

Semestre :4

Unité d'enseignement : UEF 2.2.2

Matière1: Thermodynamique chimique

VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)

Crédits : 4

Coefficient: 2

Noureddine METATLA

Centre Universitaire Mila

Contenu de la matière

- Chapitre I : **Rappels en thermodynamique**
 - I.1 Rappel mathématique sur les dérivées partielles
 - I.2 Variables et Fonctions d'état
 - I.3 Grandeurs et systèmes thermodynamiques
 - I.4 Les différents principes de la thermodynamique
 - I.5 Critère d'évolution d'un système et potentiel chimique

Contenu de la matière

- Chapitre II : **Propriétés thermodynamiques des substances pures**
 - II.1 Le gaz parfait
 - II.2 Forces intermoléculaires et comportement réel des gaz
 - II.3 Equations d'état des gaz réels
 - II.4 Etats correspondants, écarts résiduels et fugacité
 - II.5 Propriétés thermodynamiques des états condensés

Contenu de la matière

- Chapitre III: Equilibres de phase d'une substance pure
- III.1 Relations générales d'équilibre (Clapeyron et Clapeyron-Clausius)
- III.2 Equilibres liquide-vapeur, liquide- solide et solide -vapeur
- III.3 Equilibres stables et instables et transition de phase
- III.4 Diagrammes généralisés

Contenu de la matière

- Chapitre IV : **Equilibres Chimiques**
 - IV.1 L'affinité d'une réaction chimique
 - IV.2 Systèmes monotherme-monobare et monochore
 - IV.3 Chaleur d'une réaction chimique et lois de Hess et de Kirchoff
 - IV.4 Loi d'action de masse et déplacement de l'équilibre chimique

Introduction

- **La thermodynamique** : est la science des échanges d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de la transformation de la matière.
 - La thermodynamique s'occupe des états d'équilibre.
 - La thermodynamique s'occupe de l'état initial et de l'état final.
 - Pas grand chose sur les états intermédiaires.
- **Dans ce cours**
 - Étudier des systèmes **macroscopiques** et des phénomènes portant sur la chaleur et la température.
 - On s'intéresse uniquement aux **propriétés macroscopiques** du système telles que la pression, le volume, la température, etc.
 - déduire des relations empiriques entre les grandeurs thermodynamiques observables indépendamment de la nature du système.
 - Les différents principes de la thermodynamiques (**Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ses conséquences sont toujours vérifiées**).
- ❖ **Einstein** : la thermodynamique est la seule théorie physique qui ne serait jamais renversée.

Rappel mathématique

- Une véritable compréhension de la thermodynamique passant nécessairement par le langage mathématique.
- Soit une fonction $f(x)$ de la seule variable x , le résultat de la différentielle noté $f'(x)$, est défini par : $f'(x) = \frac{df}{dx} \Rightarrow df = f'(x)dx$

Règles de calcul

fonction	différentielle
Ax^n	$nAx^{n-1}dx$
e^x	$e^x dx$
$\ln x$	$\frac{dx}{x}$
$\sin x$	$\cos x dx$

$f = u + v$	$df = du + dv$
$f = uv$	$df = vdu + u dv$
$f = \frac{u}{v}$	$df = \frac{vdu - u dv}{v^2}$

- Lorsque f se présente sous forme complexe, on utilise de préférence la **différentielle logarithmique**: $d \ln f(x) = \frac{df}{f} = \frac{f'}{f} dx$

Exemple:

$$f(x) = Ax^n x \Rightarrow \ln f = \ln A + n \ln x \Rightarrow \frac{df}{f} = n \frac{dx}{x} \Rightarrow df = nAx^{n-1} dx \quad (A = cte)$$

$$P = Ri^2 \Rightarrow \ln p = \ln R + 2 \ln i \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{dR}{R} + 2 \frac{di}{i}$$

Rappel mathématique

- La dérivée d'une fonction composée $f(z(x))$ est donnée par:

$$\frac{df}{dx} = \frac{df}{dz} \bullet \frac{dz}{dx} \Rightarrow df = \left(\frac{df}{dz} \bullet \frac{dz}{dx} \right) dx$$

- **Exemple :** $f(x) = \exp(x^2 \sin x)$ on pose $z = x^2 \sin x \Rightarrow f(z) = e^z$

$$\Rightarrow df = e^z \bullet \frac{dz}{dx} dx = e^y (2x \sin x + x^2 \cos x) dx$$

$$\Rightarrow df = (2x \sin x + x^2 \cos x) \exp(x^2 \sin x) dx$$

➤ **Fonction à plusieurs variables**

- Les fonctions physiques dépendent souvent de plusieurs variables. Soit une fonction à 3 variables $f(x, y, z)$.

- La dérivée de $f(x, y, z)$ par rapport à x et les autres variables y et z étant supposées constantes est appelée: **la dérivée partielle par rapport à x** notée:

$$f'(x) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z}$$

Rappel mathématique

- La dérivée partielle par rapport à y est donnée par: $f'(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}$
- La dérivée partielle par rapport à z est donnée par: $f'(z) = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}$
- La différentielle de f est définie par :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

- Lorsque les variables x , y et z sont reliées par une relation $f(x,y,z) = 0$ cette relation est une équation d'état (Ex $PV=nRT$).

➤ Chacune des variables est une fonction des deux autres et l'on peut écrire

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \dots \dots \dots (1)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \dots \dots \dots (2)$$

en remplaçant Éq (2) dans (1): $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right) + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$

$$\Rightarrow \left(1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right) dx = \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right) dz \quad \forall \quad dx \text{ et } dz$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \end{cases}$$

Rappel mathématique

- **Exemple:** Éq de Van Der Waals d'un gaz: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ ($a, b = cte$)
- Pour calculer $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$, on calcule $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = -\frac{RT}{(V - b)^2} + 2\frac{a}{V^3}$

Sachant que $(\frac{\partial V}{\partial p})_T (\frac{\partial p}{\partial V})_T = 1 \Rightarrow (\frac{\partial V}{\partial p})_T = \frac{1}{-\frac{RT}{(V - b)^2} + 2\frac{a}{V^3}}$

□ **Forme différentielle et différentielle totale exacte**

- Soit P et Q deux fonctions des variables x et y et soit $\delta C = Pdx + Qdy$
 - Dans le cas général, δC est une forme différentielle. Il n'y a aucune raison pour qu'il existe une fonction f telle que δC en soit la différentielle.
 - Si une fonction f existe telle que $df = \delta C$, dans ce cas δC est une différentielle totale exacte.

□ Si δC est différentielle totale exacte, $\delta C = df$ et $\delta C = Pdx + Qdy$ on a

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad \text{comme } dx \text{ et } dy \text{ sont indépendantes donc } P = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial f}{\partial y}$$
$$\Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad \text{car} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

□ la variation Δf ne dépend que de l'état initial et de l'état final et **non du chemin suivi.**

Rappel mathématique

- A trois dimensions: $\delta C = Pdx + Qdy + Rdz$

□ **Théorème de Schwartz:** La condition **nécessaire** et **suffisante** pour que la forme différentielle δC soit une différentielle totale exacte est:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}$$

- **Exemple:** $\delta C = yzdx + xzdy + xydz$

- Si δC est une DTE, quelle est la fonction dont est la différentielle ?

❖ on a : $P = yz$, $Q = xz$ et $R = xy$ on a: $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} = z$, $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} = y$ et $\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y} = x$

donc δC est une DTE.

On a : $\frac{\partial f}{\partial x} = yz \dots\dots\dots 1$, $\frac{\partial f}{\partial y} = xz \dots\dots\dots 2$ $\frac{\partial f}{\partial z} = xy \dots\dots\dots 3$

De (1) $f(x, y, z) = yzx + g(y, z)$ cela implique que $\frac{\partial f}{\partial y} = zx + \frac{\partial g(y, z)}{\partial y} \dots\dots\dots 4$

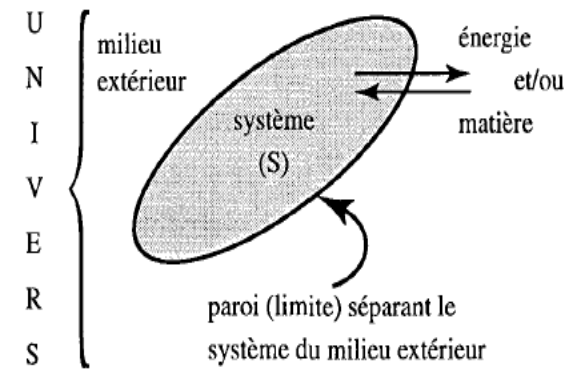
De (2) et (4) on trouve $\frac{\partial g(y, z)}{\partial y} = 0 \Rightarrow f(x, y, z) = xyz + h(z) \dots\dots\dots 5$

On remplace 5 dans 3 on trouve $yx + \frac{\partial h}{\partial z} = xy \Rightarrow \frac{\partial h}{\partial z} = 0 \Rightarrow h = \beta \quad \beta = cte$

Donc : $f(x, y, z) = yzx + \beta$

Système thermodynamique (STh)

• **Définition:** Un STh est une portion de l'espace où l'ensemble de corps délimités par une surface, que l'on isole du reste de l'univers. C'est une zone qui effectue ou non des échanges d'énergie et/ou de la matière avec



le milieu extérieur. **Système + milieu extérieur = Univers**

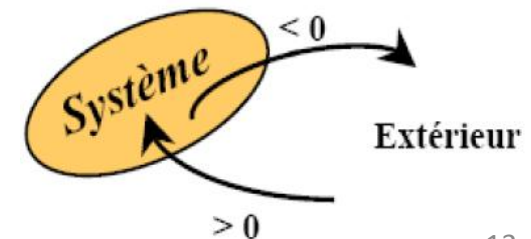
- **Système ouvert:** peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.
- **Système fermé:** peut échanger de l'énergie (travail, W , et chaleur, Q) mais pas de la matière avec le milieu extérieur.
 - **Système adiabatique:** ne peut pas échanger de la chaleur avec le milieu extérieur.
 - **Système mécaniquement isolé:** ne peut pas échanger du travail avec le milieu extérieur.
- **Système isolé:** ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

Systeme thermodynamique

- **Systeme homogène** : C'est un STh à l'intérieur duquel il n'y a pas d'interfaces séparant les parties macroscopiques du système. Le STh qui ne satisfait pas à cette condition est dit hétérogène.
- **La phase**: C'est l'ensemble de toutes les parties homogènes du système thermodynamique qui, en absence de forces extérieures, sont physiquement homogènes.
 - Un mélange de gaz miscibles constitue une phase unique.
 - Un mélange de liquides miscibles constitue une phase unique .
 - Chaque solide est une phase sauf les alliages (solutions solides)
- **Convention de signe** :

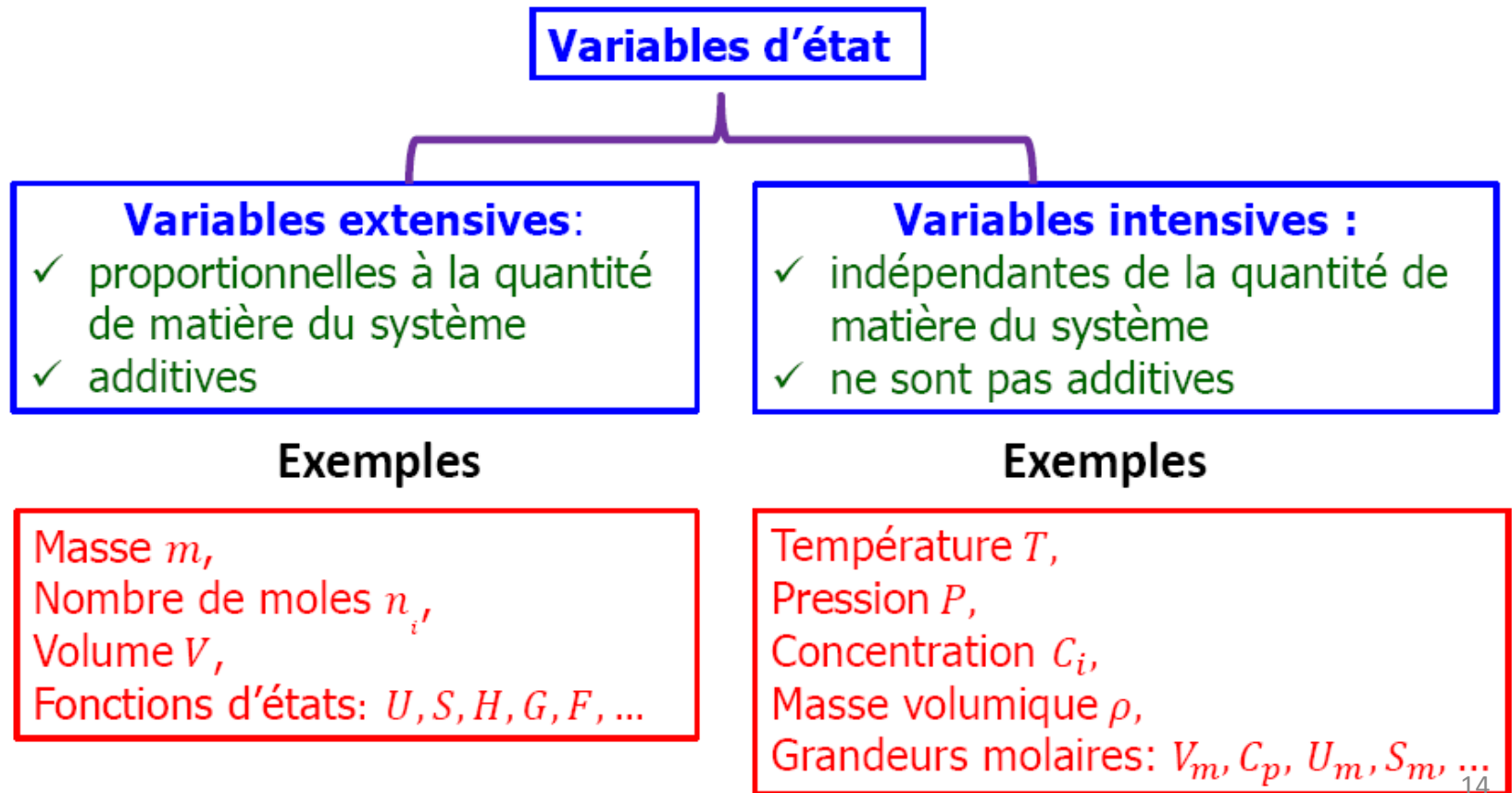
les système thermodynamique sont des **systemes égoïstes**

- L'énergie **reçue** par le système est **positive**
- L'énergie **fournie** par le système est **négative**



Variables d'état

- **État du système** est défini par des variables **mesurables** qui ne dépendent que de l'état **macroscopique** du système. Ces paramètres d'état sont appelés aussi **variables d'état** ou grandeurs d'état.
- Paramètres d'état : Pression p , Volume V , *nbre de moles* n ou T .



Fonction d'état

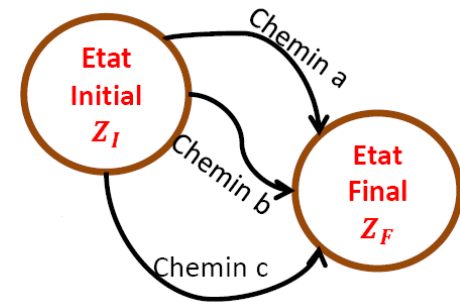
- ❖ Il est plus pratique de travailler avec des **variables intensives**. Les équations sont alors indépendantes de la masse totale du système.
- Les **variables d'état** peuvent être reliées par une ou plusieurs équations qui sont des **équations d'état** ou fonctions d'état.
- **Fonctions d'état** décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial vers l'état final.
- Elles s'expriment en fonction des variables d'état (T, P, V, n, \dots).

Propriétés caractéristiques d'une fonction d'état

- ✓ La fonction d'état est une fonction **extensive**
- ✓ La fonction d'état est une **différentielle totale exacte**

ne dépend que l'EI et de l'EF et non du chemin suivi :

$\Delta Z = Z_F - Z_I$ quelque soit le chemin suivi: a ou b ou c



Si le système est découpé en plusieurs parties, la fonction d'état totale Z est la somme de toutes les autres fonctions partielles : $Z = Z_1 + Z_2 + \dots$

- Exemple :**
- Équation d'état des **gaz parfaits** : $PV = nRT$
 - Équation d'état de **van der Waals** $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$
 - T, P, V, n : sont des fonctions d'états
 - U, H, S, G : ne sont pas des fonctions d'états

État d'équilibre

- Un système se trouve dans un état stationnaire ou permanent, si les variables d'état ne dépendent pas du temps. Un **état stationnaire** est un **état invariable** dans le temps.
 - Un **état d'équilibre** est un état stationnaire en **l'absence d'échanges** avec le milieu extérieur.
 - **Exemple:** un thermomètre à fil chaud est un système stationnaire mais n'est pas à l'équilibre. (perd continuellement de la chaleur vers son environnement mais reçoit la même quantité d'énergie d'une source extérieure)
- **État d'équilibre** d'un système exige que ses variables thermodynamiques soient **indépendantes du temps**
- Un système thermodynamique homogène en équilibre, toutes les variables d'état ont la même valeur en tout point du système.
 - Un système hétérogène en équilibre, la T et la P doivent être la même partout, (**pas de force de P ni gradient de T**) et chaque phase du système doit avoir la même densité en tout point.



État d'équilibre

- **Équilibre est stable** quand les petites perturbations du système n'éloignent pas le système de son état d'équilibre initial.
- **Équilibre instable**, une petite perturbation provoque un déséquilibre dans le système
- **Un équilibre métastable** signifie la capacité pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement.

□ **L'équilibre thermodynamique** suppose:

- **Équilibre thermique**: un système est en équilibre thermique lorsque sa température T ne varie plus au cours du temps.
- **Équilibre mécanique**: un système est en équilibre mécanique lorsque sa pression P ne varie plus au cours du temps. La valeur de P caractérise l'état mécanique dans toute l'étendue du système
- **Équilibre chimique**: un système est en équilibre chimique lorsque sa composition ne varie plus au cours du temps dans toute l'étendue du système.

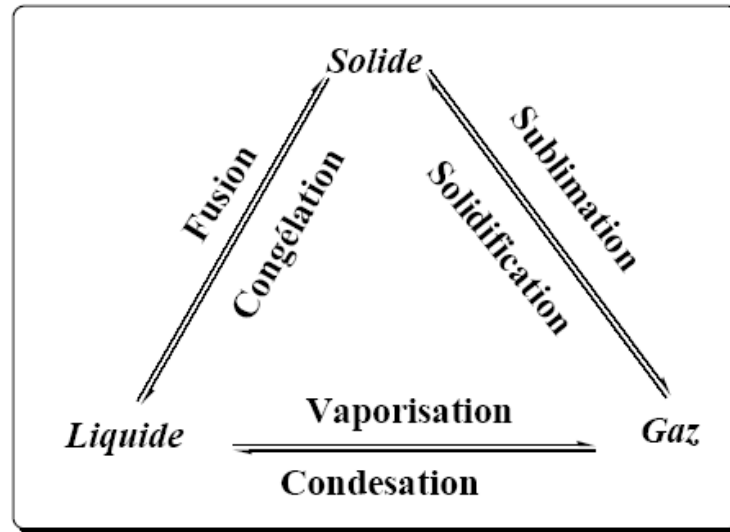
□ **En équilibre**, on n'observe plus de modification des variables du système et **il n'y a plus de transfert** entre le système et le milieu extérieur.

Transformation de l'état d'un système

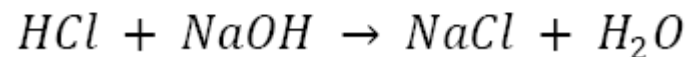
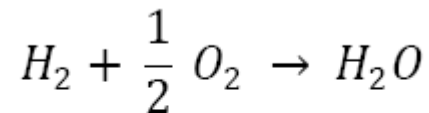
- Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état initial à un état final.
- Les différents types de transformations :
 - **Isobare**: Transformations à pression constante ($P_i = P_f$)
 - **Isotherme**: Transformations à température constante ($T_i = T_f$)
 - **Isochore**: Transformations à volume constant ($V_i = V_f$)
 - **Adiabatique** : pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$)
- **Transformations réversible** : constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisé en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct. Ceci est un modèle théorique, c'est le cas limite où la transformation resterait toujours près de l'état d'équilibre soit une transformation infiniment lente.
- **Transformation irréversible** : Toute transformation réelle est irréversible ce sont des transformations rapides et brutales, les variables d'état intermédiaires ne sont pas connu à chaque instant sauf pour l'état initial et l'état final.
- **Transformation naturelle** : spontané, elle est irréversible, elle ne peut évoluer que dans un seul sens.

Transformation d'état

- **Transformation physique:** Les changements d'état se font à pression et à température constante.

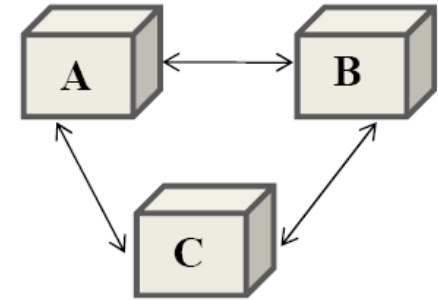


- **Transformation chimique**

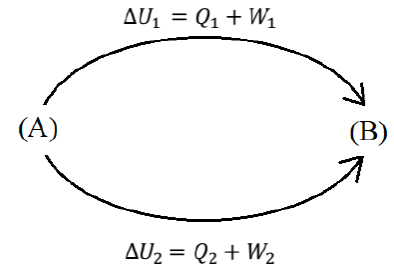


Principes de la thermodynamique

- **Principe zéro**: deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux. Si A est en équilibre thermique avec B et si B est en équilibre thermique avec C, alors A est aussi en équilibre thermique avec C.



- **Premier principe**: peut prendre plusieurs formes :
 - L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite. conservation de l'énergie.
 - L'énergie d'un système isolé est constante.
 - La variation de l'énergie totale (E_T) est égale à la somme de toutes énergies échangées avec le milieu extérieur.



$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = W + Q$$

- Pour les transformations thermodynamiques : $\Delta U = e$ $\Delta U = e$

- W: le travail des forces extérieures

- Q : La quantité de chaleur

$$\Delta U = W + Q \quad dU = \delta W + \delta Q$$

- U: est l'énergie interne est une fonction d'état. La variation ΔU pour passer d'un état A à un état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U_1 = U_f - U_i = Q_1 + W_1 \\ \Delta U_2 = U_f - U_i = Q_2 + W_2 \end{array} \right\} Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = \text{const}$$

Premier principe

- Le **travail** est le produit scalaire du vecteur force par le vecteur déplacement.

$$\delta W = F \cdot dl$$

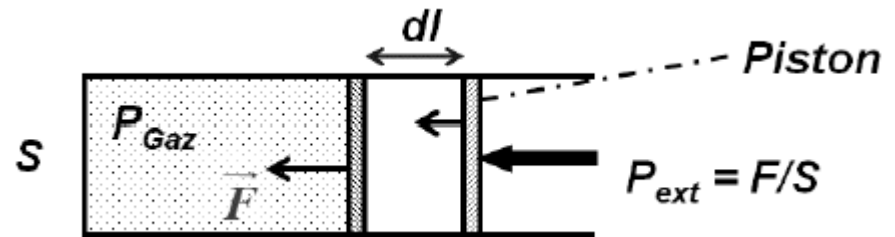
- Piston léger de surface S , sans frottements dans un cylindre de n moles d'un gaz parfait.

➤ La force F s'exerçant sur le piston est :

$$F = -P_{ext} \cdot S$$

$$\delta W = -P_{ext} \cdot S \cdot dl$$

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$



- Expansion du gaz, **$dV > 0$** : < 0 : le système fournit du travail.
- Compression du gaz, **$dV < 0$** : > 0 : le système reçoit du travail du milieu extérieur
- Piston est à l'équilibre **$dV = 0$** : $= 0$.

- **Exemple**: Soit n moles d'un gaz parfait enfermé dans un cylindre à l'ÉI (P_1, V_1, T_1).
Considérons le passage **isotherme** de ce système à un Éf (P_2, V_2, T_1).

Premier principe

- Il existe deux façons pour effectuer cette transformation.

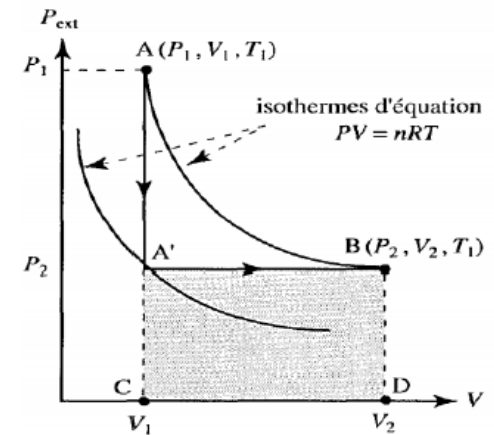
1. **Expansion isotherme réversible** : lors de la transformation le système reste en équilibre : $P_{ext} = P_{int} = P_{gaz}$

le travail est :

$$W_{rév} = \int \delta W = \int -P_{gaz} \cdot dV$$

$$W_{rév} = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} < 0$$



- 2. **Expansion isotherme irréversible**: transformation en deux étapes:
 - P1 passe à P2
 - Expansion de façon irréversible à P2. $P_{ext} = P_2$ constante

$$W_{irr\u00e9} = \int \delta W = -P_{ext} \int .dV = -P_2 \int .dV$$

$$W_{irr\u00e9} = -P_2(V_2 - V_1)$$

Premier principe

- **Quantité de chaleur:** C'est l'énergie thermique Q , variable extensive.
- Si deux systèmes S_1 et S_2 de masses m_1 et m_2 aux températures respectives T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$) sont en contact, la quantité δQ échangée par chaque corps quand la température varie de dT est proportionnelle à sa masse et à la variation dT .
 - La quantité de chaleur δQ_1 gagnée par S_1 : $\delta Q_1 = m_1 c_1 dT_1$
 - La quantité de chaleur δQ_2 perdue par S_2 : $\delta Q_2 = m_2 c_2 dT_2$
$$\left. \begin{array}{l} \delta Q_1 = m_1 c_1 dT_1 \\ \delta Q_2 = m_2 c_2 dT_2 \end{array} \right\} \delta Q_1 = -\delta Q_2$$
 - C_p : chaleur massique à pression constante
 - C_v : chaleur massique à volume constant
- **L'enthalpie H:** La variation de ΔH ne dépend que de l'ÉI et de l'Éf du système. La fonction H est, une fonction d'état, définie par: $H = U + PV$
- donc $dH = dU + PdV + VdP$ ou $dU = dQ + dW$ et $dW = -PdV$

$$dH = dQ - PdV + PdV + VdP \qquad dH = dQ + VdP$$
- Pour une transformation **isobare** ($P = \text{const}$, $dP = 0$) donc $dH = dQ_p = C_p dT$
- Pour une transformation **Isochore** ($V = \text{const}$, $dV = 0$) donc $dU = dQ_v = C_v dT$

Premier principe

- Pour certaines transformations, le transfert d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'élévation de température. **Ex.** la glace à 0°C passe à l'état d'eau liquide tout en restant à 0°C.
- **chaleur latente, L_i** : est la chaleur mise en jeu/mole d'un corps pur lors d'un changement d'état physique. Elle exprime la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'une mole du corps pur considéré.
- La qt de chaleur échangée à T et P cstes pour une qt de matière est: $Q_i = n_i L_i$
- ☐ On distingue entre chaleurs latentes **de fusion**, de **vaporisation**, de **sublimation**, etc
- **Deuxième principe de la thermodynamique:**
 - **Énoncé de Clausius**: Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'a jamais lieu sans compensation. Cela veut dire qu'une telle transformation n'est possible que si elle est liée à une modification qui a lieu dans le milieu extérieur.
 - **Exemple**: Dans une machine frigorifique il faut fournir du travail pour faire passer de la chaleur du corps froid au corps chaud (extérieur de la machine).
 - **Énoncé de Lord Kelvin** : A l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail. On appelle source de chaleur tout corps capable de fournir ou d'absorber de la chaleur, tout en restant à température constante. Exemple : Lac, glace fondante ou eau bouillante.

Deuxième principe

- **Entropie** : Le deuxième principe ou principe de Carnot – Clausius définit une nouvelle fonction d'état qui apporte un critère d'identification de l'état d'équilibre d'un système : « Il existe une quantité **S**, appelée Entropie, qui est une fonction d'état d'un système. Dans une transformation irréversible, l'entropie de l'univers augmente. Dans une transformation réversible l'entropie de l'univers demeure constante. En aucun cas l'entropie de l'univers ne décroît ».

- Cette triple affirmation se traduit par l'inégalité $dS_{sys} = \partial S_{créé} + \partial S_{échange}$

$\partial S_{créé}$: Variation d'entropie liée aux modifications internes au système (création d'entropie)

$\partial S_{créé} = 0$: Pour une transformation réversible $\Delta S_{sys} = \Delta S_{échangée\ réversible}$

$\partial S_{créé} > 0$: pour une transformation irréversible

$\partial S_{échangé}$: Variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur. $\partial S_{échangé} = \frac{\partial Q}{T}$ ou ∂Q est la quantité élémentaire de la chaleur échangée par le système à la température T.

Pour un système isolé ($Q = 0$), $\partial S_{échangée} = 0$ et donc il vient $dS_{sys} = dS_{créé}$.

Pour une transformation irréversible : $\Delta S_{système} > \Delta S_{échangée\ irréversible}$

Deuxième principe

- L'entropie **se conserve** au cours des échanges **réversibles** de chaleur se faisant par contact direct entre deux systèmes. dS est de même signe que δQ_{rev} ce qui signifie que l'entropie **perdue par le système est gagnée par le milieu extérieur**

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = -dS_{ext}$$

□ Au cours de la transformation **réversible du système** la variation totale **d'entropie de l'univers est nulle**.

- **Exemple:** Soit un corps que l'on chauffe de T_0 à T_1 , à $V=cst$, de deux façons différentes

1. En utilisant une infinité de sources de chaleur à des températures infiniment voisines les unes des autres s'échelonnant de T_0 à T_1 , l'écart infinitésimal de température entre deux sources voisines valant dT (**transformation réversible**).
2. En utilisant directement une source de chaleur à la température T_1 .

Deuxième principe

1. **Transformation réversible** : si CV est indépendante de la température, dans l'intervalle T0 à T1, on a:

$$\Delta S_{\text{sys}} = C_v \ln \frac{T_1}{T_0}$$

→ **L'augmentation** d'entropie du système est compensée par la diminution de la même valeur de l'entropie des sources de chaleur dans ce cas

$$\Delta S_{\text{Univ}} = 0.$$

2. **Transformation irréversible** : La variation d'entropie du système est la même, mais la variation d'entropie de la source de chaleur est différente puisque l'échange de chaleur s'opère à *T1 qui reste constante*

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_1} = -C_v \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \neq 0$$

Deuxième principe

- La variation d'entropie doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de **manière réversible**, ΔS ne dépendant pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final.

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T}$$

- n'est valable que pour une transformation réversible.
- On peut mettre la variation d'entropie sous forme d'une somme de deux termes $dS_{\text{sys}} = \partial S_{\text{créée}} + \partial S_{\text{échange}}$
- où $\Delta S_{\text{échange}}$ représente la variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur et $\Delta S_{\text{créée}}$ représente l'entropie créée.

□ La seconde loi peut être écrite sous la forme : $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

✓ $dS > \frac{\delta Q}{T}$ pour un processus spontané (**irréversible**).

✓ $dS = \frac{\delta Q}{T}$ pour un processus à l'équilibre (**réversible**).

✓ $dS < \frac{\delta Q}{T}$ pour un processus impossible.

Deuxième principe

- Dans un système isolé ($\partial Q=0$), un phénomène spontané s'accompagne donc toujours d'une augmentation du désordre.

$$dS_{\text{créée}} \geq 0.$$

- Cette inégalité permet d'introduire une flèche pour indiquer le sens dans lequel une transformation peut se produire spontanément.

- Pour une transformation infinitésimale spontanée

$$dS_{\text{sys}} = dS_{\text{créée}} + dS_{\text{échange}} \quad ; \quad dS_{\text{échange}} = \frac{\partial Q}{T}$$

- Pour une transformation isobare et isotherme d'un système:

$$dS_{\text{échange}} = \frac{\partial Q_{P,T}}{T} = \frac{dH_T}{T} \quad ; \quad dS_{\text{sys}} - \frac{dH_T}{T} = dS_{\text{cree}} > 0$$

- Donc pour une transformation irréversible

$$TdS_{\text{sys}(T,P)} - dH_{T,P} > 0$$

Énergie libre F et enthalpie libre G

- Une nouvelle fonction d'état : $G=H-TS$, appelée « enthalpie libre ou bien énergie de Gibbs », du nom du physicien américain Gibbs.

$$H = U + PV \quad \text{donc : } dH = dU + PdV + VdP$$

comme $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$
en déduit :

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

On sait que $dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\text{cree}}$ alors

$$dG = \cancel{TdS} - TdS_{\text{cree}} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = -TdS_{\text{cree}} + VdP - SdT$$

- À pression et température constantes: $dG = -TdS_{\text{cree}} < 0$
 - $\Delta G < 0$: pour tout processus isobare et isotherme **spontané**.
 - $\Delta G = 0$: pour tout processus isobare et isotherme **réversible** (à l'équilibre)
 - $\Delta G > 0$: pour tout processus isobare et isotherme **impossible** (qui sera donc spontané dans le sens contraire).

Énergie libre F et enthalpie libre G

- Une nouvelle fonction d'état : $F=U-TS$, appelée « énergie libre » ou bien « énergie de Helmholtz », du nom du physicien Allemand.

- **Exemple**: Soit une transformation isotherme réversible

➤ d'après le premier principe:

$$\left. \begin{aligned} W_{max} &= \Delta U - Q_{rév} = \Delta U - T\Delta S \\ W_{max} &= (U_f - U_i) - T(S_f - S_i) \\ W_{max} &= (U_f - TS_f) - (U_i - TS_i) \end{aligned} \right\} W_{max} = \Delta F = (F_f - F_i)$$

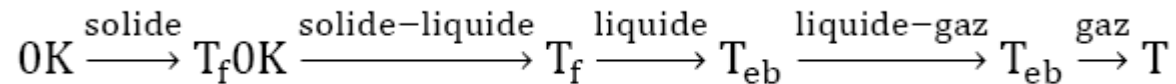
□ Le travail étant fourni, donc il est négatif $\longrightarrow \Delta F < 0$.

- $\Delta F < 0$: à T et V constants, le processus est possible.
 - $\Delta F = 0$: à T et V constants, le processus est à l'équilibre.
 - $\Delta F > 0$: à T et V constants, processus est impossible.
- **Troisième principe de la thermodynamique** : L'entropie de tout corps cristallisé pur, dans son état le plus stable, est nulle en 0°k absolu.

$$S(0^{\circ}k) = 0$$

Troisième principe

- IL permet de calculer l'entropie absolue de tous les corps purs.
Exemple: Calculer S d'une mole d'un corps pur à $P=cst$, supposons que nous partions de $T=0K$ jusqu'à une température T où ce corps est à l'état gazeux.
- ✓ Quand T augmente nous passons de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux.



Donc

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^{T_f} \frac{c_p(\text{solide})dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{c_p(\text{liquide})dT}{T} + \frac{L_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{c_p(\text{liquide})dT}{T} = S_T$$

- ❖ Pour des T proche de $0K$, la variation de $C_p(\text{solide})$ suit la loi de Debye.

Potentiel chimique

- Pour un système monophasé ou polyphasé d'enthalpie libre **G**, le potentiel chimique μ_i du constituant est égal à l'enthalpie libre molaire partielle

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

- Tel que $G = \sum_i n_i \mu_i$ (**identité d'Euler**)

- Pour un système d'énergie libre **F** est : $\mu_i = F_i = \left(\frac{\delta F}{\delta n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$

- Pour un système d'énergie interne **U** est : $\mu_i = U_i = \left(\frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$

- Pour un système d'enthalpie **H** est : $\mu_i = H_i = \left(\frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}}$

□ Le potentiel chimique est une grandeur intensive (J/mol) qui dépend de **T**, **P** et de la composition du système.

Deuxième principe

- Variations d'entropie dans le cas des gaz parfaits

- Transformation isobare : $\partial Q_P = nC_P dT = dH$

$$dS = \frac{Q_{rév}}{T} = nC_P \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- Transformation isochore: $\partial Q_{rév} = nC_V dT = dU$

$$dS = \frac{Q_{rév}}{T} = nC_V \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- Transformation isotherme : $dU = 0 \Rightarrow \partial Q = -\partial W$

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{-\partial W}{T} = \frac{PdV}{T} \Rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$
$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Deuxième principe

➤ Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V):

$$dU = \partial W + \partial Q = \partial Q - PdV$$

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \rightarrow \partial Q = TdS$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

L'expression différentielle devient : $dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$

Intégration de l'équation différentielle : $\Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

la variation d'entropie s'écrit : $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ ①

Deuxième principe

- De la même façon on peut trouver : $\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$ ②
- Ou bien : $\Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{P_2}{P_1}$ ③

□ La variation de S peut être calculée en utilisant une de ces trois expressions

- **Transformation adiabatique**

- **adiabatique réversible:** $\Delta S_{sys} = \Delta S_{créé} + \Delta S_{échangée}$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{échangée} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Transformation réversible} \\ \Delta S_{créé} = 0 \end{array} \right\} \Delta S_{sys} = 0$$

- **Transformation adiabatique irréversible:**

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{échangée} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{créé} \neq 0 \Rightarrow \text{transformation irréversible} \end{array} \right\} \Delta S_{sys} = \Delta S_{créé}$$

- Pour une transformation réversible on a donc : $dS_{syst} - \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0 \Rightarrow dS_{sys} = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$

- Pour une transformation irréversible : $S_{syst} - \frac{\delta Q_{rév}}{T} > 0 \Rightarrow dS_{sys} > \frac{\delta Q_{irre}}{T}$

□ L'entropie S mesure le désordre du système

transformations réversibles d'un gaz parfait

	Isotherme réversible	Isochore réversible	Isobare réversible	Adiabatique réversible
ΔU	$nc_v\Delta T = 0$	$nc_v\Delta T$	$nc_v\Delta T$	$nc_v\Delta T = W$
ΔH	$nc_p\Delta T = 0$	$nc_p\Delta T$	$nc_p\Delta T$	$nc_p\Delta T$
W	$-nRT\ln\frac{V}{V_0}$	0	$-P(V - V_0)$	$\frac{PV - P_0V_0}{\gamma - 1}$
Q	$nRT\ln\frac{V}{V_0}$	$Q_v = \Delta U$	$Q_p = \Delta H$	0
ΔS	$nR\ln\frac{V}{V_0}$	$nc_v\ln\frac{T}{T_0}$	$nc_p\ln\frac{T}{T_0}$	0
Relation entre paramètres d'état	$P_0V_0 = PV$	$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P}{T}$	$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T}$	$P_0V_0^\gamma = PV^\gamma$ $T_0V_0^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}$ $T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} = T^\gamma P^{1-\gamma}$

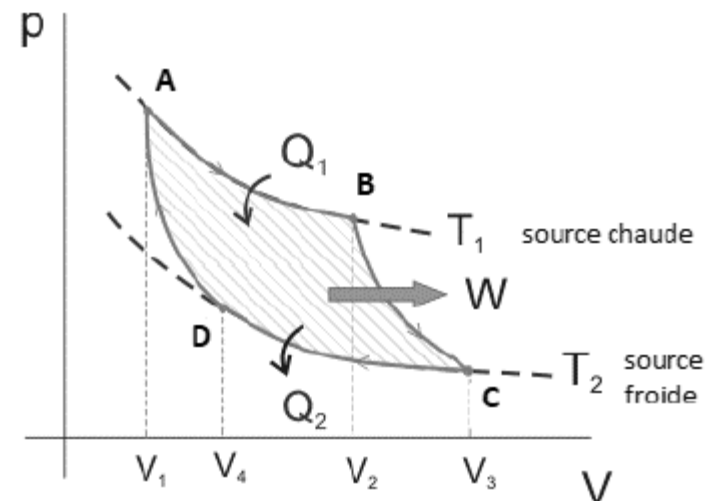
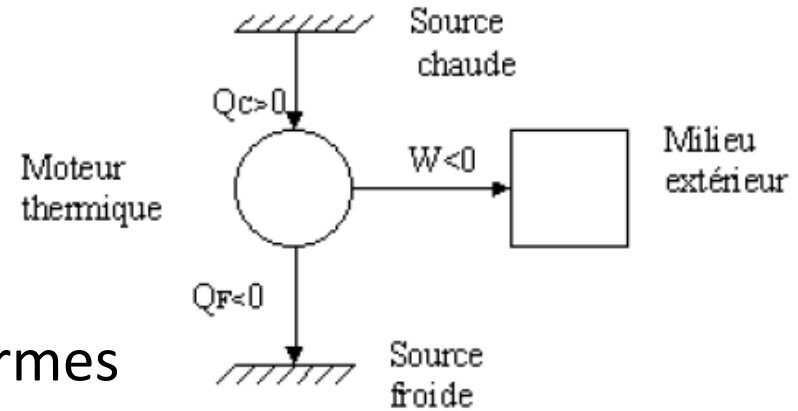
Machine thermique: cycle de Carnot

- Pour qu'une machine effectue régulièrement un travail (lors d'un cycle) à partir d'énergie thermique, il faut disposer d'une source chaude (Q_c) et une source froide (Q_f)

La machine de Carnot est une machine diatherme. Elle fonctionne selon un cycle composé de deux transformations isothermes (T_1 : source chaude et T_2 : source froide) et de deux transformations adiabatique (BC et DA)

Le rendement d'un moteur thermique

$$\eta = \frac{|W_{cycle}|}{Q_{abs}}$$



cycle de Carnot

$$\Delta U_{cycle} = 0 \Rightarrow W + Q = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\Delta U_{AB} = 0 \Rightarrow W_{AB} = -Q_{AB} \text{ (car } T_{AB} = T_1 = \text{cste)}$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U_{CD} = 0 \Rightarrow W_{CD} = -Q_{CD} \text{ (car } T_{CD} = T_2 = \text{cste)}$$

$$\Rightarrow Q_{CD} = Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Les transformations BC et DA sont adiabatiques: $TV^{\gamma-1} = \text{cst}$

$$T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1} \dots\dots(1)$$

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \dots\dots(2)$$

$$\frac{1}{2} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\text{Donc } \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{-T_1 \ln \frac{V_A}{V_B}} = \frac{T_2 \ln \frac{V_A}{V_B}}{-T_1 \ln \frac{V_A}{V_B}} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} = 0$$

L'égalité de Clausius pour un cycle réversible

Le rendement du cycle de Carnot est: $\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Pour un cycle irréversible: $\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} < 0$ L'inégalité de Clausius