume.

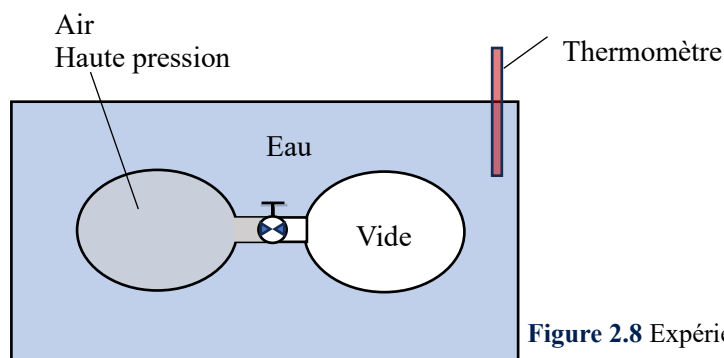


Figure 2.8 Expérience de Joule.

## 2.7 Relations différentielles de la chaleur, de l'énergie interne et de l'enthalpie

### a) Expressions différentielles de la chaleur

Dans un système fermé, l'apport infinitésimal de chaleur  $\delta Q$  peut s'écrire de deux manières suivant les variables indépendantes choisies :

En fonction de  $T$  et  $V$  :

$$dQ = C_v dT + \ell dV \dots\dots\dots (a)$$

En fonction de  $T$  et  $P$  :

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

Où :

$C_v$  : capacité calorifique à volume constant,

$C_p$  : capacité calorifique à pression constante,

$\ell$  et  $h$  sont des coefficients liés à la variation de chaleur avec le volume ou la pression.

### b) Lien avec l'énergie interne $U$

Le premier principe donne :

$$dU = dQ + dW, \quad dW = -PdV$$

En remplaçant (a) :

$$dU = (C_v dT + \ell dV) - PdV$$

$$dU = C_v dT + (\ell - P) dV$$

Ainsi,  $U$  est fonction de  $T$  et  $V$  :  $U = U(T, V)$

### c) Lien avec l'enthalpie $H$

Par définition :

$$H = U + PV$$

Donc sa différentielle est :

$$dH = dU + PdV + VdP$$

En remplaçant  $dU$  donné ci-dessus, et en utilisant (b), on obtient :

$$dH = C_p dT + (h + V)dP$$

Ainsi,  $H$  est fonction de  $T$  et  $P$  :  $H = H(T, P)$

Cas particulier : pour un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow dU = C_v dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow dH = C_p dT$$

En intégrant pour  $n$  moles :

$$\Delta U = nC_v \Delta T, \quad \Delta H = nC_p \Delta T$$

### 2.8 Transformations fondamentales réversibles et lois expérimentales

1) Transformation **isochore** ( $V=\text{constante}$ ) :

$$V = V_1 = V_2$$

*Exemple pratique :*

- **Chauffage d'un gaz dans un récipient rigide**, par exemple dans une cocotte-minute ou une bouteille de gaz métallique chauffée au soleil.
- **Explosion dans un espace confiné**, comme une charge explosive dans un contenant rigide, initialement sans changement de volume.
- **Phase de combustion approximativement isochore dans un moteur à essence** (cycle d'Otto).

*Loi expérimentale (Charles) :*  $\frac{P}{T} = \text{cste} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

*Le travail échangé :*  $W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$  (Puisque  $\Delta V = 0$ )

*La chaleur échangée :*  $Q = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$

*La variation de l'énergie interne :*  $\Delta U = Q = nC_v(T_2 - T_1)$

*La Variation d'enthalpie :*  $\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$

2) Transformation **isobare** ( $P=\text{constante}$ ) :

$$P = P_1 = P_2$$

*Exemple pratique :*

- **Ébullition de l'eau dans une casserole ouverte à pression atmosphérique** : la pression reste constante, tandis que la température et le volume changent.
- **Chauffage d'un ballon à air chaud** : l'air à l'intérieur se dilate, augmentant le volume sous pression atmosphérique constante.
- **Le fonctionnement du moteur à combustion** (phase de combustion  $\approx$  isobare).

*Loi expérimentale (Gay-Lussac) :*  $\frac{V}{T} = \text{cste} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

Le travail échangé : 
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

La chaleur échangée : 
$$Q = \Delta U + W = nC_v(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1)$$
  

$$Q = nC_p(T_2 - T_1)$$

La variation de l'énergie interne : 
$$\Delta U = Q + W = nC_v(T_2 - T_1)$$

La Variation d'enthalpie : 
$$\Delta H = Q_p = nC_p(T_2 - T_1)$$

### 3) Transformation **isotherme** ( $T=\text{constante}$ ) :

$T=T_1=T_2$

*Exemple pratique :*

- **Compression isotherme dans une machine frigorifique** (par contact avec une source froide).
- **Changements de phase à température constante**, comme la fonte de glace ou l'évaporation, où la température ne varie pendant le changement d'état.

Loi expérimentale (Boyle-Mariotte) :  $PV = \text{cste} \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$

Le travail échangé : 
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

La chaleur échangée : 
$$\Delta U = 0, \quad Q = -W$$

La variation de l'énergie interne : 
$$\Delta U = Q + W = nC_v(T_2 - T_1)$$
  

$$\Delta U = 0$$

La Variation d'enthalpie : 
$$\Delta H = U + PV = Q_p = nC_p(T_2 - T_1)$$
  

$$\Delta H = 0$$

### 4) Transformation **adiabatique réversible** ( $Q=0$ ) :

*Exemple pratique :*

- **Phase de compression dans un moteur Diesel.**
- **Détente adiabatique dans les turbines à gaz.**

$$PV^\gamma = \text{cste}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{cste}, \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$$

Loi expérimentale (Poisson) : 
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Le travail échangé : 
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\gamma - 1}$$

La chaleur échangée : 
$$Q = 0$$

La variation de l'énergie interne : 
$$\Delta U = W = nC_v(T_2 - T_1)$$

La Variation d'enthalpie :  $\Delta H = U + PV = Q_p = nC_p(T_2 - T_1)$

### De la définition aux équations : fondements de la transformation adiabatique

Pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique (pas d'échange de chaleur) :

$$dU = dQ + dW \quad \text{avec} \quad (dQ = 0)$$

On obtient :  $dU = -PdV$

Or, pour un gaz parfait :  $dU = mC_v dT$

Donc :  $mC_v dT = -PdV \dots\dots\dots(a)$

$$H = U + PV$$

De même, en utilisant l'enthalpie :  $dH = dQ + VdP$

$$\Rightarrow mC_d T = VdP \dots\dots\dots(b)$$

En divisant (a) par (b) :  $\frac{dP}{P} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V}$

On pose  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  (constante adiabatique).

Après intégration entre un état 1 et 2 on obtient :  $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\gamma \ln \frac{V_2}{V_1}$

Soit :  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \text{ cste}$

C'est la **relation de Laplace** qui décrit les transformations adiabatiques des gaz parfaits.

- Equation de Laplace en fonction de **température et du volume** :

$$\text{on a : } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

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

$$\Rightarrow \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma$$

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

- Equation de Laplace en fonction de la **température et de la pression** :

$$\text{on a : } PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

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

$$\Rightarrow P_2 \left( \frac{nRT_2}{P_2} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P_1 \left( \frac{nRT_1}{P_1} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

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

$$\text{Donc : } P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = \text{cst}$$

### Démonstration du travail échangé dans une adiabatique réversible

On a :  $dW = -PdV$

Avec la loi de Laplace  $PV^\gamma = \text{cste}$ ,

$$dW = -PV^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}, \text{ donc : } W_{12} = -PV^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$\text{Rappel : } \int x^{-\gamma} dx = \frac{x^{1-\gamma}}{1-\gamma}, \text{ alors : } W_{12} = \frac{PV^\gamma}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

En remplaçant  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = \text{cste}$ , on obtient :

$$W_{12} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

Et avec l'équation des gaz parfaits  $PV = nRT$  :

$$W_{12} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

### 2.9 Transformation irréversible

Une transformation irréversible est une transformation qui s'effectue à grande vitesse. Les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre et ne sont donc pas définis. Seuls les états initial et final sont bien définis.

Le travail des forces de pression est calculé à l'aide de la pression extérieure :

$$W_{\text{irr}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$$

Si la pression extérieure est constante et égale à la pression finale du système ( $P_{\text{ext}} = P_2$ ), le travail s'exprime simplement par :

$$W_{\text{irr}} = -P_2(V_2 - V_1)$$

À retenir :

-La cause du travail est  $P_{\text{ext}}$ , et non la pression du système  $P$ .

-Cette expression est très utilisée pour les détentes ou compressions rapides contre une pression constante.

### 2.10 Tableau comparatif pour différents transformations réversibles

| <b>Tableau 2.1</b> Tableau comparatif pour différents transformations réversibles. |                        |                                                                               |                                                                             |                               |                                                          |                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Transformation</b>                                                              | <b>Caractéristique</b> | <b>Loi expérimentale</b>                                                      | <b>Travail <math>W</math></b>                                               | <b>Chaleur <math>Q</math></b> | <b>Variation d'énergie interne <math>\Delta U</math></b> | <b>Variation d'enthalpie <math>\Delta H</math></b> |
| <b>Isochore</b>                                                                    | $V = \text{cste}$      | Loi de Charles :<br>$\frac{P}{T} = \text{cste}$                               | $W = 0$                                                                     | $Q = nC_v(T_2 - T_1)$         | $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$                             | $\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$                       |
| <b>Isobare</b>                                                                     | $P = \text{cste}$      | Loi de Gay-Lussac :<br>$\frac{V}{T} = \text{cste}$                            | $W = -nR(T_2 - T_1)$                                                        | $Q = nC_p(T_2 - T_1)$         | $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$                             | $\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$                       |
| <b>Isotherme</b>                                                                   | $T = \text{cste}$      | Loi de Boyle-Mariotte : $PV = \text{cste}$                                    | $W = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$                                  | $Q = -W$                      | $\Delta U = 0$                                           | $\Delta H = 0$                                     |
| <b>Adiabatique</b>                                                                 | $Q = \text{cste}$      | Loi de Poisson :<br>$PV^\gamma = \text{cste}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$ | $W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ | $Q = 0$                       | $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = W$                         | $\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$                       |

## Chapitre 2 : Notion de la chaleur, du travail et de l'énergie interne

### Application

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par  $P_0 = 2 \cdot 10^5$  Pascal,  $V_0 = 14$  litres. On fait subir successivement à ce gaz :

- une détente isobare, qui double son volume,
- une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial,
- un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial ( $P_0, V_0$ ).

a) - A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte. Représenter le cycle de transformation dans le diagramme ( $P, V$ ).

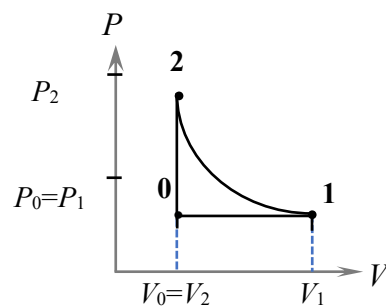
b) - Calculer le travail, la quantité de chaleur et la variation d'énergie interne échangés par le système au cours de chaque transformation ? Faire le bilan du cycle ?

Données :  $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$  ;  $C_v = (5/2)R$ .

### Solution :

a) - L'état initial du gaz, représenté par le point 0, est caractérisé par :

$$P_0 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad V_0 = 14 \times 10^{-3} \text{ m}^3, \quad T_0 = \frac{P_0 V_0}{nR} = 336.78^\circ \text{K}, \quad n = 1 \text{ mole}$$



| <i>Détente isobare</i>           |   | <i>Compression isotherme</i>           |   |               |
|----------------------------------|---|----------------------------------------|---|---------------|
| <i>Etat 0</i>                    | → | <i>Etat 1</i>                          | → | <i>Etat 2</i> |
| $P_0 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ |   | $P_1 = P_0 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ |   | $P_2 = ?$     |
| $V_0 = 14 \text{ l}$             |   | $V_1 = 2V_0 = 28 \text{ l}$            |   | $V_2 = V_0$   |
| $T_0 = ?$                        |   | $T_1 = T_2$                            |   | $T_2 = T_1$   |

←  
*Refroidissement isochore*

A la fin de la détente isobare, l'état gaz, représenté par le point 1, est caractérisé par :

$$P_1 = P_0, \quad V_1 = 2V_0, \quad T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{2P_0 V_0}{R} = 2T_0 = 673.56^\circ \text{K}$$

A la fin de la compression isotherme, l'état gaz, représenté par le point 2, est caractérisé par :

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_0} = 2P_0 \text{ (d'après la loi de Mariotte)}, \quad V_0, \quad 2T_0$$

La pression maximale du gaz est donc :

$$P_2 = 2P_0 = 4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

a) Au cours de la détente isobare de 0 à 1 on a :

## Chapitre 2 : Notion de la chaleur, du travail et de l'énergie interne

---

$$W_1 = -P_0(2V_0 - V_0) = -P_0V_0 = -2800J$$

$$Q_1 = nC_p(T_1 - T_0) = 1 \times \frac{7}{2} \times 8.31 \times 336.78 = 9795.24J$$

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 = -2800 + 9795.24 = 6995.24J$$

b) Au cours de la compression isotherme de 1 à 2 on a :

$$W_2 = nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_0} = 1 \times 2RT_0 \ln 2 = 2 \times 8.31 \times 336.78 \ln 2 = 3879.74J$$

$$Q_2 = -W_2 \Rightarrow Q_2 = -3879.74J$$

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

$$\Delta U_2 = 0$$

c) Au cours du refroidissement isochore de 2 à 1 on a :

$$W_3 = 0J \text{ (à volume constant)}$$

$$Q_3 = nC_v(T_0 - T_1) = -1 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 336.78 = -6996.6J$$

$$\Delta U_3 = W_3 + Q_3 = 0 - 6996.6 = -6996.6J$$

Au cours du cycle :

Le bilan mécanique du cycle est donc :  $W = W_1 + W_2 + W_3 = 1081,61 J$

La quantité de chaleur du cycle est donc :  $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -1081,61 J$

La variation de l'énergie interne est nulle car c'est une fonction d'état :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

### Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique à la thermochimie

La thermochimie est une branche de la thermodynamique qui applique le premier principe aux réactions chimiques afin d'étudier les échanges d'énergie, en particulier la chaleur ( $\Delta H$ ) absorbée ou dégagée, et d'évaluer les effets thermiques qui accompagnent ces réactions.

#### 3.1 Chaleur de réaction (enthalpie d'une réaction)

La chaleur de réaction est la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur par un système chimique au cours d'une réaction, qu'elle soit libérée ou absorbée.

Cette chaleur dépend des conditions de la transformation :

À pression constante :

$$Q_p = \Delta H$$

La chaleur échangée est égale à la variation d'enthalpie.

À volume constant :

$$Q_v = \Delta U$$

La chaleur échangée est égale à la variation d'énergie interne.

Remarque : En chimie, on étudie le plus souvent les réactions à *pression constante* (par exemple dans l'air, à pression atmosphérique). Dans ce cas, la chaleur de réaction correspond directement à la variation d'enthalpie :  $Q_p = \Delta H$

C'est pourquoi, en pratique, on exprime généralement la chaleur de réaction par *l'enthalpie de réaction*.

#### 3.2 L'état standard

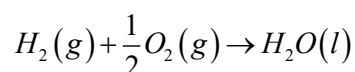
L'état standard d'un corps est l'état de référence adopté en thermodynamique pour comparer les grandeurs énergétiques. Il correspond à la substance pure, dans sa forme la plus stable, à la pression de  $P_0=1$  atm et à la température de référence  $T=298^\circ\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Par convention, l'enthalpie de formation d'un corps simple dans son état standard est nulle.

#### 3.3 L'enthalpie standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ )

L'enthalpie standard de formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) d'un composé est la variation d'enthalpie associée à la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs, pris dans leur forme la plus stable à l'état standard (1 bar,  $298^\circ\text{K}$ ).

Exemple : formation de l'eau :

La réaction de formation de l'eau liquide à partir de ses éléments est :



## Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique

Les réactifs ( $H_2$  et  $O_2$ ) sont pris dans leur forme la plus stable à l'état standard : gaz à 1 bar et 298° K.

Le produit est une mole d'eau liquide, également à l'état standard.

La variation d'enthalpie associée est l'**enthalpie standard de formation de l'eau** :

$$\Delta H_f^\circ = -286 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Cela signifie que la formation d'une mole d'eau liquide libère **286 kJ** sous forme de chaleur.

Cas particulier : les corps simples

$$\Delta H_f^\circ (\text{corps simple à l'état standard}) = 0$$

Exemples :  $\Delta H_f^\circ (O_2) = 0$ ,  $\Delta H_f^\circ (N_2) = 0$ ,  $\Delta H_f^\circ (H_2) = 0$

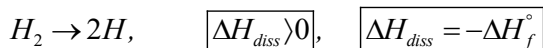
Valeurs d'enthalpies de formations pour quelques composés :

**Tableau 3.1** Valeurs usuelles d'enthalpies standards de formation.

| Corps  | État    | Type    | $\Delta H_f^\circ$<br>(kcal/mol) |
|--------|---------|---------|----------------------------------|
| $O_2$  | Gaz     | Simple  | 0                                |
| $H_2$  | Gaz     | Simple  | 0                                |
| $N_2$  | Gaz     | Simple  | 0                                |
| CO     | Gaz     | Composé | -26,42                           |
| $H_2O$ | Liquide | Composé | -68,32                           |
| $H_2O$ | Gaz     | Composé | -57,80                           |

### 3.4 L'enthalpie de dissociation ( $\Delta H_{diss}^\circ$ )

C'est l'énergie nécessaire pour rompre une liaison chimique dans une molécule afin d'obtenir les atomes isolés.



### 3.5 Enthalpie de changement d'état physique

Lorsqu'une substance passe d'un état physique à un autre (fusion, vaporisation, sublimation, etc.), elle échange de l'énergie avec le milieu extérieur sans variation de température. Cette énergie échangée correspond à une variation d'enthalpie appelée enthalpie de changement d'état.

Ces grandeurs caractérisent les transitions de phase et dépendent de la température et de la pression à laquelle le changement d'état se produit.

Ces enthalpies correspondent à l'énergie absorbée ou libérée lors des transitions de phase (voir le Tableau 3.2).

## Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique

**Tableau 3.2** Enthalpies de changement d'état.

| Changement d'état                                     | Exemple                    | Signe de $\Delta H$ | Interprétation   |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|------------------|
| <b>Fusion</b> (solide $\rightarrow$ liquide)          | glace $\rightarrow$ eau    | $+\Delta H_{fus}$   | chaleur absorbée |
| <b>Solidification</b> (liquide $\rightarrow$ solide)  | eau $\rightarrow$ glace    | $-\Delta H_{fus}$   | chaleur libérée  |
| <b>Vaporisation</b> (liquide $\rightarrow$ gaz)       | eau $\rightarrow$ vapeur   | $+\Delta H_{vap}$   | chaleur absorbée |
| <b>Liquéfaction</b> (gaz $\rightarrow$ liquide)       | vapeur $\rightarrow$ eau   | $-\Delta H_{vap}$   | chaleur libérée  |
| <b>Sublimation</b> (solide $\rightarrow$ gaz)         | glace $\rightarrow$ vapeur | $+\Delta H_{sub}$   | chaleur absorbée |
| <b>Condensation solide</b> (gaz $\rightarrow$ solide) | vapeur $\rightarrow$ givre | $-\Delta H_{sub}$   | chaleur libérée  |

### 3.6 Calcul de l'enthalpie d'une réaction chimique (chaleur de réaction) $\Delta H_R$

#### a) Loi de Hess

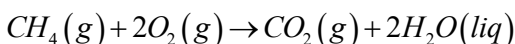
La variation d'enthalpie d'une réaction ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et final. L'enthalpie standard d'une réaction correspond à la différence entre la somme des enthalpies de formation des produits et celle des réactifs, conformément à la *loi de Hess*, en écrit :

$$\Delta H_R^0 = \sum n_i \Delta H_f^0 (\text{Produits}) - \sum n_j \Delta H_f^0 (\text{Réactifs})$$

$n_i$  et  $n_j$  : coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs.

Exemple :

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



On donne :

$$\Delta H_f^0(CO_2, g) = -94.05 \text{ Kcal / mol}$$

$$\Delta H_f^0(H_2O, liq) = -68.32 \text{ Kcal / mol}$$

$$\Delta H_f^0(CH_4, g) = -17.9 \text{ Kcal / mol}$$

Solution :

En appliquant la Loi de HESS : 
$$\Delta H_R^0 = \sum n_i \Delta H_f^0 (\text{Produits}) - \sum n_j \Delta H_f^0 (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_R^0 = [\Delta H_f^0(CO_2)g + 2\Delta H_f^0(H_2O)liq] - [\Delta H_f^0(CH_4)g]$$

$$\Delta H_R^0 = [(-94.05) + 2(-68.32)] - [(-17.9)]$$

$$\Delta H_R^0 = -212.79 \text{ Kcal / mol}$$

Si une réaction globale peut être décomposée en plusieurs réactions élémentaires, alors son enthalpie de réaction est la somme des enthalpies correspondantes :

$$\Delta H_{totale} = \sum \Delta H_i$$

Exemple :

Considérons la réaction globale suivante :  $A \rightarrow D$

Supposons que cette réaction peut se décomposer en deux étapes intermédiaires :

$A \rightarrow B$  avec  $\Delta H_1$

$B \rightarrow D$  avec  $\Delta H_2$

Selon la *loi de Hess*, la variation d'enthalpie totale pour la réaction  $A \rightarrow D$  est :

## Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique

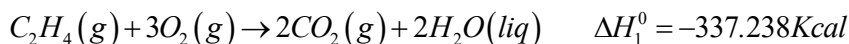
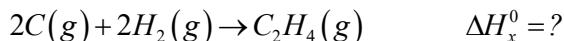
$$\Delta H_{\text{totale}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_{\text{totale}} = \sum \Delta H_i$$

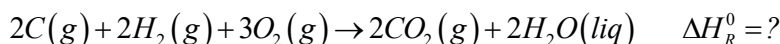
### Exemple :

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

#### Chemin 1 :

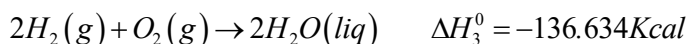
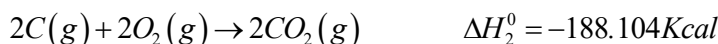


La somme des deux equations donne :



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

#### Chemin 2:



La somme des deux equations donne :



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

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

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

$$\Delta H_x^0 = -188.104 + (-136.634) - (-337.298)$$

$$\Delta H_x^0 = 12.5 \text{ Kcal} > 0$$

### b) Méthode de cycle

La méthode des cycles thermochimiques consiste à relier différentes réactions intermédiaires connues pour accéder à l'enthalpie d'une réaction globale difficile (ou impossible) à mesurer directement.

#### Principe :

Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, la variation d'enthalpie totale est indépendante du chemin suivi. On construit donc un **cycle** reliant les mêmes états initial et final, en additionnant les enthalpies des étapes connues pour en déduire celle de l'étape recherchée.

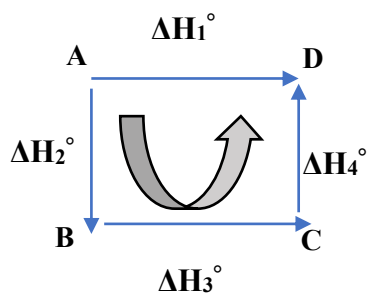


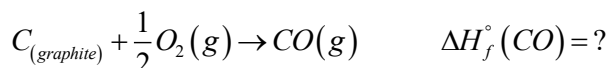
Figure 3.1 Méthode de cycle.

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_{AB}^0 + \Delta H_{BC}^0 + \Delta H_{CD}^0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0$$

## Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique

Exemple : cycle de formation du monoxyde de carbone (CO) :

On souhaite déterminer l'enthalpie de formation du CO:

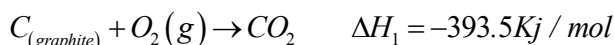


Cette enthalpie de formation est difficile à mesurer directement.

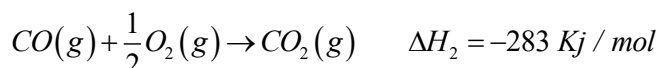
Donc on utilise la loi de Hess et construit un cycle thermochimique.

Réactions connues expérimentalement :

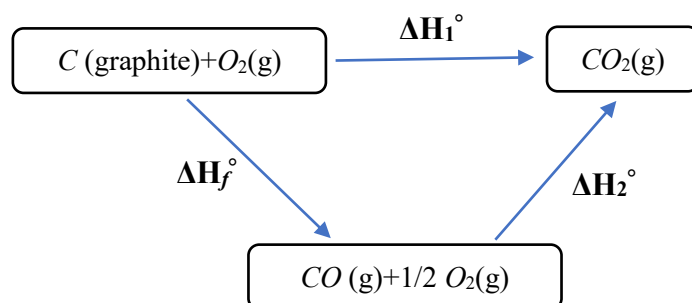
**1. Combustion totale du carbone en CO<sub>2</sub> :**



**2. Combustion du monoxyde de carbone en CO<sub>2</sub> :**



Ces deux réactions sont bien connues et mesurées expérimentalement.



Application de la loi de Hess :

$$\Delta H_f^\circ(CO) = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_f^\circ(CO) = -393.5 - (-283) = -110.5 \text{ KJ} / \text{mol}$$

### 3.7 Réactions exothermiques et endothermiques

En thermodynamique chimique, une réaction chimique peut être classée selon le signe de sa variation d'enthalpie standard  $\Delta H_R^\circ$ .

a) Réaction exothermique :

Une réaction est dite exothermique lorsqu'elle libère de la chaleur vers le milieu extérieur.

Dans ce cas :  $\Delta H_R^\circ < 0$ .

Les produits sont plus stables (énergie plus basse) que les réactifs.

Exemple : la combustion du méthane



Les réactions exothermiques s'accompagnent souvent d'une élévation de température de l'environnement.

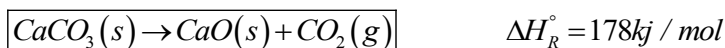
b) Réaction endothermique :

Une réaction est dite endothermique lorsqu'elle absorbe de la chaleur en provenance du milieu extérieur.

Dans ce cas :  $\Delta H_R^\circ > 0$ .

Les produits sont moins stables (énergie plus élevée) que les réactifs.

Exemple : la décomposition du carbonate de calcium



Les réactions endothermiques se traduisent souvent par un refroidissement de l'environnement.

## Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique

### 3.8 Loi de Kirchhoff

En thermodynamique chimique, la loi de Kirchhoff décrit comment l'enthalpie d'une réaction chimique varie avec la température. Elle repose sur le fait que l'enthalpie dépend non seulement de la nature des réactifs et produits, mais aussi de leur capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ).

La variation différentielle de l'enthalpie standard de réaction avec la température s'écrit :

$$\frac{d\Delta H_R^\circ}{dT} = \Delta C_p$$

Avec :  $\Delta C_p = \sum n_i C_p(\text{produits}) - \sum n_j C_p(\text{Réactifs})$

$n$  : coefficients stœchiométriques de la réaction,

$C_p$  : capacité calorifique molaire à pression constante.

En intégrant l'équation différentielle entre deux températures  $T_1$  et  $T_2$ , on obtient :

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

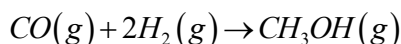
Cette équation exprime que l'enthalpie de réaction à une température  $T_2$  se déduit de sa valeur connue à une température de référence  $T_1$ , en tenant compte de l'apport énergétique dû aux différences de chaleur spécifique.

Si  $\Delta C_p$  peut être considéré constant sur l'intervalle  $[T_1, T_2]$ , l'intégrale se simplifie et on obtient :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

Exemple :

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante à la température de 400 °C.



$$\Delta H_R^\circ = -21.7 \text{ kcal}$$

Sachant que les capacités calorifiques molaires à pression constante ( $C_p$ ) sont :

$$C_p(\text{CO}) = 7.3 \text{ cal / mol.K}$$

$$C_p(\text{H}_2) = 6.9 \text{ cal / mol.K}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}) = 13.4 \text{ cal / mol.K}$$

Solution :

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

$$\text{Dans ce cas : } \Delta c_p = c_{p(\text{CH}_3\text{OH})} - c_{p(\text{CO})} - 2c_{p(\text{H}_2)}; \quad (\Delta c_p \neq f(T))$$

$$\text{Donc : } \Delta H_{R(400)} = \Delta H_{R(298)} + (c_p((\text{CH}_3\text{OH})) - c_p(\text{CO}) - 2c_p(\text{H}_2))(T_2 - T_1)$$

$$\Delta c_p = 13.4 - 7.3 - 2(6.9) = -7.7 \text{ cal / mol.K}$$

$$\Delta H_{R(400)} = -21.7 + \left( -7.7 \frac{1}{1000} \right) (673 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{R(500)} = -24.5875 \text{ Kcal}$$

## Chapitre 3 : Application du premier principe de la thermodynamique

### 3.9 Énergie de liaison

L'énergie de liaison correspond à l'énergie échangée lors de la formation d'une liaison chimique entre deux atomes isolés, pris à l'état gazeux.

- Lorsqu'une liaison se forme, de l'énergie est libérée, le composé obtenu étant plus stable que les atomes libres.
- Cette énergie est donc négative (variation d'enthalpie  $< 0$ ).

On peut la représenter par la réaction suivante :  $A(g) + B(g) \rightarrow A-B(g)$  avec  $\Delta H_{A-B} < 0$

Cette variation d'enthalpie est appelée enthalpie de liaison ou énergie de liaison.

Les énergies de liaison sont généralement exprimées en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ou en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples :

**Tableau 3.3** Exemple de valeurs d'énergie de liaison.

| Liaison                  | H-H  | C-H | C-C | C=C  | O=C  | C≡C  |
|--------------------------|------|-----|-----|------|------|------|
| $\Delta H$<br>(kcal/mol) | -104 | -99 | -83 | -147 | -118 | -194 |

#### À retenir :

-Énergie de liaison : énergie libérée lors de la formation d'une liaison ( $\Delta H < 0$ ).

-Énergie de dissociation : énergie fournie pour rompre une liaison ( $\Delta H > 0$ ).

-Plus l'énergie de liaison est grande en valeur absolue, plus la liaison est forte et le composé est stable.

#### Exemple :

On considère la réaction suivante :  $H(g) + H(g) \rightarrow H_2(g)$

L'énergie de liaison H-H est de  $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Calculer l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de molécules  $H_2$ .

#### Solution :

La formation d'une liaison libère une énergie appelée énergie de liaison (valeur négative).

Ici, la formation d'une mole de liaisons H-H libère 436 kJ.

$$\Delta H_R^\circ = -436 \text{ kJ} / \text{mole}$$

La formation d'une mole de molécules  $H_2$  à partir d'atomes libres  $H$  libère 436 kJ : c'est une réaction exothermique.

### Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique

La première loi de la thermodynamique établit la conservation de l'énergie, mais elle ne permet pas de déterminer le sens réel d'un processus. Par exemple (Fig 4.1), une tasse de café chaud se refroidit spontanément dans une pièce plus froide, mais l'inverse n'arrive jamais, bien que cela ne viole pas la conservation de l'énergie. Cette observation conduit à la deuxième loi de la thermodynamique, qui introduit la notion de direction des transformations et distingue les processus possibles des processus impossibles.

Il est évident que les processus naturels s'effectuent dans un sens déterminé et non dans le sens inverse. Or, la première loi de la thermodynamique n'impose aucune restriction sur la direction des transformations : elle garantit seulement la conservation de l'énergie. Pour combler cette limite et déterminer si un processus peut réellement se produire, on introduit la *deuxième loi de la thermodynamique*.

La deuxième loi de la thermodynamique fixe les limites idéales de fonctionnement des machines comme les moteurs ou les réfrigérateurs, et aide aussi à comprendre jusqu'où une réaction chimique peut aller. Elle est liée à la notion de perfection, car elle permet de mesurer l'efficacité d'un processus et de montrer comment réduire les pertes d'énergie.

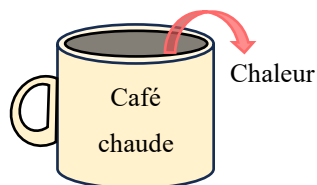


**Figure 4.1** Un café chaud perd de la chaleur vers son environnement.

#### 4.1 Énoncés du second principe

##### Énoncé de Kelvin–Planck

La deuxième loi de la thermodynamique stipule qu'aucune machine thermique fonctionnant en cycle ne peut convertir intégralement la chaleur reçue en travail utile. Autrement dit, tout moteur doit nécessairement rejeter une partie de la chaleur vers une source froide pour fonctionner. Ainsi, il est impossible d'atteindre un rendement thermique de 100 %, même en l'absence de pertes dues aux frottements ou aux dissipations.

##### Exemple :

Imaginons une voiture qui brûle de l'essence pour faire avancer ses roues. Même si l'essence contient beaucoup d'énergie, il est impossible de transformer toute cette énergie en mouvement. Une partie est toujours perdue sous forme de chaleur rejetée par le moteur (échappement, radiateur...).

C'est exactement ce que dit l'énoncé de Kelvin–Planck : *aucun moteur ne peut convertir toute la chaleur reçue en travail utile*.

##### Énoncé de Clausius

La deuxième loi stipule qu'il est impossible de construire une machine fonctionnant en cycle dont le seul effet serait de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud. En d'autres termes, la chaleur ne passe pas spontanément du froid vers le chaud. Pour qu'un réfrigérateur ou une pompe à chaleur fonctionne, il faut fournir du travail extérieur (par exemple via un compresseur), ce qui assure la conformité avec l'énoncé de Clausius.

### 4.2 Notion d'entropie

#### a) Le Théorème de Clausius (L'inégalité de Clausius)

Imaginez que vous suiviez un chemin et que vous reveniez à votre point de départ : vous avez fait un cycle. En thermodynamique, les machines (comme les moteurs) fonctionnent souvent selon des cycles.

Le physicien Clausius a découvert une règle fondamentale que respecte tout échange de chaleur lors d'un cycle. Cette règle s'écrit ainsi :

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

**Décortiquons cette formule :**

$\oint$  : Cette intégrale avec un cercle signifie qu'on calcule la somme de quelque chose sur tout un cycle (du début à la fin, qui est aussi le début).

$dQ$  : C'est une petite quantité de chaleur échangée par le système avec l'extérieur.

$T$  : C'est la température absolue (en Kelvin) à l'endroit où la chaleur  $dQ$  est échangée.

$\leq 0$  : Le résultat de ce calcul est toujours inférieur ou égal à zéro.

#### Que veut dire cette inégalité en termes simples ?

C'est une manière mathématique de dire que *la chaleur ne peut pas spontanément remonter des zones froides vers les zones chaudes sans dépense d'énergie*.

- Pour un cycle **réversible** (idéal, sans frottements, parfaitement efficace), on a l'**égalité** :  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ .

La "somme" est nulle.

- Pour un cycle **irréversible** (réel, avec des pertes), on a l'**inégalité** :  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ . La "somme" est négative.

**L'idée clé :** Cette inégalité est une conséquence du deuxième principe de la thermodynamique. Elle montre que dans la nature, les processus réels sont "désordonnés" et irréversibles.

#### b) L'entropie (S)

En regardant de plus près le cas du cycle réversible idéal, Clausius a remarqué que  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ . Cela lui a rappelé une autre quantité dont la "somme" sur un cycle est toujours nulle : les propriétés d'un système (comme la pression, le volume, la température).

Exemple simple : Imaginez un gaz dans un piston. Si vous comprimez puis détendez le gaz pour le ramener à son état initial (un cycle), le volume final est exactement le même que le volume initial. La variation nette de volume sur un cycle est nulle :  $\oint dV = 0$ . Le volume est une propriété.

*La découverte géniale :* Puisque  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  pour un cycle réversible, la quantité  $\frac{dQ}{T}$  doit elle aussi représenter la variation d'une **propriété**. Clausius a nommé cette nouvelle propriété **l'Entropie (S)**. L'unité de l'entropie dans le système international est le joule sur degré Kelvin (**J/K**).

#### Définition de la variation d'entropie

La variation d'entropie ( $dS$ ) d'un système lors d'un processus **réversible** est définie par :  $dS = \frac{dQ}{T}$

## Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique

Pour calculer la variation d'entropie entre un état 1 et un état 2, on fait la somme (l'intégrale) de toutes ces petites variations :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

### Points essentiels à retenir sur l'entropie :

1. **L'entropie est une propriété** : comme la température ou la pression, l'entropie  $S$  d'un système ne dépend que de son état actuel (par exemple,  $P$  et  $T$ ), et pas du chemin qu'il a suivi pour y arriver.
2. **La variation est ce qui compte** : on définit généralement la *variation* d'entropie ( $\Delta S$ ). On peut choisir un état de référence où l'entropie est zéro.
3. **L'entropie mesure le "désordre"** : de manière imagée, une augmentation d'entropie ( $\Delta S > 0$ ) signifie une augmentation du désordre moléculaire. C'est une mesure de l'irréversibilité d'un processus.
4. **Comment la calculer pour un vrai processus (irréversible) ?** c'est crucial ! Puisque l'entropie est une propriété, la **variation  $\Delta S$  entre deux états est la même, que le processus soit réversible ou irréversible (Fig. 4.2).**

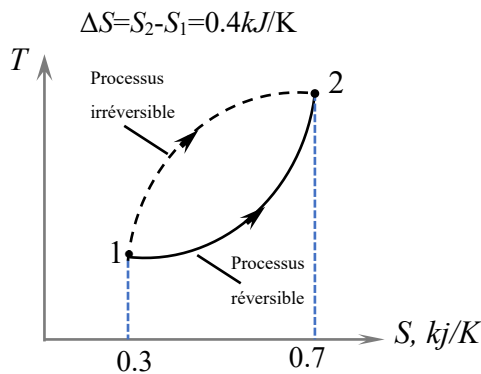


**Figure 4.2** La variation d'entropie entre deux états ne dépend pas du caractère réversible ou irréversible du processus.

### L'entropie dans les processus irréversibles

Pour un processus irréversible (réel), la relation est :

$$\Delta S_{\text{système}} > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Alors que pour un processus **réversible** (idéal) :

$$\Delta S_{\text{système}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

**La relation complète pour un processus irréversible est :**

$$\Delta S_{\text{système}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_{\text{gén}}$$

Où :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \text{entropie échangée avec l'extérieur (par transfert de chaleur)}$$

$S_{\text{gén}}$  = entropie générée (créée à l'intérieur du système)

$S_{\text{gén}} > 0$  pour tout processus irréversible

C'est ça, la grande découverte ! Dans les processus réels, de l'entropie est **toujours créée** à l'intérieur du système.

## Démonstration Brève

Cycle mixte (Fig 4.3) :

Processus 1→2 : quelconque (réversible ou irréversible)

Processus 2→1 : internement réversible

Application de Clausius :  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} \leq 0$

Propriété du réversible :  $\int_2^1 \frac{dQ}{T} \leq 0 = S_1 - S_2$

Substitution :  $\int_1^2 \frac{dQ}{T} + (S_1 - S_2) \leq 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

Forme différentielle :  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

Interprétation :

Égalité : processus réversible

Inégalité : processus irréversible avec  $S_{\text{gén}} > 0$

Forme générale :

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} + S_{\text{gén}} \quad \text{avec} \quad S_{\text{gén}} \geq 0$$

Conclusion : L'entropie du système peut diminuer, mais l'entropie générée est toujours positive ou nulle.

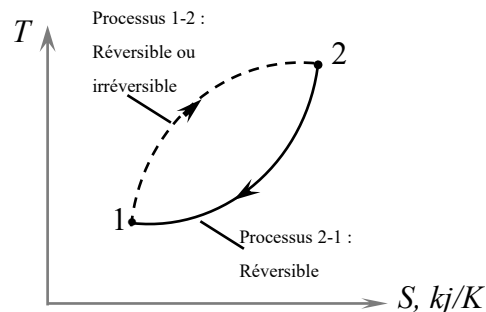


Figure 4.3 Cycle associant un processus réversible et un processus irréversible.

## 4.3 Entropie des transformations réversibles d'un gaz parfait

### 1) Transformation isotherme ( $T = \text{const}$ )

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Pour un gaz parfait,  $dU = nC_v dT$ . Comme  $T = \text{constant}$ ,  $dT = 0$  donc  $dU = 0$ .

Donc  $dQ = -dW = PdV$ .

$$P = nRT/V, \text{ donc } dQ = PdV = \frac{nRT}{V} dV$$

Ainsi

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

Intégration entre  $V_1$  et  $V_2$  :

$$\boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{Équivalamment} \quad \boxed{\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

### 2) Transformation isochore ( $V = \text{const}$ )

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

À volume constant  $dW=0$ , donc par la 1<sup>re</sup> loi  $dQ_{rev}=dU=nC_v dT$ .

Donc

$$dS = \frac{nc_v dT}{T}$$

Intégration entre  $T_1$  et  $T_2$  :  $\boxed{\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}}$

### 3) Transformation isobare ( $p = \text{const}$ )

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

À pression constante, la chaleur reçue réversible est  $dQ_{rev}=nC_p dT$  (définition de  $C_p$ ).

Donc

$$dS = \frac{nc_p dT}{T}$$

En intégrant entre  $T_1$  et  $T_2$  :  $\boxed{\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$

### 4) Transformation adiabatique réversible (isentropique)

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Par définition adiabatique réversible :  $dQ_{rev}=0$ . Donc

$$dS=0 \Rightarrow \boxed{\Delta S=0}$$

(Le processus est isentropique)

## 4.4 L'entropie de changement d'état physique

Lors d'un changement de phase (fusion, vaporisation, solidification, condensation) qui se fait à température constante  $T_{ch}$  :

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T_{ch}} = \frac{\Delta H_{ch}}{T_{ch}}}$$

$\Delta H$  : est l'enthalpie de changement d'état (fusion, vaporisation, sublimation...).

## 4.5 Variation d'entropie en fonction des variables d'état

Pour un processus réversible, par définition :  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

Or, pour un gaz parfait :

$$dQ_{rev} = dU + dW = dU + PdV$$

Avec  $dU = nC_v dT$  et  $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$ , on obtient :

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

C'est la *relation différentielle fondamentale de l'entropie* d'un gaz parfait.

De la même manière, en utilisant  $h = u + PV$  :

$$dh = du + PdV + VdP$$

$$dQ_{rev} = du + PdV$$

$$dQ_{rev} = dh - VdP$$

En remplaçant dans la définition de  $dS$  :  $dS = \frac{dh - VdP}{T}$

$$dh = nC_p dT, \quad PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \quad \text{donc : } \boxed{dS = \frac{nC_p dT}{T} - \frac{nR dP}{P}}$$

### 1) Cas (T, V)

On garde :  $\boxed{dS = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{nR dV}{V}}$

Intégration :  $\boxed{\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}}$

### 2) Cas (T, P)

On prend :  $\boxed{dS = \frac{nC_p dT}{T} - \frac{nR dP}{P}}$

Intégration :  $\boxed{\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}}$

### 3) Cas (P, V)

Pour un gaz parfait, on a deux expressions équivalentes de la variation d'entropie :

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

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

Puisque les deux expressions représentent la même grandeur  $dS$ , on les égale :

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

Regroupons les termes en  $dT/T$  :

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

D'après la relation de Mayer :  $C_p - C_v = R$

$$R \frac{dT}{T} = R \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right)$$

Simplification par  $R$  :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \quad (3)$$

On peut substituer dans (1) :

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

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

Et en substituant dans (2) on obtient :

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

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

En remarque que Les deux méthodes donnent le même résultat :

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

**Forme intégrée :**

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Exercice :

- Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.
- Calculer l'entropie créée.
- Même question que celle de (a), mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne  $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution :

$$\Delta S_{\text{Système}} = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{créée}}$$

$$\text{Quelque soit la transformation : } dS_{\text{sys}} = \frac{dQ}{T}$$

-Pour une transformation réversible :  $\Delta S_{\text{créée}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_{\text{échangée}}$$

-Pour une transformation irréversible :  $\Delta S_{\text{créée}} > 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} > \Delta S_{\text{échangée}}$$

- La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{dQ}{T} \quad \text{et} \quad dU = dQ + dW$$

## Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique

La variation de l'énergie interne  $dU=nC_vdT=0$  car  $T=\text{constante}$  (transformation isotherme)

$$dQ=-dW=PdV$$

$$dS = \frac{PdV}{T} = \frac{nRTdV}{TV} = \frac{nRdV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_{\text{système}} = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{système}} = 2.2 \ln \frac{50}{30} = 2.04 \text{ cal / k}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{-W_{\text{irr}}}{T} = P_{\text{final}} \frac{\Delta V}{T} = P_{\text{final}} \frac{(V_2 - V_1)}{T}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT \Rightarrow P_{\text{final}} = P_2 = \frac{nRT}{V_2}$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = nR \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{\text{échangée}} = 2.2 \times \frac{20}{50} = 1.6 \text{ cal / k}$$

b) Entropie créée :

$$\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = 2.04 - 1.6 = 0.44 \text{ cal / k}$$

c) La détente n'est plus isotherme :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU - dW_{\text{rev}}}{T} = n \left( \frac{C_v dT}{T} + \frac{RTdV}{V} \right)$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = n \left( C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 2 \left( 5 \ln \frac{290}{300} + 2 \ln \frac{50}{30} \right) = 1.7 \text{ cal / k}$$

### 4.6 Machines thermiques

Les machines thermiques constituent l'une des applications les plus importantes de la thermodynamique. Elles permettent soit de produire du travail mécanique à partir de chaleur (*moteurs thermiques*), soit au contraire d'extraire de la chaleur d'une source froide grâce à un apport de travail (*machines frigorifiques et pompes à chaleur*).

Dans tous les cas, leur fonctionnement repose sur un *cycle thermodynamique*, c'est-à-dire une suite de transformations au terme desquelles le fluide de travail retrouve son état initial.

Les cycles thermodynamiques peuvent être classés selon plusieurs critères :

- Cycles moteurs et cycles frigorifiques, selon l'objectif recherché ;
- Cycles à gaz et cycles à vapeur, selon la phase du fluide de travail ;
- Cycles ouverts ou fermés, selon que le fluide est rejeté dans l'environnement ou réutilisé.

## Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique

Les moteurs peuvent aussi être distingués en moteurs à combustion interne (comme les moteurs automobiles, où la combustion se fait dans le cylindre) et moteurs à combustion externe (comme les machines à vapeur, où la source chaude est extérieure).

### 4.6.1 Cycles thermodynamiques

Les moteurs thermiques et la plupart des dispositifs produisant du travail fonctionnent selon un cycle thermodynamique. Les cycles réels étant souvent complexes et entachés d'irrégularités, on les remplace par des *cycles idéaux*, plus simples, qui conservent l'essentiel du comportement réel. Cette approche permet d'analyser l'influence des paramètres clés, d'évaluer le rendement thermique d'un moteur et de comparer différentes machines. L'étude des cycles idéaux constitue ainsi la base de l'analyse des moteurs et turbines modernes.

### 4.6.2 Cycle de Carnot

C'est un cycle idéal (parfait) qui sert de référence maximale pour toutes les machines thermiques. Il est composé de 4 étapes :

1→2 : Détente isotherme réversible à température constante  $T_H$  : le fluide reçoit une quantité de chaleur  $Q_H$  de la source chaude.

2→3 : Détente isentropique réversible sans échange de chaleur (adiabatique) : le fluide continue à se détendre sans échange de chaleur.

3→4 : Compression isotherme réversible à température constante  $T_C$  : le fluide rejette une chaleur  $Q_C$  vers la source froide à température constante.

4→1 : Compression isentropique réversible (adiabatique) : le fluide est comprimé sans échange de chaleur.

Pour un cycle de Carnot fonctionnant en moteur, le *rendement maximal* s'écrit :

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

$T_C$  et  $T_H$  représentent les températures des sources froides et chaudes.

$Q_H$  : représente la quantité de chaleur absorbée par le fluide de travail depuis la source chaude à température constante  $T_H$ .

$Q_C$  : représente la quantité de chaleur rejetée par le fluide de travail vers la source froide à température constante  $T_C$ .



**Sadi Carnot (1796–1832)** was a French engineer and physicist, considered the founder of thermodynamics. He introduced the *Carnot cycle*, showing that the maximum efficiency of a heat engine depends only on the temperatures of the heat source and sink. His work laid the foundation of the second law of thermodynamics.

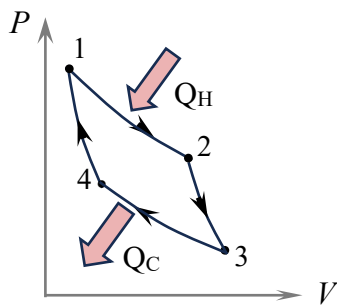


**Figure 4.4** Diagramme du cycle de Carnot.

## 4.6.3 Applications du cycle de Carnot

### a) Moteur thermique

Dispositif qui transforme de l'énergie thermique en travail mécanique en suivant un cycle thermodynamique.

Le rendement thermique est donné par :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

$W_{net}$  : travail net produit (sortie utile)

$Q_{in}$  : chaleur totale fournie (entrée)

Plus  $\eta_{th}$  est proche de 1, meilleur est le moteur.

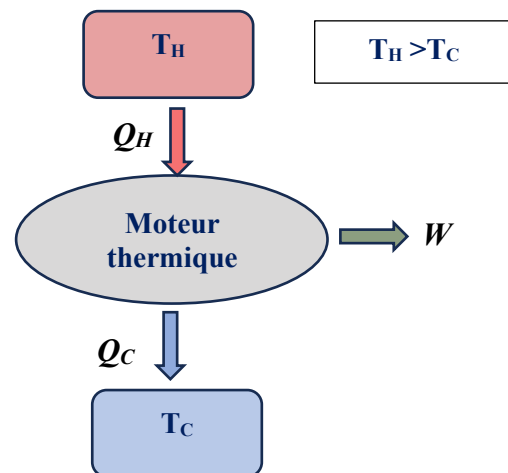


**Figure 4.5** Représentation schématique d'un moteur thermique.

### b) Machine frigorifique (ou pompe à chaleur)

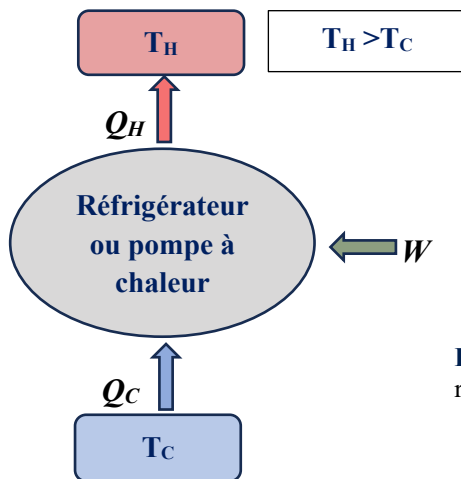


**Figure 4.6** Représentation schématique d'un réfrigérateur (ou d'une pompe à chaleur).

#### b.1) Machine frigorifique

Dans une machine frigorifique, on cherche à extraire de la chaleur  $Q_C$  d'une source froide (intérieur) pour la rejeter à une source chaude  $Q_H$  (extérieur) en fournissant un travail extérieur.

Le coefficient de performance pour un réfrigérateur ( $COP_R$ ) est donné par :

$$COP_R = \frac{Q_C}{W_{in,net}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$$

#### b.2) Pompe à chaleur

Chauffer un espace en absorbant de la chaleur  $Q_C$  de l'extérieur (source froide) et en la transférant à l'intérieur  $Q_H$  (source chaude).

Le coefficient de performance pour un réfrigérateur ( $COP_P$ ) est donné par :

$$COP_P = \frac{Q_H}{W_{in,net}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$$

#### Remarque :

Dans un réfrigérateur ou une pompe à chaleur, le but est de transférer de la chaleur et non de produire du travail. Le rendement n'est donc pas adapté, on utilise le COP, qui compare l'effet utile (chaleur transférée) au travail fourni, et peut être supérieur à 1.

#### 4.6.4 Application à quelques cycles moteurs

Les cycles moteurs idéaux permettent de modéliser le fonctionnement des moteurs réels et d'évaluer leurs performances thermiques. Les plus couramment étudiés sont les cycles de Joule, d'Otto, Diesel et de Stirling.

## a. Cycle de Joule (ou cycle de Brayton)

Le cycle de Joule est le cycle idéal des turbines à gaz et des turboréacteurs. Il se compose de :

- 1→2 : une compression adiabatique,
- 2→3 : un apport de chaleur à pression constante,
- 3→4 : une détente adiabatique,
- 4→1 : un rejet de chaleur à pression constante.

Son rendement dépend principalement du *rapport de pression* ( $r_p$ ) entre l'entrée et la sortie du compresseur.

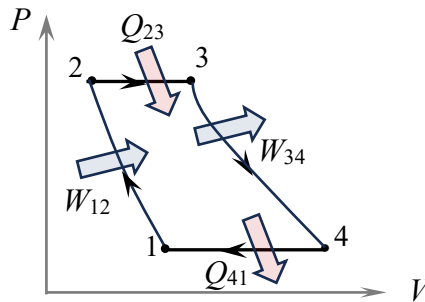


**Figure 4.7** Diagramme P-V pour le cycle de Brayton idéal.

Le rendement thermique est :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{reçu}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$$

$$\eta_{th} = 1 - \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{c_p (T_4 - T_1)}{c_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

$$\boxed{\eta_{th} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}} \dots\dots\dots (1)$$

Les processus 1-2 et 3-4 sont isentropiques (adiabatique), et  $P_2=P_3$  et  $P_4=P_1$ . Ainsi,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{P_3}{P_4} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

On remplace  $T_4 = T_3 \cdot \frac{T_1}{T_2}$  dans (1), donc : 
$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Donc : 
$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = r_p^{(\gamma-1)/\gamma} \Rightarrow \boxed{\eta_{th} = 1 - \frac{1}{r_p^{(\gamma-1)/\gamma}}}$$

### b. Cycle d'Otto (ou cycle de Beau de Rochas)

Le cycle d'Otto modélise les moteurs à essence à allumage commandé. Il comprend :

- 1→2 : une compression adiabatique,
- 2→3 : une combustion à volume constant,
- 3→4 : une détente adiabatique,
- 4→1 : un rejet de chaleur à volume constant.

Son rendement augmente avec le *taux de compression*.

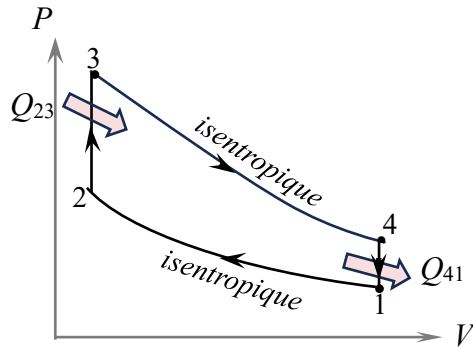


Figure 4.8 Diagramme P-V pour le cycle d'Otto.

Le rendement thermique est :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{reçu}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Les processus 1-2 et 3-4 sont isentropiques (adiabatique), et  $V_2=V_3$  et  $V_4=V_1$ . Ainsi,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma-1)} = \frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{(\gamma-1)}$$

Donc :  $\boxed{\eta_{th, Otto} = 1 - \frac{1}{r^{(\gamma-1)}}}$  avec  $r$  est le *rapport de compression*,  $\boxed{r = \frac{V_1}{V_2}}$ .

### c. Cycle Diesel

Le cycle Diesel est le cycle idéal des moteurs Diesel, caractérisés par un allumage par compression. Le carburant s'enflamme grâce à la température élevée de l'air comprimé, sans bougie d'allumage.

Il comporte quatre transformations idéales :

- (1→2) : compression adiabatique,
- (2→3) : apport de chaleur à pression constante,
- (3→4) : détente adiabatique,
- (4→1) : rejet de chaleur (refroidissement) à volume constant.

## Chapitre 4 : Deuxième principe de la thermodynamique

Son rendement dépend du *taux de compression* ( $r = V_1 / V_2$ ) et du *taux de coupure* ( $r_c = V_3 / V_2$ ). En pratique, les moteurs Diesel sont très efficaces grâce à leurs *forts taux de compression*.

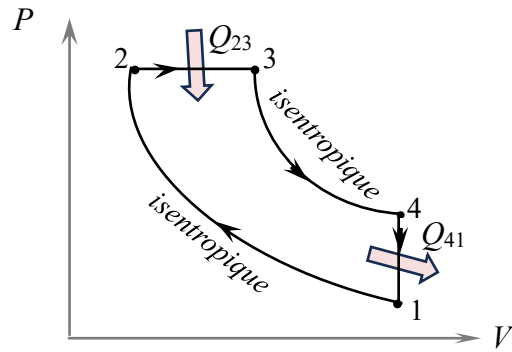


Figure 4.9 Diagramme P-V pour le cycle Diesel.

Le rendement thermique est :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{reçu}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{\gamma(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(T_4 / T_1 - 1)}{\gamma T_2(T_3 / T_2 - 1)}$$

Avec :  $Q_{in} = Q_{23} = c_p(T_3 - T_2)$  et  $Q_{out} = Q_{41} = c_p(T_4 - T_1)$

On définit aussi le *taux de coupure* comme :  $r_c = \frac{V_3}{V_2}$

Les processus 1-2 et 3-4 sont isentropiques (adiabatique),  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma-1)}$ ,  $\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{(\gamma-1)}$

On constate que la relation d'efficacité thermique se réduit à :

$$\boxed{\eta_{th, Diesel} = 1 - \frac{1}{r^{(\gamma-1)}} \left[ \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)} \right]}$$

À *taux de compression identique*, et sous l'hypothèse *cold-air-standard*, le rendement du cycle d'Otto est toujours supérieur à celui du cycle Diesel.

### d. Cycle de Stirling

Les cycles de *Stirling* et d'*Ericsson* sont des cycles idéaux à *régénération* fonctionnant entre  $T_H$  et  $T_C$ , pouvant atteindre le *rendement de Carnot*. Le cycle de Stirling a des applications pratiques, tandis que celui d'*Ericsson* est surtout *théorique*.

Le cycle de *Stirling* comporte quatre transformations idéales :

(1→2) : une *détente isotherme* à la température élevée  $T_H$  avec apport de chaleur,

(2→3) : un refroidissement à *volume constant*, le fluide cède sa chaleur au régénérateur et revient à son état initial,

(3→4) : une *compression isotherme* à la température basse  $T_C$  avec rejet de chaleur,

(4→1) : chauffage à *volume constant* où la température du fluide augmente grâce à la chaleur stockée dans le régénérateur, sans échange de chaleur avec l'extérieur.

Le *régénérateur* améliore les performances en récupérant la chaleur interne du cycle.

A tenir : La **régénération** est un stockage temporaire de chaleur à l'intérieur du cycle, permettant de la réutiliser ultérieurement sans échange avec l'extérieur.

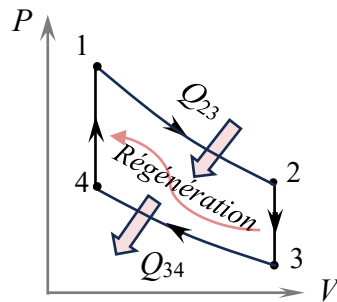


**Figure 4.10** Diagramme P-V pour le cycle Stirling.

Le rendement thermique est :

Dans des conditions idéales (transformations réversibles et régénération parfaite), le rendement thermique du cycle de Stirling est identique à celui du cycle de Carnot et s'écrit :

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

### Exercice :

Un moteur d'un véhicule léger fonctionne selon un cycle thermodynamique de Diesel idéal, utilisant un gaz parfait diatomique (air) comme fluide de travail. Le cycle comprend :

Compression adiabatique de l'état 1 à l'état 2 (air aspiré puis comprimé sans échange thermique), chauffage à pression constante de l'état 2 à l'état 3 (injection et combustion du carburant), détente adiabatique de l'état 3 à l'état 4 (travail moteur), refroidissement à volume constant de l'état 4 à l'état 1 (évacuation de la chaleur).

Le moteur contient un cylindre avec un volume maximal de 600 cm<sup>3</sup>, et un rapport de compression de 12. Le volume après la combustion est 2 fois plus grand que le volume minimal.

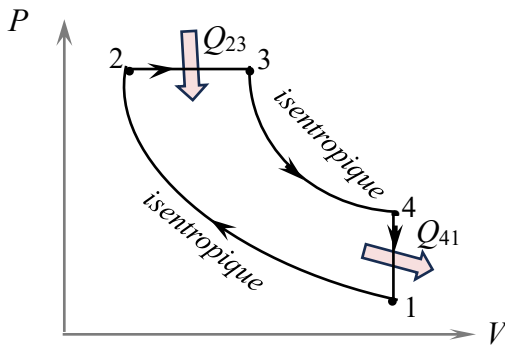
### On donne

$V_1 = 600 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , Rapport de compression :  $r = V_1/V_2$ , Rapport de coupure :  $\rho = V_3/V_2$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ ,  $T_1 = 300^\circ \text{K}$ ,  $C_v = (5/2)R$ ,  $C_p = (7/2)R$ ,  $\gamma = 1,4$ ,  $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$

- 1) Tracer le diagramme P-V de ce cycle.
- 2) Déterminer les volumes  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$  aux différents points du cycle.
- 3) Calculer les températures aux points 2, 3 et 4.
- 4) Déterminer les pressions  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$ .
- 5) Calculer le travail de chaque transformation :  $W_{12}$ ,  $W_{23}$ ,  $W_{34}$ ,  $W_{41}$
- 6) Calculer la chaleur échangée sur chaque transformation :  $Q_{12}$ ,  $Q_{23}$ ,  $Q_{34}$ ,  $Q_{41}$
- 7) En déduire le travail net du cycle et le rendement thermique du moteur Diesel.

Corrigé :

1) Diagramme  $P$ - $V$  :



2) Calcul des volumes  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$  :

$$V_1 = 600 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$r = \frac{V_1}{V_2} = 12 \Rightarrow V_2 = \frac{V_1}{r} = \frac{V_1}{12} = \frac{600 \times 10^{-6}}{12} = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \Rightarrow \boxed{V_2 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\frac{V_3}{V_2} = 2 \Rightarrow V_3 = V_2 \times 2 = 50 \times 10^{-6} \times 2 = 100 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\boxed{V_3 = 100 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \text{ avec } \boxed{V_1 = V_4 = 600 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \text{ Transformation isochore}$$

3) Calcul des températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$  :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = 300 \left( \frac{600}{50} \right)^{1.4-1} = 810.57^\circ \text{ K}$$

$$\boxed{T_2 = 810.57^\circ \text{ K}}$$

$$\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3} \text{ (Transformation isobare)} \Rightarrow T_3 = \frac{T_2 V_3}{V_2} \Rightarrow T_3 = \frac{810.57 \times 100 \times 10^{-6}}{50 \times 10^{-6}} \Rightarrow \boxed{T_3 = 1621.14^\circ \text{ K}}$$

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = T_3 \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = 1621.14 \left( \frac{100}{600} \right)^{1.4-1} = 791.69^\circ \text{ K}$$

$$\boxed{T_4 = 791.69^\circ \text{ K}}$$

4) Calcul des pressions  $P_1, P_2, P_3$  et  $P_4$  :

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} \Rightarrow P_1 = \frac{1 \times 8.314 \times 300}{600 \times 10^{-6}} \Rightarrow \boxed{P_1 = 41.57 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \Rightarrow P_2 = \frac{1 \times 8.314 \times 810.57}{50 \times 10^{-6}} \Rightarrow \boxed{P_2 = 134.78 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$P_3 V_3 = nRT_3 \Rightarrow P_3 = \frac{nRT_3}{V_3} \Rightarrow P_3 = \frac{1 \times 8.314 \times 1621.14}{100 \times 10^{-6}} \Rightarrow \boxed{P_3 = 134.78 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$P_3 = P_2 \text{ (Transformation isobare)}$$

$$P_4 V_4 = nRT_4 \Rightarrow P_4 = \frac{nRT_4}{V_4} \Rightarrow P_4 = \frac{1 \times 8.314 \times 791.69}{600 \times 10^{-6}} \Rightarrow \boxed{P_4 = 10.97 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

5) Calcul de travail :

$$W_{12} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{1 \times 8.314(810.57 - 300)}{0.4} \Rightarrow \boxed{W_{12} = 10612.19 \text{ J}}$$

$$W_{23} = -P_{\text{ex}}(V_3 - V_2) \Rightarrow W_{23} = -134.78 \times 10^6 (100 \times 10^{-6} - 50 \times 10^{-6}) \Rightarrow \boxed{W_{23} = -6739 \text{ J}}$$

$$W_{34} = \frac{nR(T_4 - T_3)}{\gamma - 1} = \frac{1 \times 8.314(791.69 - 1621.14)}{0.4} \Rightarrow \boxed{W_{34} = -17240.11 \text{ J}}$$

$$W_{41} = 0 \Rightarrow \text{Transformation isochore}$$

6) Chaleurs échangées :

$$\left. \begin{array}{l} Q_{12} = 0 \\ Q_{34} = 0 \end{array} \right\} \text{Transformations adiabatique}$$

$$Q_{23} = nc_p \Delta T = nc_p (T_3 - T_2) \Rightarrow Q_{23} = 1 \times (7/2) \times 8.314 \times (1621.14 - 810.57) \Rightarrow \boxed{Q_{23} = 23.586 \times 10^3 \text{ J}}$$

$$Q_{41} = nc_v \Delta T = nc_v (T_1 - T_4) \Rightarrow Q_{41} = 1 \times (5/2) \times 8.314 \times (300 - 791.69)$$

$$\boxed{Q_{41} = -10.219 \times 10^3 \text{ J}}$$

7) Le travail net est rendement :

$$W_{\text{net}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = 10612.19 + (-6739) + (-17240.11) + 0 = -13366.92 \text{ J}$$

$$\boxed{W_{\text{net}} = -13366.92 \text{ J}}$$

$$\eta = \frac{|W_{\text{net}}|}{Q_{\text{reçu}}} = \frac{|W_{\text{net}}|}{Q_{23}} = \frac{13366.92}{23.586 \times 10^3} = 0.56$$

$$\boxed{\eta = 56\%}$$

## Chapitre 5 : Troisième principe et entropie absolue

### 5.1 Énoncé du Troisième Principe

Le troisième principe de la thermodynamique (principe de *Nernst*) stipule que :  
l'entropie d'un cristal parfait, totalement ordonné, est nulle à la température du zéro absolu ( $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ ).

Ainsi :

lorsque  $T \rightarrow 0$ , l'entropie atteint une valeur minimale ;

pour un cristal parfait :

$$S(0) = 0$$

Ce principe permet de définir une origine absolue de l'entropie.

### 5.2 Entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S^0_{298K}$

L'entropie absolue molaire standard  $S^{\circ}$  est l'entropie d'une mole d'un corps pur à  $298\text{ }^{\circ}\text{K}$  sous 1 bar. Elle est donnée expérimentalement dans les tables thermodynamiques et s'exprime en  $\text{J/mol.K}$ .

Contrairement à l'enthalpie, l'entropie absolue est mesurable grâce au troisième principe.

### 5.3 Entropie absolue molaire standard à une température $T$ Kelvin ( $T\text{ }^{\circ}\text{K}$ )

L'entropie à une température  $T$  se calcule à partir de  $0\text{ }^{\circ}\text{K}$  :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' + S_{\text{résiduelle}}$$

Avec :  $C_p \rightarrow 0$  lorsque  $T \rightarrow 0$

$T$  = température finale (constante pendant le calcul).

$T'$  = température comprise entre 0 et  $T$ .

Une entropie résiduelle peut exister si le système reste désordonné à  $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ .

On peut également calculer  $S_T$  à partir de  $298\text{ }^{\circ}\text{K}$  :

$$S(T) = S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Exemple :

À pression constante, pour élever une mole de corps pur du zéro absolu (cristal parfait) jusqu'à une température  $T$  où il est gazeux, on procède successivement au chauffage du solide, à sa fusion, au chauffage du liquide, à sa vaporisation, puis au chauffage du gaz jusqu'à  $T$ .



La variation d'entropie est égale à :

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{0^\circ K}^{T_f} \frac{Cp(solide)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{Cp(liquide)}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{Cp(gaz)}{T} dT$$

Puisque :  $S_0$  (l'entropie du corps cristallisé au zéro absolu est nulle)

$$\text{Donc : } S_T = \int_{0^\circ K}^{T_f} \frac{Cp(solide)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{Cp(liquide)}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{Cp(gaz)}{T} dT$$

$S_T$  est l'entropie absolue du corps pur à la température  $T$  et à la pression de 1 atmosphère.

A tenir :

*L'entropie absolue d'un composé pur à la température  $T$  est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température  $T$ .*

### 5.4 Entropie absolue molaire standard des différents états

Pour un corps pur, l'entropie dépend de l'état physique :

Solide : entropie faible (structure ordonnée),

Liquide : entropie intermédiaire,

Gaz : entropie élevée (désordre maximal).

Ainsi :  $S_{solide} < S_{liquide} < S_{gaz}$

Lors d'un changement d'état :  $\Delta S = \frac{\Delta H_{transition}}{T}$

Avec :  $T$  correspond à la température du changement d'état physique.

Les valeurs d'entropie sont généralement données dans les tables pour les conditions standard (298 K et 1 atm) et exprimées en cal/mol.K. À toute autre température  $T$ , on peut calculer l'entropie absolue d'un corps pur si l'on connaît ses capacités calorifiques à l'état solide, liquide et gazeux, ainsi que les variations d'entropie lors des changements d'état (fusion, vaporisation, sublimation).

### 5.5 Variation d'entropie d'une réaction chimique $\Delta S_R^\circ$

Pour une réaction :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La variation d'entropie standard  $\Delta S_R^\circ$  de cette réaction est :

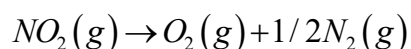
$$\Delta S_R^\circ = cS_R^\circ(C) + dS_R^\circ(D) - aS_R^\circ(A) - bS_R^\circ(B)$$

$$\Delta S_R^\circ = \sum \nu_j S_R^\circ(\text{Produits}) - \sum \nu_i S_R^\circ(\text{Réactifs})$$

Pour  $\begin{cases} \Delta S_R^0 > 0: \text{augmentation du désordre} \\ \Delta S_R^0 < 0: \text{diminution du désordre} \end{cases}$

### Exercice :

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés  $\text{NO}_2$  (g) et  $\text{CaCO}_3$  (s) selon les schémas réactionnels suivants :



Comparer ces variations d'entropie et en commenter.

On donne :  $\Delta S_{f,298}^0(\text{NO}_2, g) = -14,35 \text{ cal/mol.K}$

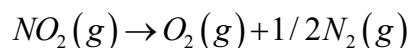
$S_{298}^0(\text{CO}_2, g) = 51,1 \text{ cal/mol.K}$

$S_{298}^0(\text{CaO}, s) = 9,5 \text{ cal/mol.K}$

$S_{298}^0(\text{CaCO}_3, s) = 22,2 \text{ cal/mol.K}$

### Corrigé :

1. Variation d'entropie standard  $\Delta S_R^0, 298$  accompagnant la réaction de dissociation de  $\text{NO}_2$  (g) à 298K.



$$\Delta S_R^0 = S_{298}^0(\text{O}_2, g) + \frac{1}{2}S_{298}^0(\text{N}_2, g) - S_{298}^0(\text{NO}_2, g)$$

$$\Delta S_R^0 = -\Delta S_{f,298}^0(\text{NO}_2, g)$$

$$\Delta S_R^0 = 14,35 \text{ cal/mol.K}$$

2. Variation d'entropie standard  $\Delta S_R^0, 298$  accompagnant la réaction de dissociation de  $\text{CaCO}_3$  (s) :



$$\Delta S_{R,298}^0 = S_{298}^0(\text{CaO}, s) + S_{298}^0(\text{CO}_2, g) - S_{298}^0(\text{CaCO}_3, s)$$

$$\Delta S_R^0 = 9,5 + 51,1 - 22,2$$

$$\Delta S_R^0 = 38,4 \text{ cal/mol.K}$$

La variation d'entropie standard accompagnant la réaction de dissociation de  $\text{CaCO}_3$  (s) est supérieure à celle accompagnant la réaction de dissociation de  $\text{NO}_2$  (g). Pour ces deux réactions les variations d'entropie sont positives car le désordre augmente avec la dissociation.

### 5.6 Variation d'entropie de réaction à la température $T$ ( $\Delta S_R(T)$ )

L'entropie change en dépend de la température :

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

Avec :  $\Delta C_p = \sum n_j C_p(\text{produits}) - \sum n_i C_p(\text{réactifs})$

Dans le cas où  $C_p$  est constant :

$$\Delta S_R(T) = \Delta S_{R,298}^\circ + \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

Exemple :

Soit la réaction suivante :  $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$

On te donne les données suivantes à 25 °C :

$$S_{298}^\circ(SO_2(g)) = 59.3 \text{ cal/mol.K}$$

$$S_{298}^\circ(O_2(g)) = 49 \text{ cal/mol.K}$$

$$S_{298}^\circ(SO_3(g)) = 61.3 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_p(SO_2(g)) = 59.3 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_p(O_2(g)) = 49 \text{ cal/mol.K}$$

$$C_p(SO_3(g)) = 61.3 \text{ cal/mol.K}$$

1. Calcul de  $\Delta S_{298}^0$  :

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum n_j S_{298}^\circ(\text{produits}) - \sum n_i S_{298}^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = 2 \times S_{298}^\circ(SO_3) - [2 \times S_{298}^\circ(SO_2) + S_{298}^\circ(O_2)]$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = 2 \times 61.3 - (2 \times 59.3 + 49)$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = -45 \text{ cal/K}$$

2. Calcul de  $\Delta S_{298}^0$  :

$$\Delta S_R(T) = \Delta S_{R,298}^\circ + \int_{298}^{773} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p = 2 \times C_p(SO_3) - [2 \times C_p(SO_2) + C_p(O_2)]$$

On calcule  $\Delta C_p$  :  $\Delta C_p = 2 \times 12.2 - [2 \times 9.5 + 7] = -1.6 \text{ cal/K}$

$$\Delta C_p = -1.6 \text{ cal/K}$$

Ensuite, on intègre  $\Delta C_p/T$  de 298 K à 773 K :

$$\int_{298}^{773} \frac{-1.6}{T} dT = -1.6 \ln\left(\frac{773}{298}\right) = -1.525 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_R(773) = \Delta S_{R,298}^\circ + \int_{298}^{773} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -45 - 1.525 = -46.525 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_R(773) = -46.525 \text{ cal/K}$$

### Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres–Critères d'évolution d'un système

#### 6.1 Introduction

Dans la continuité de l'étude des principes fondamentaux de la thermodynamique, ce chapitre introduit les fonctions d'état d'énergie libre et d'enthalpie libre, qui jouent un rôle central dans la prévision du sens d'évolution des systèmes. Elles permettent d'établir des critères d'équilibre et de spontanéité des transformations, en particulier pour les réactions chimiques. L'analyse des équilibres chimiques, des constantes d'équilibre et de leur dépendance à la température conduit ainsi à une compréhension quantitative des systèmes en transformation et de leurs états d'équilibre.

#### 6.2 Énergie et enthalpie libre

En thermodynamique, il ne suffit pas de connaître les échanges d'énergie pour prévoir l'évolution d'un système : il est également nécessaire de disposer de fonctions d'état permettant de déterminer le sens spontané d'une transformation et les conditions d'équilibre. Parmi ces fonctions, l'énergie libre de Helmholtz et l'enthalpie libre de Gibbs jouent un rôle fondamental.

##### 6.2.1 Énergie libre de Helmholtz

L'énergie libre de Helmholtz, notée  $F$ , est définie par :

$$F = U - TS$$

$U$  est l'énergie interne,  $T$  la température absolue et  $S$  l'entropie.

Cette fonction représente l'énergie disponible pour effectuer un travail utile dans un système à température constante.

Dans le cas d'une transformation à température et volume constants, on montre que :

$$\Delta F \leq 0$$

Si  $\Delta F < 0$  : la transformation est spontanée

Si  $\Delta F = 0$  : le système est à l'équilibre

Ainsi, l'état d'équilibre correspond à un minimum de l'énergie libre  $F$ .

A tenir :

À température et volume constants, la condition  $\Delta F \leq 0$  caractérise les transformations spontanées. Une variation  $\Delta F > 0$  reste possible, mais elle correspond à une transformation non spontanée nécessitant une intervention extérieure.

##### 6.2.2 Enthalpie libre de Gibbs

L'enthalpie libre de Gibbs, notée  $G$ , est définie par :

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

$$G = H - TS$$

$$\text{pour } \begin{cases} T = \text{cte} \\ P = \text{cte} \end{cases} \Rightarrow dG = dH - d(TS) = dH - TdS$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

Où  $H$  est l'enthalpie du système.

Cette fonction est particulièrement importante car la majorité des transformations physiques et chimiques se déroulent à température et pression constantes.

Dans ces conditions, le critère d'évolution devient :  $\Delta G \leq 0$

Si  $\Delta G < 0$  : transformation spontanée (irréversible)

Si  $\Delta G > 0$  : transformation non spontanée (réversible), transformation impossible

Si  $\Delta G = 0$  : équilibre thermodynamique (réversible)

L'enthalpie libre permet donc de prédire si une réaction chimique peut se produire spontanément.

A tenir :

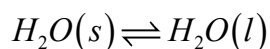
Lors d'une transformation spontanée effectuée à pression et température constantes, l'enthalpie libre d'un système décroît. L'équilibre est atteint lorsque cette grandeur atteint sa valeur minimale.

**Tableau 6.1** Critères d'évolution d'un système ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ).

| $\Delta H$ (enthalpie) | $\Delta S$ (entropie) | $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ | Évolution du système          |
|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| $\Delta H < 0$         | $\Delta S > 0$        | $\Delta G < 0$ pour tout $T$      | Toujours spontanée            |
| $\Delta H < 0$         | $\Delta S < 0$        | $\Delta G < 0$ si $T$ faible      | Spontanée à basse température |
| $\Delta H > 0$         | $\Delta S > 0$        | $\Delta G < 0$ si $T$ élevée      | Spontanée à haute température |
| $\Delta H > 0$         | $\Delta S < 0$        | $\Delta G > 0$ pour tout $T$      | Jamais spontanée              |

Exemple :

Fusion d'une mole de  $H_2O$  solide (glace) en eau liquide



Données :

Température de fusion normale :  $T_{fus} = 273K (0^\circ C)$ , Enthalpie molaire de fusion :  $\Delta H_f^\circ = 6.01 kJ / mol$ ,

Entropie molaire de fusion :  $\Delta S_f^\circ = \frac{\Delta H_f^\circ}{T_{fus}} = \frac{6.01}{273} = 0.022 kJ / K.mol = 22 J / K.mol$

On demande de calculer  $\Delta G$  à trois températures différentes :  $263 K (-10^\circ C)$ ,  $273 K (0^\circ C)$  et  $283 K (10^\circ C)$ .

La relation utilisée est :  $\boxed{\Delta G^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ}$

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

- 1) A  $T=263K$  :  $\Delta G^\circ = 6.01 - 263 \times 0.022 = 0.224 \text{ kJ/mol} = 224 \text{ J/mol}$   
 $\Delta G^\circ > 0$  La fusion n'est pas spontanée (l'eau reste solide à  $-10^\circ\text{C}$ ).
- 2) A  $T=273K$  :  $\Delta G^\circ = 6.01 - 273 \times 0.022 = 0.004 \text{ kJ/mol} \approx 0 \text{ J/mol}$   
 $\Delta G^\circ = 0$  Équilibre entre glace et eau liquide (fusion réversible).
- 3) A  $T=283K$  :  $\Delta G^\circ = 6.01 - 283 \times 0.022 = -0.216 \text{ kJ/mol} \approx -216 \text{ J/mol}$   
 $\Delta G^\circ < 0$  La fusion est spontanée (la glace fond à  $10^\circ\text{C}$ ).

### 6.2.3 Enthalpie libre standard de réaction $\Delta G_R^\circ$

La grandeur centrale pour prévoir le sens d'une réaction chimique dans des conditions standard est l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta G_R^\circ$ . Elle représente la variation d'enthalpie libre associée à l'avancement unitaire d'une réaction, tous les constituants étant dans leur état standard à la température  $T$ . Peut être calculée à partir des deux expressions :

#### a) Expression à partir des variations standard d'enthalpie et d'entropie

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ$$

Cette relation fondamentale relie la contribution énergétique ( $\Delta H_R^\circ$ ) et la contribution organisationnelle/dispersive ( $-T \Delta S_R^\circ$ ).

#### b) Expression à partir des enthalpies libres standard de formation

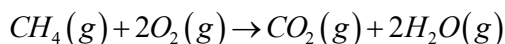
$$\Delta G_R^\circ = \sum \nu_j \Delta G_f^\circ (\text{Produits}) - \sum \nu_i \Delta G_f^\circ (\text{Réactifs})$$

Où  $\nu_{ij}$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques (positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs).

Remarque : Pour la plupart des composés, les valeurs de  $\Delta G_f^\circ$  à  $298 \text{ K}$  sont directement tabulées dans les ouvrages de thermodynamique. Pour un corps pur simple dans son état standard de référence (ex. :  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{graphite})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ , on a  $\Delta G_f^\circ = 0$  à toute température.

#### Exercice :

On considère la réaction de combustion complète du méthane :



On donne, à  $T=298\text{K}$  et sous 1 bar, les grandeurs standard suivantes (tirées de tables thermodynamiques) :

| Espèce                         | $\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$ | $S^\circ (\text{J/mol} \cdot \text{K})$ | $\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$ |
|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{CH}_4(\text{g})$        | -74,8                              | 186,3                                   | -50,7                              |
| $\text{O}_2(\text{g})$         | 0                                  | 205,2                                   | 0                                  |
| $\text{CO}_2(\text{g})$        | -393,5                             | 213,8                                   | -394,4                             |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -241,8                             | 188,8                                   | -228,6                             |

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

- Calcul de  $\Delta G_R^0$  par enthalpie libre de formation
- Calcul de  $\Delta G_R^0$  par enthalpie et entropie
- La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard à 298 K ? Justifiez.

### Corrigé :

a)  $\Delta G_R^\circ = [1\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [1\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$   
 $\Delta G_R^\circ = -394,4 + 2(-228,6) - [-50,7 + 0] = (-394,4 - 457,2) + 50,7 = -800,9 \text{ kJ / mol.}$

b)

$$\Delta H_R^\circ = [-393,5 + 2(-241,8)] - [-74,8 + 0] = (-393,5 - 483,6) + 74,8 = -802,3 \text{ kJ / mol.}$$

$$\Delta S_R^\circ = [213,8 + 2(188,8)] - [186,3 + 2(205,2)] = (213,8 + 377,6) - (186,3 + 410,4) = 591,4 - 596,7 = -5,3 \text{ J / mol} \cdot \text{K.}$$

$$\Delta G_R^\circ = -802,3 - 298 \times (-5,3 \times 10^{-3}) = -802,3 + 1,58 = -800,72 \text{ kJ / mol (très proche de } -800,9, \text{ écart dû aux arrondis).}$$

→ Cohérence des deux méthodes.

c)  $\Delta G_R^0 < 0$  : donc réaction spontanée dans les conditions standard à 298 K.

### Exercice :

On considère la réaction :  $\text{CuBr}_2(s) \rightarrow \text{CuBr}(s) + 1/2 \text{Br}_2(g)$

- Dans quel sens cette réaction se produit-elle à 298K et sous une pression de 1atm ?
- A quelle température ces trois composés coexistent à la pression atmosphérique ?

On suppose que les valeurs  $\Delta h_{f,298}^0$  , et  $S_{298}^0$  ne varient pas avec la température.

On donne :

|                                             | $\Delta h_{f,298}^0 \text{ (kcal/mol)}$ | $S_{298}^0 \text{ (cal/mol)}$ |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{CuBr}_2(s)$                          | -33.2                                   | 30.1                          |
| $\text{CuBr}(s)$                            | -25.1                                   | 21.9                          |
| $\text{Br}_2(l) \rightarrow \text{Br}_2(g)$ | 7.34                                    | 58.46                         |

### Corrigé :

- Pour connaître le sens de la réaction à la température 298K et à la pression d'une atmosphère il faut calculer  $\Delta G_{298}^\circ$ :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CuBr}(s)) + 1/2 \Delta H_f^\circ(\text{Br}_2(g)) - \Delta H_f^\circ(\text{CuBr}_2(s))$$

$$\Delta H_R^\circ = -25.1 + 3.67 + 33.2 = 11.77 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_R^\circ = S_{298}^\circ(\text{CuBr}(s)) + 1/2 S_{298}^\circ(\text{Br}_2(g)) - S_{298}^\circ(\text{CuBr}_2(s))$$

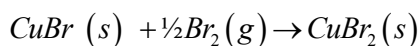
$$\Delta S_R^\circ = 21.9 + 29.32 - 30.1 = 21.12 \text{ cal}$$

$$\Delta G_R^\circ = 11800 - 298 \times 21.12 = 5500 \text{ cal} = 5.47 \text{ kcal} > 0$$

La réaction de formation CuBr(s) est impossible.

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

Donc la réaction se déplace dans le sens de formation de  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  :



2) Les trois composés coexistent à l'équilibre lorsque :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = 0$$

Comme l'enthalpie  $\Delta H_{R,298}^\circ$  et l'entropie  $\Delta S_{R,298}^\circ$  ne varient pas avec la température nous avons :

$$T = \Delta H_R^\circ / \Delta S_R^\circ$$

$$T = 11800 / 21.1 = 557.3\text{K} = 284.3^\circ\text{C}$$

### 6.3 Les équilibres chimiques

On distingue l'équilibre mécanique (pas de variation de pression), l'équilibre thermique (pas de variation de température), l'équilibre de phases (pas de transformation d'une phase à une autre) et l'équilibre chimique (pas de modification de la composition chimique). Pour un système adiabatique, l'équilibre chimique est atteint lorsque l'entropie est maximale (second principe). À température et pression constantes, l'équilibre correspond à un minimum de l'enthalpie libre de Gibbs, ce qui relie la constante d'équilibre à l'enthalpie libre standard de réaction et introduit le potentiel chimique.

L'équilibre chimique correspond à l'état d'un système réactionnel où les réactions directes et inverses se produisent à la même vitesse. À cet instant, les concentrations des réactifs et des produits deviennent constantes au cours du temps,

#### 6.3.1 Lois d'action de masse et les constantes d'équilibre

##### a) Expression des constantes d'équilibre en pression

Pour une réaction générique en phase gazeuse :  $aA(\text{g}) + bB(\text{g}) \rightleftharpoons xX(\text{g}) + yY(\text{g})$

La variation d'enthalpie libre du système, lorsque les pressions partielles évoluent, s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b}$$

Où  $\Delta G_R^\circ$  est l'enthalpie libre standard de réaction à la température  $T$  (sous 1 atm), calculée à partir des enthalpies libres de formation :

$$\Delta G_R^\circ = x\Delta G_f^\circ(X) + y\Delta G_f^\circ(Y) - a\Delta G_f^\circ(A) - b\Delta G_f^\circ(B)$$

À l'équilibre,  $\Delta G=0$ , d'où :  $\ln \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} = -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$

Le membre de droite ne dépend que de la température. On définit alors la *constante d'équilibre en pression* :

$$K_p(T) = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \quad \text{avec} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$$

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

Ainsi,  $K_p$  est une fonction uniquement de la température (indépendante des pressions initiales).

### B) Expression des constantes d'équilibre en concentration

Pour un gaz parfait, la pression partielle est reliée à la concentration molaire  $[A] = n_A/V$  par :

$$P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

$$\text{En reportant dans l'expression de } K_p : K_p = \frac{([X]RT)^x \cdot ([Y]RT)^y}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{(x+y)-(a+b)}$$

On pose  $\Delta n = (x+y) - (a+b)$  (variation du nombre de moles gazeuses). La constante d'équilibre en

concentration est alors :

$$K_c = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} \quad \text{et} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

### C) Loi d'action de masse pour les solutions (constante $K_c$ )

Considérons une réaction en solution :  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

À l'équilibre, les concentrations molaires vérifient :

$$K_c = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \quad (\text{loi d'action de masse (Guldberg \& Waage, 1864)}).$$

$K_c$  est la constante d'équilibre relative aux concentrations. Elle est également indépendante des concentrations initiales, mais peut dépendre de la température (via les coefficients d'activité en solutions réelles).

#### d) Généralisation aux systèmes hétérogènes : activités

Pour un système quelconque (gaz, liquide, solide, solution), la loi d'action de masse s'exprime élégamment

à l'aide des activités  $a_i$  :

$$K = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}$$

-Pour un gaz parfait :  $a_i = P_i$  (en atmosphères)  $\rightarrow$  on retrouve  $K_p$ .

-Pour un soluté dilué :  $a_i = [C_i]/C^\circ$  (souvent  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $\rightarrow$  on retrouve  $K_c$ .

-Pour un solvant pur ou un solide pur :  $a_i = 1$  (ils n'apparaissent pas dans l'expression de  $K$ ).

Cette formulation unifiée permet de traiter aussi bien les équilibres homogènes qu'hétérogènes.

### 6.3.2 Relation de Guldberg et Waage pour des équilibres homogènes

Pour un système homogène en concentration  $K_C$  et en pression  $K_P$ , la relation entre  $K_P$  et  $K_C$  est :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

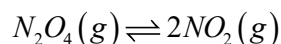
avec :  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$

Remarque : Si  $\Delta n = 0$  alors  $K_P = K_C$

A tenir :

La relation de Guldberg et Waage exprime que, à l'équilibre, le rapport des concentrations des produits sur celles des réactifs, pondéré par les coefficients stœchiométriques, est constant et égal à la constante d'équilibre  $K$ .

Exercice : Considérons la réaction gazeuse suivante à la température  $T = 500\text{ K}$  :



À l'équilibre, on mesure les concentrations suivantes :

$$[N_2O_4] = 0,20 \text{ mol / L}$$

$$[NO_2] = 0,40 \text{ mol / L}$$

Calculer la constante d'équilibre en concentration  $K_c$ .

Calculer la constante d'équilibre en pression  $K_p$ .

Donnée :  $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$

Corrigé :

$$\text{Calcul de } K_c : K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.4)^2}{0.2} = 0.8$$

Calcul de  $K_p$  :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 0.8$$

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = 0.8 \times (0.082 \times 500)$$

$$K_p = 32.8$$

$K_c < 1 \rightarrow$  équilibre plutôt du côté des réactifs.

$K_p > 1 \rightarrow$  effet de la pression (augmentation du nombre de moles gazeuses).

### 6.3.3 Influence de la température sur les constantes d'équilibre : relation de VANT'HOFF

La constante d'équilibre  $K$  d'une réaction chimique dépend de la température. Cette dépendance est essentielle pour piloter le rendement d'une synthèse, car en modifiant la température on peut favoriser la formation des produits ou au contraire la déplacer vers les réactifs. La relation qui quantifie cet effet est la loi de *van't Hoff*.

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

À partir de la relation fondamentale entre l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre :

$$\Delta G_R^\circ(T) = -RT \ln K(T)$$

On peut écrire :  $\ln K = -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$

En dérivant par rapport à la température, et en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz :  $\frac{d(\Delta G_R^\circ / T)}{dT} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{T^2}$

On obtient la loi de Van't Hoff sous sa forme différentielle :  $\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}}$

Où :

$K$  : constante d'équilibre (sans unité, souvent  $K_p$  ou  $K_c$ ),

$\Delta H_R^\circ$  : enthalpie standard de réaction ( $J \cdot mol^{-1}$  ou  $kJ \cdot mol^{-1}$ ),

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),

$T$  : température (K).

Le facteur  $RT^2$  étant toujours positif, le signe de  $d \ln K / dT$  est celui de  $\Delta H_R^\circ$ .

-Pour une réaction exothermique ( $\Delta H_R^\circ < 0$ ) :

$$\frac{d \ln K}{dT} < 0 \Rightarrow K \text{ diminue quand la température augmente.}$$

Une élévation de température défavorise la réaction directe (déplacement vers les réactifs), tandis qu'un abaissement de température favorise la formation des produits.

-Pour une réaction endothermique ( $\Delta H_R^\circ > 0$ ) :

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0 \Rightarrow K \text{ augmente avec la température.}$$

Une élévation de température favorise la réaction directe (déplacement vers les produits).

Ce comportement est conforme au *principe de Le Chatelier* : un système à l'équilibre s'oppose à toute variation de température en se déplaçant dans le sens qui absorbe la chaleur (sens endothermique).

### Forme intégrée – Isobare de van't Hoff

Pour estimer la constante d'équilibre à une température  $T_2$  connaissant sa valeur à une température  $T_1$ , on

intègre l'équation  $\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}}$  en supposant  $\Delta H_R^\circ$  constant sur l'intervalle de température considéré

(approximation valable pour des intervalles modérés) :

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = -\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

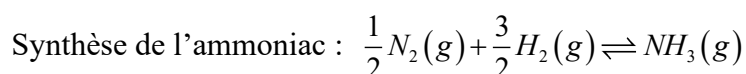
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cette relation est parfois appelée *isobare de van't Hoff* (car elle utilise l'enthalpie à pression constante).

Une expression analogue existe pour  $K_c$  en remplaçant  $\Delta H_R^\circ$  par  $\Delta U_R^\circ$  (isochore de van't Hoff).

**Remarque :** Si l'intervalle de température est grand, il faut tenir compte de la variation de  $\Delta H_R^\circ$  avec  $T$  en intégrant la loi de Kirchhoff.

Exemple :



À 400 K, on mesure  $K_{400}=6,8$ . L'enthalpie standard de formation de  $NH_3(g)$  à 298 K vaut  $\Delta H_f^\circ = -46,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En supposant cette valeur constante, estimons  $K_{500}$ . Pour la réaction telle qu'écrite,  $\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(NH_3) = -46,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Appliquons  $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  :

$$\ln \frac{K_{500}}{6,8} = \frac{-46100}{8,314} \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{500} \right)$$

$$\frac{-46100}{8,314} \times 0,0005 \approx -2,77$$

$$\ln K_{500} = \ln 6,8 - 2,77 = -0,85$$

$$K_{500} \approx 0,43$$

La constante d'équilibre a fortement diminué, comme attendu pour une réaction exothermique. Ainsi, pour améliorer le rendement en ammoniac, il faut travailler à *basse température* (mais avec un compromis cinétique).

### 6.3.4 Lois de déplacement de l'équilibre

Une fois l'équilibre chimique établi, il est possible de le perturber en modifiant l'une des variables intensives du système (température, pression, concentrations). Le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre. On parle de *déplacement de l'équilibre* lorsque le nouveau système est constitué des mêmes espèces chimiques dans les mêmes phases (seules les quantités de matière changent). Dans le cas contraire (apparition ou disparition d'une phase ou d'un constituant), on parle de *rupture d'équilibre*. Nous supposons ici qu'il n'y a que des déplacements.

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

**Principe de Le Chatelier (loi de modération) :** lorsqu'un système à l'équilibre est soumis à une modification d'une variable intensive (température, pression, concentration), il évolue spontanément dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

Ce principe qualitatif permet de prévoir le sens du déplacement sans calcul. Il découle de l'expression de l'affinité chimique  $A$  :

$$A(T, P, \xi) = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q_r(P, \xi)}$$

où  $Q_r$  est le quotient de réaction. À l'équilibre,  $A=0$  et  $Q_r=K^\circ$ . Une perturbation modifie  $Q_r$  ou  $K^\circ$  et crée une force motrice qui ramène le système vers un nouvel équilibre.

**Influence de la pression (ou du volume) :** uniquement pour les réactions avec gaz.

↑ Pression → équilibre déplacé vers le ↓ nombre total de moles de gaz,

(le système cherche à diminuer la pression en réduisant le volume).

↓ Pression → équilibre déplacé vers le ↑ nombre total de moles de gaz,

Si  $\Delta n(\text{gaz}) = 0 \rightarrow$  la pression n'a pas d'effet.

Exemple :  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  (4gaz → 2gaz)

↑ P → favorise  $NH_3$  (sens direct)

**Influence de la composition (ajout/retrait d'un constituant) :**

Ajout d'un réactif → déplacement → produits (sens direct)

Ajout d'un produit → déplacement → réactifs (sens inverse)

Retrait d'un produit → déplacement → produits

**Gaz inerte :**

À volume constant → pas de déplacement (pressions partielles inchangées)

À pression totale constante → équivaut à une ↓ pression → déplacement vers le + grand nombre de moles gazeuses.

### 6.3.5 Aspect complémentaire de l'étude des équilibres

#### 6.3.5.1 Coefficient de dissociation ou degré de dissociation $\alpha$ :

Le degré de dissociation, noté  $\alpha$ , est une grandeur sans dimension qui quantifie l'avancement d'une réaction de dissociation. Il est défini comme la proportion de la quantité initiale d'un réactif (généralement le produit qui se dissocie) qui a effectivement réagi.

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissocié}}}{n_{\text{initial}}}$$

$n_{\text{dissocié}}$  : nombre de moles du réactif (ou du produit) qui ont été dissociées.

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

$n_{\text{initial}}$  : nombre de moles initial de ce même réactif (ou du produit avant dissociation).

On a toujours  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Exprimé en pourcentage,  $\alpha=1$  (100 %) correspond à une dissociation totale ;  $\alpha=0$  signifie aucune dissociation.

### Utilisation dans les calculs d'équilibre :

Pour une réaction de dissociation du type :  $A \rightleftharpoons \nu B$ , (souvent  $\nu$  est un entier, par exemple 1, 2, ...).

Si l'on part initialement de  $n_0$  moles de  $A$  (et 0 mole de  $B$ ), à l'équilibre :

Quantité de  $A$  restant :  $n_0(1-\alpha)$

Quantité de  $B$  formée :  $n_0\nu\alpha$

La quantité totale de matière gazeuse (si tous sont gaz) devient :

$$n_{\text{tot}} = n_0(1-\alpha) + n_0\nu\alpha = n_0[1 + (\nu-1)\alpha]$$

Ces expressions permettent de relier  $\alpha$  à la constante d'équilibre  $K_p$  ou  $K_c$ , en fonction de la pression totale ou du volume.

### Exemple :

Soit la dissociation du pentachlorure de phosphore :  $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$

Initialement :  $n_0$  de  $\text{PCl}_5$ , 0 de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{Cl}_2$ . À l'équilibre :

$$n_{\text{PCl}_5} = n_0(1-\alpha), n_{\text{PCl}_3} = n_0\alpha, n_{\text{Cl}_2} = n_0\alpha, n_{\text{tot}} = n_0(1+\alpha)$$

Les pressions partielles (si pression totale  $P$ ) :  $P_{\text{PCl}_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$ ,  $P_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{1+\alpha}P$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}P$

La constante d'équilibre  $K_p$  s'exprime alors par : 
$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P$$

On peut ainsi calculer  $\alpha$  à partir de  $K_p$  et de  $P$ , ou inversement.

**Remarque :** Le degré de dissociation dépend des conditions expérimentales : température, pression (pour les gaz), concentration initiale. Par exemple, pour une réaction en phase gazeuse, une augmentation de pression (à  $T$  constante) diminue généralement  $\alpha$  si la dissociation augmente le nombre de moles gazeuses, conformément au principe de Le Chatelier.

### 6.3.5.2 Degré d'avancement d'une réaction chimique $\xi$

L'avancement d'une réaction, noté  $\xi$  (ksi), est une variable d'état qui mesure le déroulement d'une réaction chimique. Contrairement au degré de dissociation  $\alpha$  (sans dimension), l'avancement s'exprime en moles et est valable pour tous les constituants, réactifs comme produits.

Pour une réaction écrite sous la forme :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

Où  $\nu_i$  sont les nombres stœchiométriques algébriques (négatifs pour les réactifs, positifs pour les produits), la variation de la quantité de matière de chaque espèce  $i$  entre l'instant initial et un instant  $t$  est proportionnelle à  $\xi$  :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

Ainsi, la valeur commune de  $\xi$  peut être calculée à partir de n'importe quelle espèce  $B$  :

$$\xi = \frac{n(B) - n_0(B)}{\nu(B)}$$

Exemple :

Synthèse de l'ammoniac :  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

Avec les nombres stœchiométriques :  $\nu(N_2)=-1$ ,  $\nu(H_2)=-3$ ,  $\nu(NH_3)=+2$ .

Si initialement on a  $n_0(N_2)=1$  mol,  $n_0(H_2)=3$  mol,  $n_0(NH_3)=0$ , à un instant  $t$  où  $\xi=0,5$  mol :

$$n(N_2) = 1 + (-1) \times 0,5 = 0,5 \text{ mol}$$

$$n(H_2) = 3 + (-3) \times 0,5 = 1,5 \text{ mol}$$

$$n(NH_3) = 0 + 2 \times 0,5 = 1,0 \text{ mol}$$

### Avancement maximal et réactif limitant :

La réaction s'arrête quand l'un des réactifs (le limitant) est totalement consommé. L'avancement

maximal  $\xi_{\max}$  est alors obtenu pour ce réactif  $L$  :  $\xi_{\max} = -\frac{n_0(L)}{\nu(L)}$ , ( $\nu(L) < 0$ )

Exemple : si on part de 1 mol  $N_2$  et 1 mol  $H_2$  (au lieu de 3),  $H_2$  est limitant :

$$\xi_{\max} = -1/(-3) = 1/3 \text{ mol.}$$

Avancement à l'équilibre : Pour une réaction réversible, l'avancement n'atteint pas  $\xi_{\max}$  mais une valeur  $\xi_{eq}$  correspondant à l'équilibre chimique ( $Q_r = K$ ). On a alors :  $0 < \xi_{eq} < \xi_{\max}$

On utilise souvent un tableau récapitulatif :

| Espèce         | $N_2$              | $H_2$                | $NH_3$        |
|----------------|--------------------|----------------------|---------------|
| Initial        | $n_0$              | $3n_0$               | 0             |
| En cours       | $n_0 - \xi$        | $3n_0 - 3\xi$        | $2\xi$        |
| Fin (si total) | $n_0 - \xi_{\max}$ | $3n_0 - 3\xi_{\max}$ | $2\xi_{\max}$ |

Tableau d'avancement (générique) :

**Tableau 6.2** Tableau générique d'avancement de réaction.

| Espèce $A_i$      | $A_1$                | $A_2$                | ... | $A_j$                |
|-------------------|----------------------|----------------------|-----|----------------------|
| Initial (mol)     | $n_1(0)$             | $n_2(0)$             | ... | $n_j(0)$             |
| Instant $t$ (mol) | $n_1(0) + \nu_1 \xi$ | $n_2(0) + \nu_2 \xi$ | ... | $n_j(0) + \nu_j \xi$ |

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

**Remarque :** L'avancement est une variable extensive (en moles), additive, contrairement au degré de dissociation  $\alpha$  qui est intensif. Les deux notions sont liées : pour une dissociation du type  $A \rightleftharpoons \nu B$ , avec  $n_0$  initial de  $A$ , on a  $\xi = \alpha n_0$ .

### 6.3.5.3 Le rendement d'une réaction chimique $\rho$

Le rendement, noté  $\eta$  ou  $\rho$ , quantifie l'efficacité d'une synthèse en comparant la quantité de produit réellement obtenue à celle que l'on obtiendrait si la réaction était totale (avancement maximal).

$$\eta = \frac{\text{quantité réelle de produit}}{\text{quantité théorique de produit}} \times 100$$

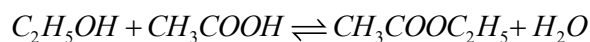
Les quantités peuvent être exprimées en masse (g), en quantité de matière (mol) ou en volume (pour les gaz).

Si l'on note  $\xi_{eq}$  l'avancement à l'équilibre et  $\xi_{max}$  l'avancement maximal (réactif limitant totalement consommé), le rendement s'écrit également :

$$\eta = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}}$$

C'est donc le taux d'avancement de la réaction.

Exemple :



Mélange initial stœchiométrique : 0,1 mol d'alcool + 0,1 mol d'acide.

Si la réaction était totale  $\rightarrow$  0,1 mol d'ester.

À l'équilibre, on obtient 0,067 mol d'ester.

Le rendement est :  $\eta = \frac{0.067}{0.1} = 0.67$  (67%)

**Remarque :** Un rendement inférieur à 100 % ne signifie pas forcément une erreur expérimentale ; il traduit souvent un équilibre chimique défavorable (réaction limitée).

### 6.3.5.4 Variance d'un système en équilibre et règles des phases

La variance (notée  $v$  ou  $\nu$ ) d'un système thermodynamique à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il est nécessaire (et suffisant) de fixer arbitrairement pour décrire parfaitement l'état du système, sans rompre l'équilibre.

En d'autres termes, c'est le nombre de degrés de liberté du système vis-à-vis des variables intensives (température, pression, compositions).

Exemple : Pour un corps pur monophasé, on peut choisir librement  $T$  et  $P \rightarrow$  variance  $\nu=2$ .

Pour un équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, si l'on fixe  $T$ ,  $P$  est imposée (ou inversement)  $\rightarrow$  variance  $\nu=1$ .

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

### Règle des phases de Gibbs (forme générale) :

La règle des phases s'écrit :  $v = c - r - k + n - \varphi$

Avec :

$v$  : variance (degrés de liberté intensifs)

$c$  : nombre d'espèces chimiques (constituants) présentes

$r$  : nombre de réactions chimiques indépendantes entre ces espèces

$k$  : nombre de contraintes expérimentales imposées (ex. :  $P$  ou  $T$  fixée, égalité de pressions partielles)

$n$  : nombre de facteurs d'équilibre (variables intensives générales). Dans la plupart des cas,  $n=2$  (température et pression). Si la pression n'est pas un facteur (ex. : phases condensées seules),  $n=1$ .

$\varphi$  : nombre de phases en équilibre

En l'absence de réaction chimique ( $r=0$ ), sans contrainte extérieure ( $k=0$ ), et avec  $n=2$  (influence de  $T$  et  $P$ ), la règle se réduit à la forme classique :  $v = c + 2 - \varphi$

On peut aussi calculer la variance par :  $v = F - R$

$F$  : nombre de facteurs d'équilibre (ex. :  $T$ ,  $P$ , pressions partielles, fractions molaires...)

$R$  : nombre de relations indépendantes reliant ces facteurs (loi d'action de masse, égalité des pressions partielles, contraintes stœchiométriques...)

Cette approche est particulièrement utile pour des systèmes avec réactions ou contraintes spécifiques.

### Exemple 1: dissociation du carbonate de calcium



Espèces : 3, mais 1 réaction indépendante  $\rightarrow c=2$  ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$  sont en phases solides distinctes, mais leur composition est fixe ; le système peut être décrit avec  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  par exemple).

Facteurs :  $T$ ,  $P_{\text{totale}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ .

Relations :  $K(T) = P_{\text{CO}_2}/P^0$  et  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{totale}}$  (le gaz est pur).

Nombre de phases  $\varphi=3$  (2 solides + 1 gaz).

Avec la règle :  $v = c + 2 - \varphi = 2 + 2 - 3 = 1$ .

Le système est *monovariant* : imposer  $T$  fixe  $P_{\text{CO}_2}$  (et réciproquement).

### Exemple 2: dissociation du sulfhydrate d'ammonium

Cas général (mélange quelconque de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{S}$ ) :



## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

Facteurs :  $T, P_{\text{totale}}, P_{\text{NH}_3}, P_{\text{H}_2\text{S}} \rightarrow F=4$ .

Relations :  $K(T) = \frac{P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}}}{(P^0)^2}$ , et  $P_{\text{totale}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{S}} \rightarrow R=2$ .

Donc  $\nu = 4 - 2 = 2$  (système *bivariant*).

Si le solide  $\text{NH}_4\text{SH}$  est seul initialement (pas d'autre source de gaz), alors à l'équilibre  $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{totale}}/2$  : une contrainte supplémentaire apparaît  $\rightarrow R=3 \rightarrow \nu = 4 - 3 = 1$  (système *monovariant*).

Ce deuxième cas illustre comment l'histoire du système (conditions initiales) peut réduire la variance par l'ajout d'une relation entre les facteurs intensifs.

### A tenir :

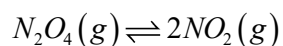
Une variance élevée signifie que l'on peut modifier plusieurs paramètres (température, pression, composition) sans détruire l'équilibre.

La variance permet de prévoir la possibilité de déplacer un équilibre chimique dans un sens souhaité (principe de Le Chatelier).

Dans les diagrammes de phases, la variance correspond au nombre de directions dans lesquelles on peut se déplacer tout en restant dans le même domaine de stabilité.

### Exercice :

On introduit 1,15 g du composé  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'état solide dans un récipient initialement vide, de capacité d'un litre et de température  $25^\circ\text{C}$ .  $\text{N}_2\text{O}_4$  se vaporise totalement et se dissocie en partie selon la réaction :



Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale se fixe à 0,4 atm. Calculer :

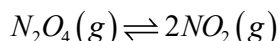
1. Le degré de dissociation  $\alpha$  et en déduire le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre.
2. La constante  $K_p$  de l'équilibre avec les pressions exprimées en atmosphère.
3. L'enthalpie libre molaire standard de formation de  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  à  $25^\circ\text{C}$ , sachant que :  $\Delta G_{f,298}^0(\text{NO}_2(g)) = 52,3 \text{ kJ/mol}$

Les gaz seront considérés comme parfaits. On donne :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système

### Corrigé :

1. Degré de dissociation  $\alpha$ :



|                      |                 |                                                 |
|----------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| Etat initial à $t=0$ | $n_0$           | 0                                               |
| A l'équilibre        | $n_0(1-\alpha)$ | $2 n_0\alpha \quad \sum n_i = n_0 (1 + \alpha)$ |

$n=m/M$ , avec  $m$  la masse de chaque constituant et  $M$  la masse molaire de chaque constituant.

$$\sum n_i = n_0(1+\alpha) = \frac{PV}{RT} \quad d'où \quad (1+\alpha) = \frac{PV}{RTn_0} \Rightarrow \alpha = \frac{PV}{RTn_0} - 1$$

avec  $R=0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$  et  $n_0=1,15/92=1,25 \cdot 10^{-2}$  moles,  $T=298K$ ,  $V=1$  litre et  $P_T=0,4 \text{ atm}$ .

$$\alpha = \frac{0,4 \times 1}{0,082 \times 298 \times 1,25 \times 10^{-2}} - 1 = 0,31$$

Le nombre de mole de  $N_2O_4(g)$  à l'équilibre est :  $n(N_2O_4, g) = n_0(1-\alpha)$

$$n(N_2O_4, g) = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Le nombre de mole de  $NO_2(g)$  à l'équilibre est :  $n(NO_2, g) = 2 n_0\alpha$

$$n(NO_2, g) = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$K_\chi = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4} \cdot n_t} = 0,42; \quad K_p = K_\chi (P_t)^{\Delta v} \quad \text{avec } \Delta v = 1 \text{ et } P_t = 0,4 \text{ atm}$$

$$K_p = 0,168 \text{ atm.}$$

$$\text{Avec l'expression : } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_t,$$

$$\text{On obtient le même résultat : } K_p = 0,168 \text{ atm.}$$

3. On calcul  $\Delta G^\circ_{298}$  de l'équilibre :  $\Delta G_T = \Delta G^\circ_{298} + RT \ln K_p = 0$

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ_{298} / RT$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 4417,34 J$$

Pour calculer l'enthalpie libre molaire standard de formation de  $N_2O_4(g)$ , on applique l'expression :

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum n_i \Delta G^\circ_{f,298}(\text{produits}) - \sum n_j \Delta G^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 2\Delta G^\circ_{f,298}(NO_2, g) - \Delta G^\circ_{f,298}(N_2O_4, g)$$

$$\Delta G^\circ_{f,298}(N_2O_4, g) = 2\Delta G^\circ_{f,298}(NO_2, g) - \Delta G^\circ_{298}$$

$$\Delta G^\circ_{f,298}(N_2O_4, g) = (2 \times 52,3) - 4,417 = 100,18 \text{ kJ} / \text{mol}$$

### Exercice :

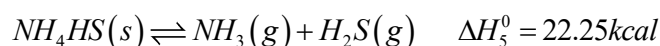
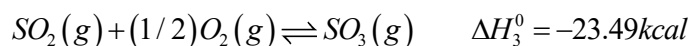
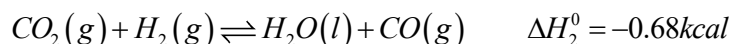
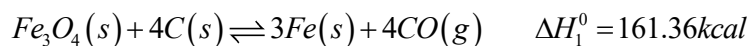
Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression.

Prévoir, sur les équilibres suivants :

a) L'effet d'une élévation de température.

b) L'effet d'une élévation de pression.

## Chapitre 6 : Énergie et enthalpie libres-Critères d'évolution d'un système



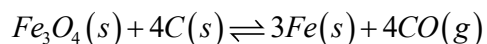
### Corrigé :

*Lois qualitatives des équilibres :*

a) Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens où la réaction est endothermique.

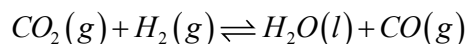
b) Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution des nombres de moles gazeuses.

Pour chacun des équilibres suivants, l'évolution est indiquée ci-après.



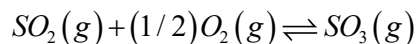
Si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1, car  $\Delta H^0_1 > 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 2.



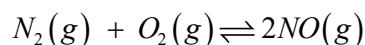
Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car  $\Delta H^0_2 < 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1.



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car  $\Delta H^0_3 < 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1.



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1, car  $\Delta H^0_4 > 0$

Si la pression augmente l'équilibre ne change pas car  $\Delta n(\text{gaz}) = 0$

=> la pression n'est plus un facteur d'équilibre



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1, car  $\Delta H^0_5 > 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 2.

## Références

- [1] Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2015). *Thermodynamics: An engineering approach* (8th ed.). McGraw-Hill Education.
- [2] Zemansky, M. W., & Dittman, R. H. (1997). *Heat and thermodynamics* (7th ed.). McGraw-Hill.
- [3] Schroeder, D. V. (2000). *An introduction to thermal physics*. Addison-Wesley.
- [4] Moran, M. J., & Shapiro, H. N. (2006). *Fundamentals of engineering thermodynamics* (5th ed.). John Wiley & Sons.
- [5] Ling, S. J., Sanny, J., & Moebs, W. (2017). *University physics volume 2*. OpenStax.
- [6] Serway, R. A., & Jewett, J. W., Jr. (2018). *Physics for scientists and engineers* (10th ed.). Cengage Learning.
- [7] Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2014). *Thermodynamique: Une approche pragmatique* (2e éd., M. Lacroix, Trad., F. Godard, S. Halté & É. Hudier, Rév. scient.). Chenelière Éducation/McGraw-Hill.
- [8] Ouargli-Saker, R. (2015–2016). *Cours de thermodynamique*. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Faculté de Chimie, Département de Génie des Matériaux.
- [9] Atkins, P., & de Paula, J. (2018). *Physical Chemistry* (11th ed.). Oxford University Press.
- [10] Zeghada, S. (2020–2021). *Thermodynamique : Cours et exercices corrigés*. École Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran.
- [11] Nabih, K., Rhalib Kniazeva, A., & Cherkaoui El Moursli, F. (n.d.). *Exercices et problèmes corrigés de thermodynamique chimique*. Université Mohammed V de Rabat.