

2024-2025

CdP

Cop

$$Q_{\text{r\`ev}} = nC_{v,d}T$$

$$W = -P_{\sigma}(V_B - V_A)$$

$$\Delta U = W + Q$$

ANNALE

$$PV = nRT$$

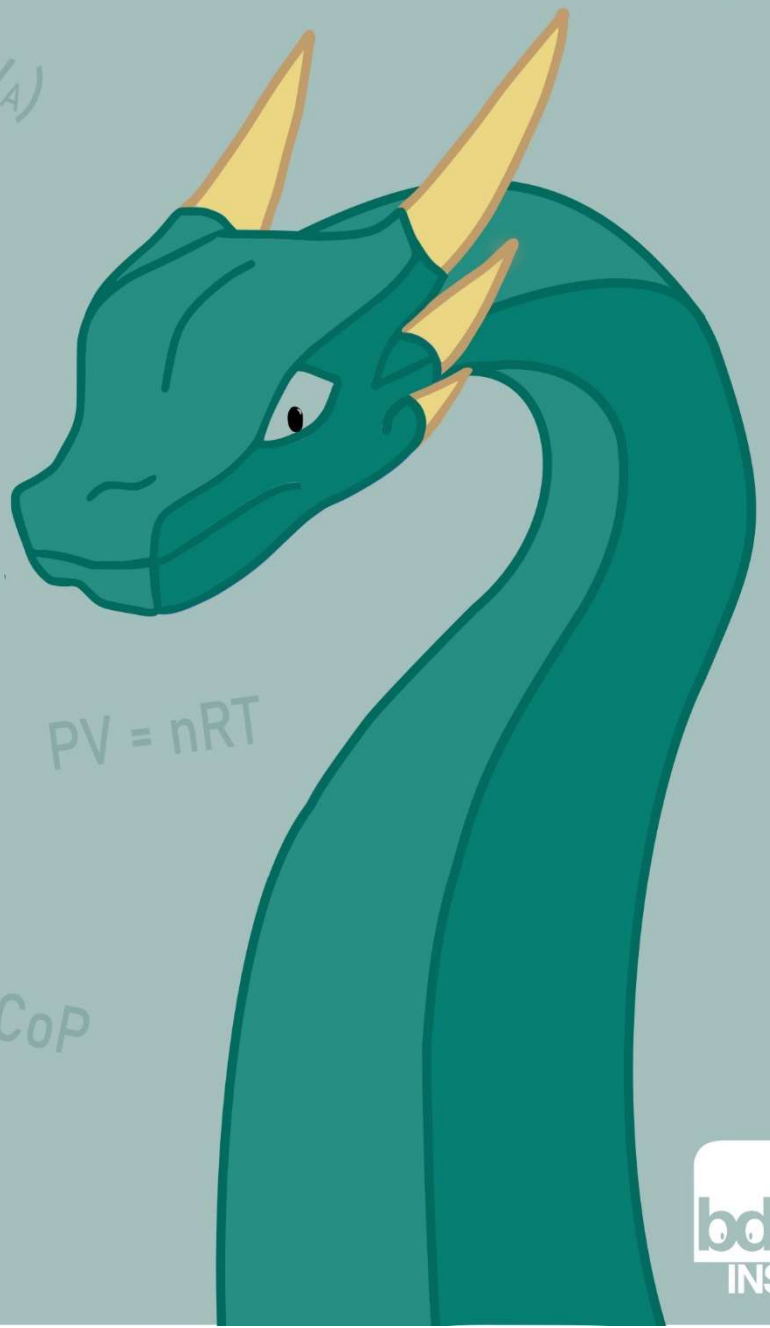
THERMODYNAMIQUE

$$Q_{\text{r\`ev}} = nC_{v,d}T$$

$$W = -P_{\sigma}(V_B - V_A)$$

$$PV = nRT$$

$$\Delta U = W + Q$$



$$PV = nRT$$

CoP

Le mot du Resp'

Salut jeune Biz, j'espère que ton premier semestre s'est bien passé. Comme on dit souvent c'est le plus difficile et t'inquiètes pas si t'as pas validé, je suis sûre que ça se passera beaucoup mieux pour le deuxième.

La thermo tu vas voir c'est beaucoup de définitions et de formules mais si tu les apprends bien et que tu sais les appliquer, tu seras le plus grand chevalier du royaume.

Enfin bref, place aux dédicaces maintenant. D'abord merci au meilleur des parrains, Amélien, un vrai p'tit cœur. Merci aussi à la meren, vous m'avez vraiment fait kiffer cette année.

Dédicace ensuite aux Astérix avec qui on a bien kiffé la campagne et hâte de tous vous retrouver à la pré-inté.

Petite pensée aussi à mes chap's, même si cette saison n'a pas été très victorieuse, j'vous fais tous des gros bisous.

J'aimerais maintenant remercier quatre des plus belles femmes de ce monde : Eve, Vanessa, Claudia et bien évidemment Sadrina. Merci encore d'avoir mis au monde mes quatre plus fidèles acolytes, sans qui ma première année à l'Insa aurait été pour sûre bien plus austère.

Le Goat

Table des matières

Le mot du Resp'	1
Chapitre 1 : Energie et notions fondamentales de thermodynamique.....	3
Chapitre 2 : Etat de la matière et gaz parfait	8
Chapitre 3 : Le premier principe de la thermodynamique.....	18
Chapitre 4 : Le deuxième principe de la thermodynamique	25
Chapitre 5, Première Partie : Thermochimie	31
Chapitre 5, Deuxième Partie : Fonction Potentiel.....	36

Chapitre 1 : Energie et notions fondamentales de thermodynamique

Salut, apprentis chevalier,

Si t'es là normalement c'est que t'es plus tellement apprentis, et oui, la thermo commence donc t'es déjà au S2, je te préviens ça va passer à une vitesse folle.

On t'a peut-être fait peur avec cette matière mais tkt y'a pas de quoi, déjà on commence avec un chapitre simple tu vas voir.

Bon maintenant les dédicaces, déjà la meilleure des miff, les Bonz'AI. Les copains, le groupe des filles du 3 (finalement pas que des filles et pas que du 3), les Bonz'aigris meilleur groupe avec les meilleures soirées (quand on trouve une turne pour les faire) et nos vacances qui approchent !!! (j'ai bcp trop hâte). Dédicace aux pizzas pour cette super campagne franchement c'était génial avec vous tous, que des belles rencontres.

Hâte de faire l'inté avec vous tous !!!!

Lucie

COURS

I. Rappel des notions sur l'énergie

1) Énergie primaire, énergie utile et rendement

L'énergie utile est l'énergie que l'on peut utiliser facilement. Comme nous disposons de sources d'énergie qui ne sont pas à proximité, ou dont l'énergie n'est pas facilement utilisable, on doit donc convertir cette énergie primaire puis la transporter pour obtenir l'énergie finale qui devient l'énergie utile pendant son utilisation.

Énergie primaire : chimique, mécanique (potentielle et cinétique), électrique, nucléaire (dont solaire).

Énergie finale = énergie qui procure le service recherché

Énergie utile = énergie utilisée pour produire l'énergie finale

Rendement :

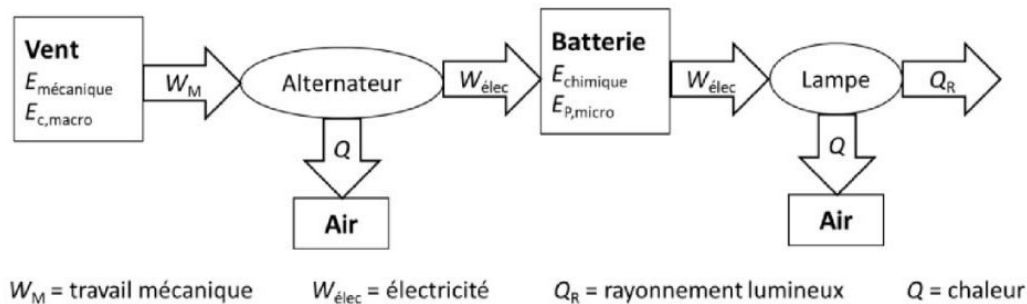
$$\rho_{global} = \rho_{conversion\ production} \times \rho_{transport} \times \rho_{conversion\ utilisation} = \frac{E_{utile}}{E_{primaire}}$$

2) Chaîne énergétique

La chaîne énergétique est juste un moyen de schématiser ces fameux transferts. Il n'y a pas beaucoup d'éléments mais tu vas tomber sur une question là-dessus en IE à coup sûr. On a donc :

- Les stockages d'énergie, représentés par une forme rectangulaire avec leur nom et le type d'énergie stockée.
- Les convertisseurs d'énergie, représentés par une forme ovale.
- Les transferts prennent la forme d'une grosse flèche avec le type d'énergie transférée à l'intérieur.
- Les pertes des convertisseurs, qui sont donc sous la forme de chaleur sont notés comme un transfert à l'air.

Par exemple schéma montre la chaîne énergétique d'une éolienne jusqu'à une lampe avec un stockage intermédiaire :



Transfert d'énergie sous deux formes :

- **Chaleur** notée **Q**, échange d'énergie microscopique (transfert d'agitation thermique par chocs moléculaires)
- **Travail** noté **W**, du aux forces extérieures qui s'exercent sur le système.

L'énergie est une grandeur algébrique : l'énergie que reçoit un système est positive, et l'énergie qu'il perd est négative.

3) Stockage de l'énergie

La majorité des énergies primaires se stockent facilement. Pour ce chapitre on va s'intéresser au stockage de l'électricité, qu'il s'agit de la transformer en une autre forme d'énergie :

- La transformation sous forme d'énergie mécanique avec par exemple les Stations de Transfert d'Énergie par Pompage.
- La transformation sous forme électrochimique avec notamment les batteries.
- La transformation sous forme thermique avec le stockage d'eau chaude.

4) Unités d'énergie et ordre de grandeur

Énergie		
Unité S. I.	Joule (J)	
Autres unités	Calorie (cal)	1 cal = 4,18 J
	Kilowattheure (kWh)	1 kWh = $3,6 \times 10^6$ J
	Tonne équivalent pétrole (TEP)	1 TEP = $4,186 \times 10^{10}$ J
	Electron-volt (eV)	1eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J

Il est aussi super important d'être à l'aise avec les ordres de grandeur, de savoir bien les convertir et (petit conseil perso car j'ai perdu des points dessus comme un con) sache quelle formule utilise quelle unité (ex: des bars ou des pascal en parlant de pression). Donc go relire vite fait tes giga, méga, micro, milli etc.

II. Notions fondamentales

1) Le système thermodynamique

Les échanges d'énergie et/ou de matière se font entre le **système** et le **milieu extérieur**. Il y a donc une **frontière** entre les deux, qui peut être réelle (si le volume est délimité) ou pas.

3 types de systèmes :

- **Ouvert** : échange de matière et d'énergie
- **Fermé** : échange d'énergie seulement
- **Isolé** : aucun échange

1 échange = état **d'équilibre initial** -> **transformation** -> **état d'équilibre final**

Différents types de transformations :

Ouverte : état final différent de l'état initial

Cyclique : états initial et final identiques

Réversible (idéale) : le système évolue très lentement, en passant par une infinité d'états d'équilibre.

Irréversible (réelle) : transformation brutale due à une modification brusque du milieu extérieur. Impossible de décrire le chemin suivi par la transformation.

2) Variables d'état

L'état d'équilibre d'un système est défini par des **variables d'état** :

- **Extensives** : changent si on modifie la taille du système (masse, volume, nombre de moles, etc.).
- **Intensives** : ne changent pas (solide, liquide ou gazeux, température, pression).

Astuce pour les différencier : prendre deux systèmes identiques, les réunir, les variables extensives doublent (ex : le volume) mais les variables intensives ne changent pas (ex : la température).

3) Transformations particulières

- **Isobare** : pression constante et égale à celle du milieu extérieur
- **Monobare** : la pression du système peut évoluer mais elle reste égale à la pression extérieure dans l'état initial et dans l'état final.
- **Isotherme** : température constante
- **Monotherme** : températures initiale et finale égales, température intermédiaire différente
- **Isochore** : volume constant
- **Adiabatique** : sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur

EXERCICES

Exercice 1

Tu savais que les moulins à eau ont été inventés au Moyen Age ? Bah maintenant tu le sais, et tu veux en utiliser un pour charger ton Velo'v électrique. Dans ton moulin tu trouves une turbine qui transforme le travail mécanique en travail électrique. Dessine la chaîne énergétique depuis le courant de la rivière jusqu'au moteur électrique du Vélo'v (n'oublie pas que l'énergie est stockée entre le chargement et l'utilisation) et définit le rendement.

Exercice 2

Prenons un gaz dans un récipient. On considère le nombre de moles présentes comme constant.

Dans le premier cas, nous modifions la pression de notre récipient fermé en modifiant sa température.

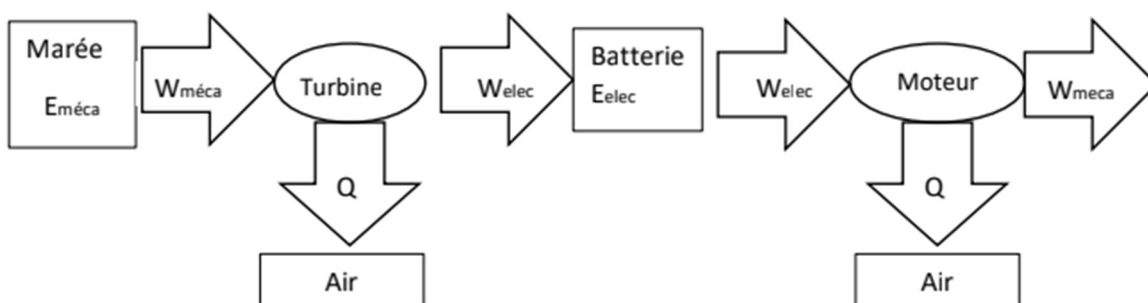
Dans le deuxième cas, on modifie le volume de notre récipient fermé en le gardant à température constante, ce qui entraîne un changement de pression.

Dans le troisième cas, notre récipient est flexible, donc il peut changer de volume. On modifie la température du gaz ce qui entraîne un changement de volume, en le gardant à pression constante.

Nomme la transformation présente dans ces 3 cas !

CORRECTION

Exercice 1



Rendement : $\rho = \rho_{turbine} \times \rho_{moteur}$

Exercice 2

Le premier est une transformation isochore, car la température change, la pression change mais le volume de notre gaz reste le même puisqu'il est dans un récipient fermé.

Le deuxième est une transformation isotherme, car le volume et la pression changent, seule la température reste constante.

Le troisième est une transformation isobare, car la température et le volume changent, ce qui veut dire que la pression ne change pas.

Bon t'as vu c'était facile, maintenant t'as plus qu'à déchirer ta première IE de Thermo !!

Chapitre 2 : Etat de la matière et gaz parfait

Salutations et bienvenue dans ce lieu où se mélangent alchimie et magie. Ce lieu rassemble l'ensemble des connaissances sur les états physiques de la matière et sur les gaz parfaits. Donc n'aie crainte, la thermodynamique n'aura plus aucun secret pour toi, et tu deviendras le plus grand sorcier du royaume. Ne doute pas de toi, le talent paye toujours (c'est faux). Révise bien ce chapitre pour ta première IE. En tout cas, pas de panique, travaille sereinement et tu réussiras, car c'est le destin pelo.

Déjà petite dédicace, à mon île 97460, dédicace à Milo de m'avoir laissé sa chambre, dédicace à mon ex-coloc qui à préférer un autre homme que moi, dédicace à petit farfadet malicieux qui a toujours était perdu en cours, dédicace à mon zarab burlesque, dédicace au co-auteur de ce chapitre qui fait passer les culottes avant les potes, dédicace à Amber et son petit chien jaune qui m'aura fait rater ma journée à la friperie, dédicace à tous les gens qui ont été là pour moi.

Logann

Commençons par une dédicace aux daltons, le meilleur groupe de pote qu'on pourrait avoir, merci à la musulmane qui mange les paninis du Prévert parce qu'un mec qui s'appelle Youssouf lui a dit « tkt c'est halal ». Merci à Clémence l'amour de ma vie, qui n'est même pas CDP :-D. Merci au co-auteur de ce chapitre, le mec le plus canard que je connaisse, hein mon bebew. Enfin, dédicace au Shatta group sans qui on ne serais pas CDP !!! RPZ Grigny la grande borne.

Simon

COURS

I. Propriétés des états de la matière

Comme tu dois le savoir, il existe trois états de la matière qui recèlent de propriétés différentes et qui sont résumées dans le tableau qui suit :

	Etat gazeux	Etat liquide	Etat solide
Distance intermoléculaire	40 Å	4 Å	2 Å
Interactions entre les particules	<i>Aucune</i>	<i>Non Négligeable</i>	<i>Forte</i>
Mobilité moléculaire	<i>Fort Etat désordonnée</i>	<i>Faible</i>	<i>Très faible</i>
Forme et volume	<i>Pas de forme ni de volume défini</i>	<i>Pas de forme définie</i>	<i>Volume et forme propre</i>

Compressibilité	<i>Compressible</i>	<i>Faiblement compressible</i>	<i>Faiblement compressible</i>
Caractéristique	<i>Désordre complet</i>	<i>Ordre à courte distance</i>	<i>Etat le plus ordonné</i>

II. Propriétés usuelles thermodynamiques

La notion de capacité thermique est détaillée par la suite.

Capacité thermique (ou capacité calorifique) : grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'à un corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. C'est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un Kelvin. Unité : $J.K^{-1}$

C'est une grandeur **extensive**.

Les grandeurs **intensives** associées sont :

- **Capacité thermique molaire** en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ notée \bar{C} avec une petite barre horizontale au dessus
- **Capacité thermique massique** en $J.K^{-1}.kg^{-1}$ notée C_m

Il existe deux valeurs particulières de la capacité thermique :

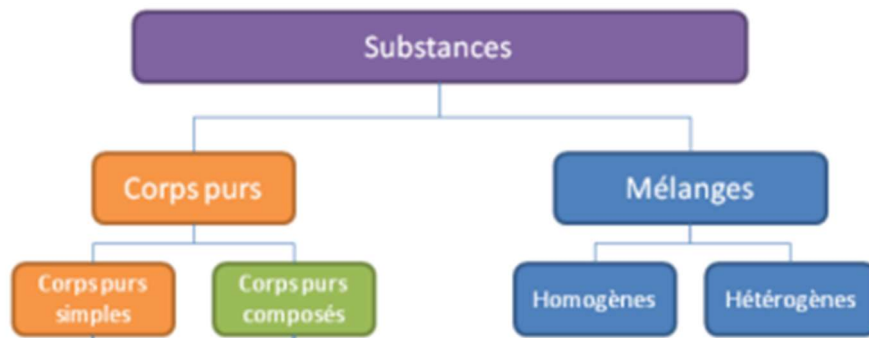
- La capacité thermique à pression constante notée **C_p**
- La capacité thermique à volume constant **C_v**

III. Constituants et phases

Constituants : espèces chimiques contenues dans le système

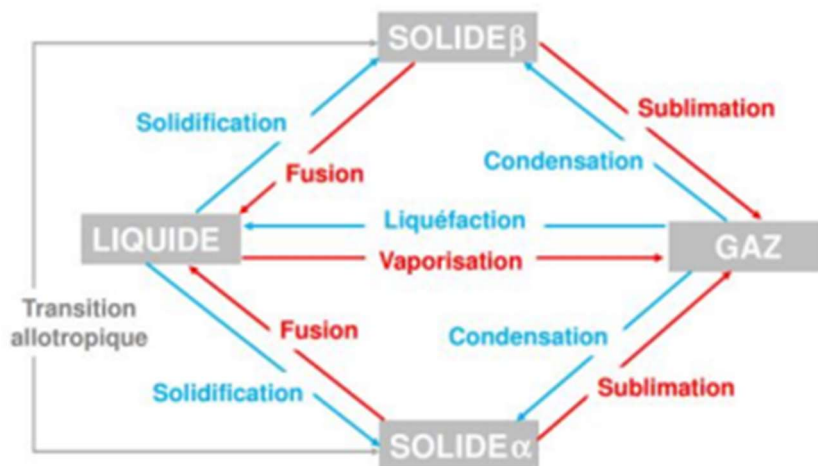
1 corps pur = 1 constituant

Phase : toute partie d'un système présentant les mêmes propriétés physiques en tous points (gaz, liquide, solide)



IV. Changements d'Etat

Le système peut passer d'un état physique à un autre par un changement d'état. Les changements d'état possibles sont les suivants :



La chaleur échangée lors d'un changement d'état est appelée **chaleur latente**, notée L .

Par convention la chaleur latente des transformations **exothermiques** (qui libèrent de la chaleur) est comptée négativement : $L_{vap}, L_{sub}, L_{fus} < 0$

Celle des transformations **endothermiques** (qui captent de la chaleur) est comptée positivement : $L_{sol}, L_{cond}, L_{liqu} > 0$

La variation de volume du système lors du changement d'état est liée au travail échangé lors de cette transformation.

Il faut retenir qu'au cours d'un changement d'état, le système est en permanence en état d'équilibre.

V. Les lois des daltons

Les lois de Dalton sont valables pour les mélanges de gaz. Elles permettent de déterminer les proportions d'un des gaz dans un mélange.

On définit la **fraction molaire** x_i qui est la proportion d'une espèce i en moles dans le mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} (<1)$$

On peut à partir de là définir la fraction massique w_i :

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot}} (<1)$$

On peut déduire de ces relations la masse molaire d'un mélange de n corps purs, définie par :

$$M = \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i$$

Avec M la masse molaire en kg/mol.

On peut alors parler de la **pression partielle**. C'est la pression individuelle exercée par chacun des gaz d'un contenant.

On a: $P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$

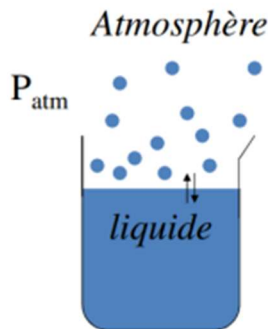
Avec P_x la pression partielle du gaz dans le mélange, c'est-à-dire la pression de ce gaz seul dans le récipient (occupant le volume V_{tot})

VI. Pression de vapeur saturante

La notion de pression de vapeur saturante est fondamentale pour comprendre la suite de ton cours de thermo.

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

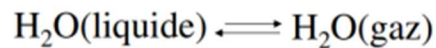
D'après la Loi de Dalton, en phase gaz :



$$P_{\text{atm}} = P_{\text{air sec}} + P_{\text{eau}}$$

= pression partielle de l'eau dans l'atmosphère

Si **équilibre entre une phase liquide et une phase gaz** :



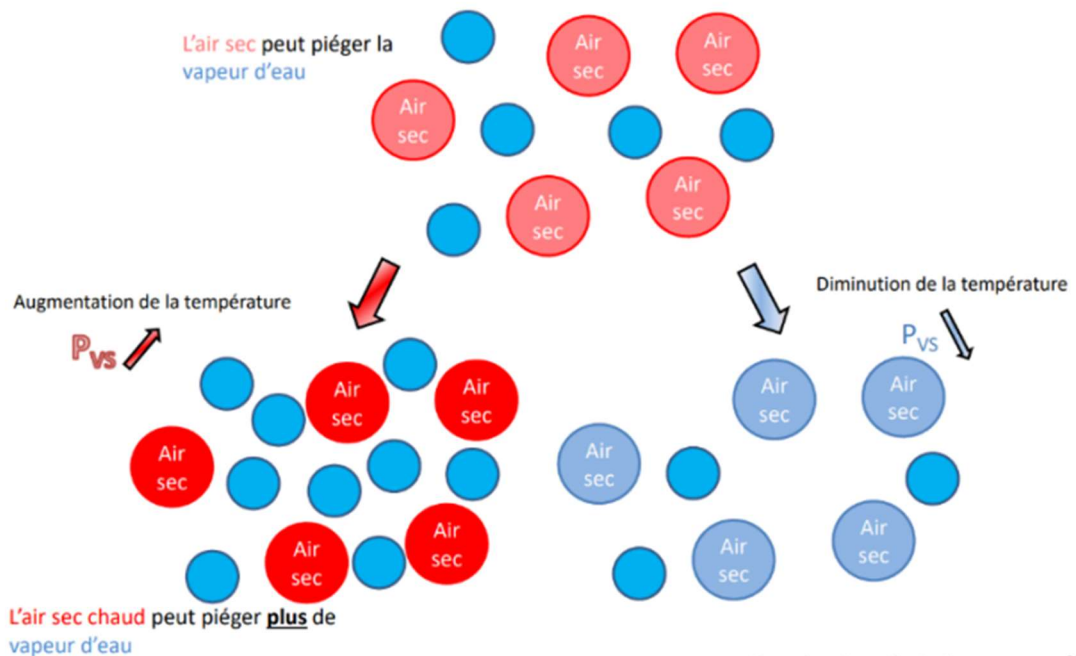
$$P_{\text{eau}} = P_{\text{vs}}(\text{eau})$$

= pression de vapeur saturante de l'eau dans l'atmosphère

On comprend ici que dans le cas d'un **corps pur**, la pression de vapeur saturante est simplement la pression de ce corps lorsqu'il est présent à la fois sous forme liquide et sous forme gazeuse.

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

Un petit schéma pour mieux comprendre :



On distingue alors plusieurs cas :

- Si $P_i > P_{vs}$: le système n'est pas à l'équilibre : le gaz va se liquéfier et P_i va donc diminuer (soit jusqu'à atteindre P_{vs} à l'équilibre liquide-gaz, soit jusqu'à liquéfaction totale).

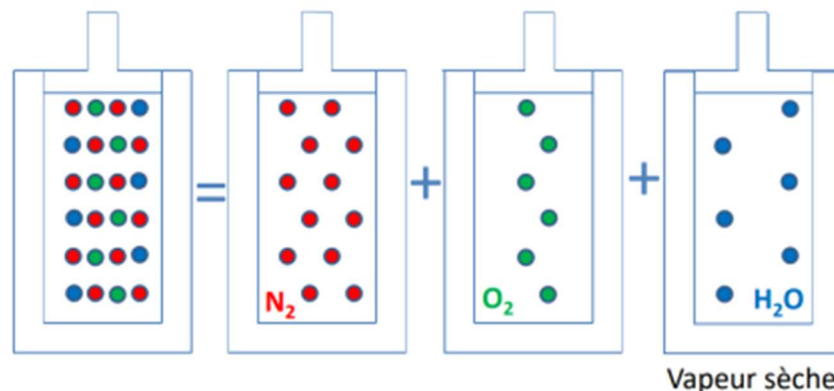
- Si $P_i < P_{vs}$: le système n'est pas à l'équilibre : du liquide va s'évaporer et P_i va donc augmenter (soit jusqu'à atteindre P_{vs} , soit jusqu'à évaporation totale).
- Si $P_i = P_{vs}$: le système est à l'équilibre, avec cohabitation de la phase gazeuse et liquide

VII. Humidité relative

Souvent, pour résoudre les exercices on te donnera l'humidité relative. Tu pourras alors faire le lien avec la pression de vapeur saturante (formule/définition vu juste avant).

L'**humidité relative (HR)** est une mesure de la vapeur d'eau dans l'air. Plus précisément, il s'agit de la quantité de vapeur d'eau présente dans l'air, exprimée en pourcentage (% HR) de la quantité nécessaire pour atteindre un niveau de saturation à la même température.

L'HR est hautement proportionnelle à la température et très sensible aux variations de la température. Autrement dit, si ton système a une température stable, ton HR sera également stable. Tout comme la température, l'humidité relative dépend également de la pression du système donné.



$$HR(T > T_{amb}) = \frac{P_{H_2O}}{P_{vs,H_2O}(T > T_{amb})} \times 100 < HR(T_{amb})$$

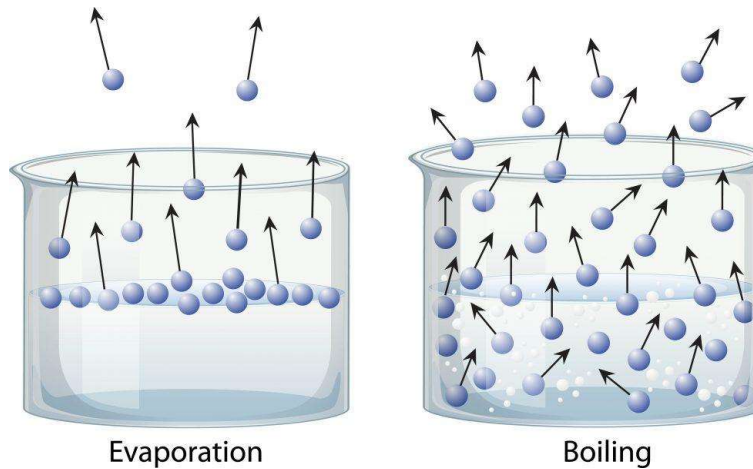
On comprend donc que si on introduit de la vapeur d'eau dans de l'air saturé avec $HR = 100\%$ il y aura formation de gouttelettes d'eau.

VIII. Différence entre ébullition et évaporation

Attention à ne pas confondre les phénomènes d'ébullition et d'évaporation.

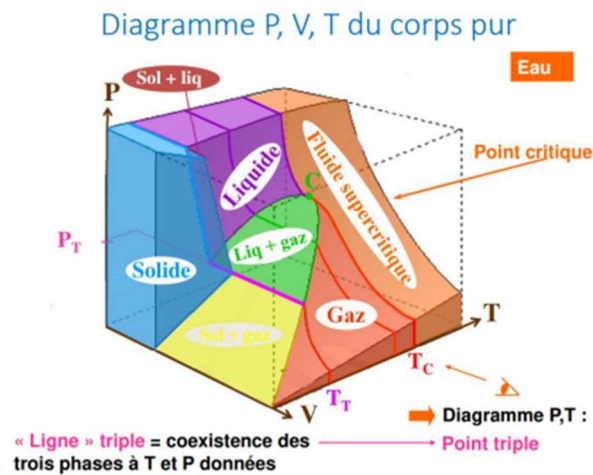
L'évaporation est un phénomène de surface lent qui se produit quand $T < T_{ébullition}$ et $P_{vs} < P_{atmosphère}$.

L'ébullition est un phénomène volumique rapide qui se produit lorsque $T = T_{\text{ébullition}}$ et $P_{vs} = P_{\text{atmos}}$ ère.

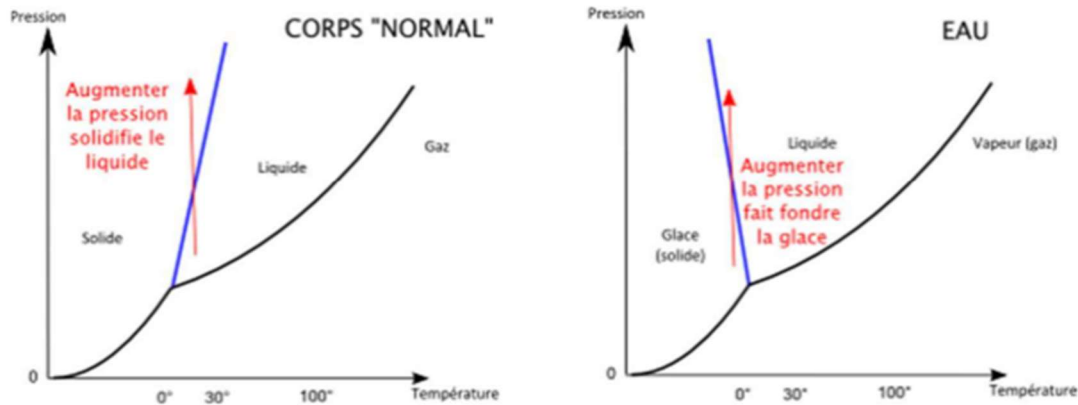


IX. Diagramme, P, V, T

Il existe des liens entre la pression, la température et le volume d'un corps. On peut tracer des graphes permettant de représenter un phénomène. Pour cela on utilise la représentation suivante :



Le cas de l'eau est particulier et son diagramme Température, Pression est à retenir. Pour la très grande majorité des corps la courbe bleue sur le schéma qui suit est croissante en fonction de la température, mais pour l'eau c'est l'inverse. C'est ce qui nous permet de faire du ski. Comme on augmente la pression avec notre poids sur les skis, la glace sous les skis fond et cela nous permet de glisser.



X. Le modèle des gaz parfait

Souvent, dans les exercices, on assimilera les gaz étudiés à des gaz parfaits. Un gaz parfait est un gaz pour lequel l'énergie potentielle d'interaction des molécules est négligeable devant leur énergie cinétique. Ainsi en général, les gaz réels tendent vers le comportement des gaz parfaits lorsque leur pression devient faible, c'est-à-dire quand les chocs (interactions) entre les molécules deviennent rares.

Il y a une seule formule à retenir et qui va permettre de résoudre tous les exercices :

$$\text{Loi des gaz parfaits : } P \times V = n \times R \times T$$

Avec

P : la pression en Pascals

V : le volume en m^3

n : la quantité de matière en moles

R : la constante des gaz parfaits qui vaut $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T : la température en Kelvins

Attention aux unités !!!

La **masse volumique** d'un gaz parfait est sa masse par unité de volume : $\rho = \frac{m}{v}$

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

$$\text{On a donc : } d_{1/2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Lorsque l'air ($M_{\text{air}} = 28.8 \text{ g/mol}$) est pris comme gaz de référence on a : $d_{\text{gaz}/\text{air}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$

EXERCICES

Exercice 1

On introduit 100g d'air dans une enceinte fermée, de volume égal à 5.00L et maintenue à une température de 25.0°C.

1) Calcule la pression à l'intérieur de l'enceinte.

L'enceinte est ensuite chauffée jusqu'à 90°C en maintenant la pression constante à l'aide d'un piston.

2) Calculez la quantité d'énergie calorifique apportée à l'air pour permettre cette augmentation de température.

3) Calculez le volume final de l'enceinte en litres.

Données : $C_p = 29.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $C_v = 20.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice 2

On appelle « vapeur sèche » la vapeur qui règne en l'absence de toute phase liquide. On introduit une masse $m = 4\text{g}$ d'eau ($M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$) dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ initialement vide et on le porte à la température $T_1 = 80^\circ\text{C}$.

Données : pression de vapeur saturante de l'eau : $P_{vs80^\circ\text{C}} = 0,466 \text{ bar}$, $P_{vs100^\circ\text{C}} = 1 \text{ bar}$

- 1) Montrer que la vapeur d'eau est saturante, c'est à dire que la pression de l'eau est égale à 0,466 bar. Toute l'eau est-elle passée en phase vapeur ? Si ce n'est pas le cas, quelle masse d'eau est restée liquide ?
- 2) On porte le récipient à la température $T_2 = 100^\circ\text{C}$. Quelle est la nature du nouvel état d'équilibre ? Quelle est la pression P_2 ?

CORRECTION

Exercice 1

1) Soit P la pression dans l'enceinte :

$$P = \frac{m \times R \times T}{V \times M_{air}} = 100 \times 8.31 \times 298.5 \times 10^{-3} \times 28.8 = 17.2 \text{ bar}$$

2) Soit Q la quantité d'énergie cherchée :

$$\begin{aligned} Q &= n \times C_p \times (T_1 - T_2) = m_1 \times M_{air} \times C_p \times (T_2 - T_1) \\ &= 10028.8 \times 29.1 \times (90 - 25) = +6568 \text{ J} \end{aligned}$$

3) On sait que $P_i = \text{constante} = R \times T_i \times V_i = R \times T_f \times V_f$

$$D'o\grave{u} V_f = V_i \times T_f \times T_i = 6.1L$$

Exercice 2

1) Il y a 4 g d'eau donc une quantité de matière n_0 qui est égale à $n = 4/18$ mol soit : $n_0 = 0,22$ mol. La pression de vapeur est atteinte dès que la vapeur d'eau a une pression égale à 0,466 bar. Pour atteindre dans le volume 10 L cette pression, il faut une quantité de matière d'eau en phase vapeur n_v égale à $n_v = \frac{0.466 \times 105 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 80)} = 0.16$ mol

2) Autrement dit, nous avons introduit trop d'eau donc il va se former de l'eau liquide (ou, si l'eau a été introduite liquide, il va en rester dans l'enceinte).

Conclusion : la pression de vapeur saturante est atteinte et la pression de l'eau est donc égale à $P_{vs} = 0,466$ bar. 0,16 mol d'eau est passée en phase vapeur. Donc pas toute l'eau, il reste $0,22 - 0,16$ mol = 0,06 mol d'eau liquide. Soit une masse restante $m_{restante}$ d'eau liquide qui est : $m_{restante} = 1,08$ g. Il faudra descendre à très très basse température pour le liquéfier et à température très proche du zéro absolu, on pourra l'observer solide sous une pression élevée

2) A 100°C, la pression de vapeur saturante est égale à 1 bar. Dans le récipient, cela veut dire que la quantité de matière d'eau en phase gazeuse est dans ce cas n_v' telle que : $n_v = \frac{1 \times 105 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273 + 100)} = 0.32$ mol

Cette quantité n'a pas été introduite dans l'enceinte, donc on ne pourra pas atteindre la pression de vapeur saturante. Nous aurons donc en phase vapeur la totalité de l'eau introduite, soit 0,22 mol et la pression finale sera

$$p_f = \frac{0.22 \times 8.314 \times (273 + 100)}{10 \times 10^{-3}} = 68252 Pa$$

La pression finale dans l'enceinte vaut $P_f = 0,68$ bar

Chapitre 3 : Le premier principe de la thermodynamique

Salut ptit biz,

Si t'es en train de lire ces mots, c'est sûrement que t'as besoin d'un ptit coup d pouce en thermo et plus particulièrement sur le 1^{er} Principe. Alors pas de panique, en bossant ça va le faire. Dans tous les cas, faut pas oublier le seul et unique objectif : la Validation.

Si t'es là c'est que t'en est déjà au second semestre. T'as déjà fait plus de la moitié de l'année et je peux te dire que ça va aller encore plus vite à la fin alors bosse mais profite aussi au max de tout c'que tu peux faire tous les jours.

Dédicaces à tous les Ins'Astérix, j'ai kiffé la semaine de campagne, super ambiance. On s'est donné à fond, surtout Tritri...Petite pensée au char de César aujourd'hui disparu, on y avait mis du cœur avec l'Allemand.

Grosses pensées aussi aux cocos de la 410, les Marseillais, le T et aussi au meilleur coturne, j'ai nommé Mister Chraaay (sauf quand tu laisses tes pots de cassoulet sur le lavabo).

Pour finir, une petite pensée pour ma miff d'origine, aujourd'hui enterrée, les INSANE. Que des gens au top, dommage que ce soit fini.

Le Max

I. Définitions

1) Le travail des forces de pression

En thermodynamique, le **travail** (W) effectué par un système correspond à l'énergie transférée par le système à son environnement. Le travail est donc un processus effectué par un système ou sur un système.

Dans le cadre de notre chapitre, et plus généralement de la thermodynamique, nous retiendrons la formule suivante, à bien connaître par cœur et qui servira dans de nombreux exercices :

$$dW = -P_{ext}.dV \text{ ou } W = -\int P_{ext}.dV$$

Avec P_{ext} la pression extérieure, V le volume et, bien évidemment, W le travail (en J dans le S.I.).

Deux exemples intéressants à retenir (mais surtout à comprendre !) pour le calcul des forces de pression et qui te seront utiles pour les exercices sont les suivants :

- Dans le cas d'une transformation monotherme et réversible, on a $P=P_{ext}$ et $T=cste=T_a=T_b$, d'où :

$$W_{rev} = - \int_A^B P_{ext} dV = - \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = -nRT \ln(V_b/V_a)$$

- Dans le cas d'une transformation monotherme irréversible, on a $P_{ext}=P_b$, d'où :

$$W_{irrev} = - \int_A^B P_{ext} dV = -P_b \int_A^B dV = -P_b(V_b - V_a)$$

Il y a plus généralement deux cas très simples dans lesquels l'intégration n'est pas nécessaire :

- Transformation à P_{ext} constante (comme vu au-dessus) :

$$\mathbf{W} = -P_{ext} \cdot \Delta V$$

- Transformation isochore, c'est à dire quand $\Delta V=0$: $\mathbf{W}=0$

2) Convention de signe ou « convention du banquier »

La convention du banquier pour qualifier les échanges (travail ou chaleur) est la suivante :

- Ce qui est reçu par le système est compté positivement.
- Ce qui est cédé par le système est compté négativement.

Par exemple, quand tu calcules un travail, il est souvent, très utile de commenter le signe de celui-ci, cela te permet de donner des renseignements sur la transformation. Pour cela, rien de plus simple, tu peux retenir :

Dans le cas d'une expansion : $dV > 0$

Dans le cas d'une compression : $dV < 0$

3) Energie interne U

Par définition, l'énergie interne \mathbf{U} d'un système résulte de la somme de l'énergie cinétique microscopique $E_{c_{micro}}$ et l'énergie potentielle microscopique $E_{p_{micro}}$. Ainsi, on a la relation suivante :

$$U = \sum E_{c\text{micro}} + \sum E_{p\text{micro}}$$

4) Energie totale

L'énergie totale d'un système E_{totale} est donc la somme des énergies macroscopiques et des énergies internes du système :

$$E_{\text{totale}} = \sum E_{c\text{macro}} + \sum E_{p\text{macro}} + U$$

II. Premier principe

1) Enoncé

Cet énoncé concerne les systèmes isolés qui ne peuvent échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur. « L'énergie totale E_{totale} d'un système isolé se conserve. » C'est dans ce principe de conservation de l'énergie qu'est traduite la relation suivante :

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

Avec W le travail et Q la chaleur.

Dans les exercices, le système sera généralement mécaniquement au repos. Les variations internes d'énergies cinétiques et potentielles sont donc nulles et le premier principe se réduit à la formule suivante :

$$\Delta U = W + Q$$

Remarque : Au passage, notons que l'énergie interne U est une fonction d'état c'est à dire que sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial (et non pas du trajet suivi).

2) Diagramme de Clapeyron ou diagramme PV

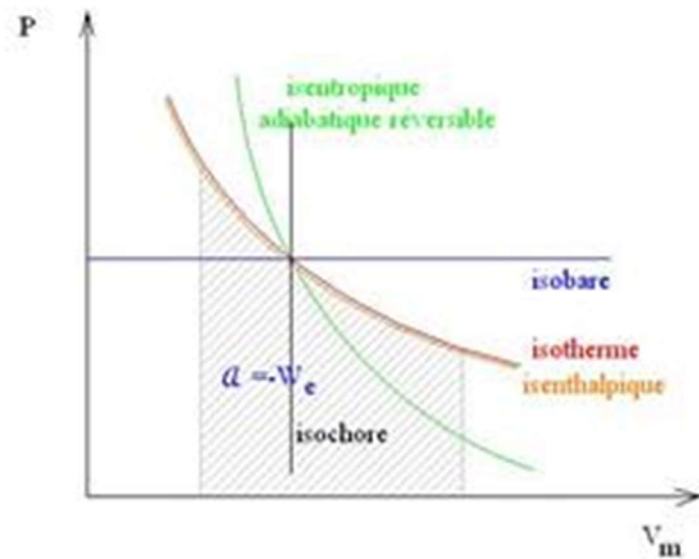
Le diagramme de Clapeyron, où le volume est en abscisse et la pression en ordonnée, permet de représenter un état thermodynamique ou une transformation par l'ensemble des couples (P, V) . Il te sera sûrement demandé d'en exploiter un ou même de le tracer dans un exercice relié au premier principe.

Comment représenter les principales transformations dans le diagramme de Clapeyron ?

D'abord, on a les :

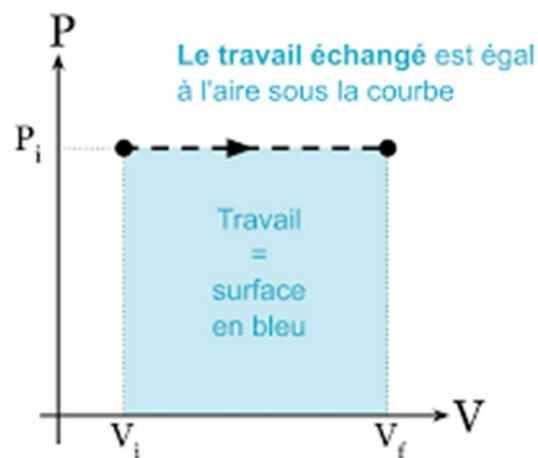
- transformations isobares représentées par des droites horizontales.

- transformations isochores représentées par des droites verticales.
- transformations isothermes des gaz parfaits représentées par des courbes d'équation $PV=cste$: ce sont donc des hyperboles.



Remarque : On n'a pas parlé des transformations adiabatiques réversibles (courbes d'équation ... mais tu verras ça dans le prochain chapitre).

Enfin, tu peux également exploiter ce diagramme pour trouver le fameux travail W . Je t'explique ça. Il est possible de lier le travail et son signe au tracé d'une transformation dans un diagramme de Clapeyron. Tout d'abord, la valeur absolue du travail échangé par le système lors d'une transformation thermodynamique est égale à l'aire sous la courbe du diagramme de Clapeyron.



Pour déterminer le signe, il ne reste simplement à regarder le sens que prend la transformation :

- Si la transformation est effectuée dans le sens direct (ou trigonométrique): $W_{\text{total}} > 0$
- Si le cycle s'effectue dans le sens indirect (des aiguilles d'une montre) : $W_{\text{total}} < 0$

III. Quelques conseils

Voilà, le cours sur le premier principe est déjà terminé mais si tout ça te paraît encore flou, tu peux t'entraîner avec les exercices que je te propose juste après. Surtout, va voir le Chapitre 4 qui est dédié à l'application de ce premier principe, il te sera très utile pour les exercices un peu plus compliqués.

Le plus important en thermo, c'est de réussir à comprendre l'énoncé. Donc avant de foncer tête baissée dans ton exo, prends le temps de bien comprendre de quoi il s'agit : quel est ton système, quelles sont les transformations mises en jeu etc.

Si ça peut t'aider, n'hésite pas à faire des dessins ou des schémas !

La thermo, c'est aussi pas mal de cours à comprendre (et à apprendre) mais si tu fais bien attention, tu verras que c'est souvent les mêmes exercices types qui reviennent, donc n'hésite pas à bien les retravailler si tu veux être efficace !

EXERCICES

Exercice 1

On réalise une compression isotherme d'une mole de gaz que l'on considère comme parfait contenu dans un cylindre de section S . La température est maintenue constante ($T=30^\circ\text{C}$) tout au long de l'expérience par un thermostat. P_1 et P_2 sont les pressions initiale et finale : P_1 équivaut à la pression atmosphérique et $P_2 = 10$ bar.

1. Comment représenter une compression isotherme en coordonnées (P,V) (ou dans le diagramme de Clapeyron) ?
2. Calculer le travail fourni W_1 à une mole de gaz parfait. Commentez le signe.

On réalise maintenant cette compression brutalement : en posant sur le piston de section S une masse m calculée de sorte que la pression finale à l'équilibre soit P_2 à la température T .

3. Discuter du caractère réversible de la transformation.

4. Calculer le travail fourni W_2 à une mole de gaz parfait.

Exercice 2

On vaporise sous 1 bar, 1kg d'eau à 100°C. En tenant compte de la chaleur latente de vaporisation de l'eau et de la masse volumique de l'eau à cette température, calculer :

1. La quantité de chaleur échangée avec l'extérieur.
2. Le travail échangé avec l'extérieur (la vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait).
3. La variation d'énergie interne du système après vaporisation.

CORRECTION

Exercice 1

1) Comme la compression est isotherme, T est constante. De plus, comme nous avons considéré le gaz comme parfait, tu reconnais facilement qu'on va devoir utiliser ta formule préférée: $PV=nRT=cste$, ici $P=cste/V$. Il s'agit de la formule d'une hyperbole. **2)** Compression réversible isotherme

Etat initial 1	Etat final 2
$P_1 = 1\text{atm} = 101325\text{Pa}$	$P_2 = 10\text{bar} = 10\dots\text{Pa}$
$V_1 = ?$	$V_2 = ?$
$T = 30^\circ\text{C} = 303\text{K}$	$T = 30^\circ\text{C} = 303\text{K}$
$n = 1\text{mol}$	$n = 1\text{mol}$

On a la formule du travail élémentaire qui s'écrit :

$$dW = -P_{\text{ext.}} dV$$

Comme on se place dans une transformation réversible et monotherme on peut écrire :

$$W_1 = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Or $PV=nRT=cste$ donc $d(PV)=0$ donc $PdV=VdP=0$ donc $\ln(V)=-\ln(P)$

On obtient donc $W1 = -nRT \ln\left(\frac{V2}{V1}\right) = nRT \ln\left(\frac{P2}{P1}\right) = 5767 J$

3. Il y a maintenant une descente brusque du piston. La transformation n'est alors plus mécaniquement réversible car la pression du gaz n'est pas définie au cours de l'évolution. La transformation est donc irréversible.

4. La pression change brutalement lors de la transformation, elle n'est pas la même avant et après. Celle qui nous intéresse est la pression finale à l'équilibre P2.

$$\begin{aligned} W2 &= - \int_{v1}^{v2} P2 dV = -P2 \int_{v1}^{v2} dV \\ &= -P2(V2 - V1) = P2 \cdot V2 \left(\frac{V1}{V2} - 1\right) = nRT \left(\frac{P2}{P1} - 1\right) = 22,34 kJ \end{aligned}$$

Exercice 2

1. $Q = m \cdot L_{vap} = 1000 \times 2257 = 2257 \text{ kJ}$

2. Formule du travail élémentaire : $dW = -P_{ext} \cdot dV$

Or P_{ext} est constante et vaut $P_{ext} = 10^5 \text{ Pa}$ D'où $W = -P_{ext} \cdot dV = -P_{ext}(V_{final} - V_{initial})$

Pour $V_{initial}$: $(1 \text{ kg} = 0.001 \text{ m}^3)$

D'après la loi des gaz parfaits : $V_{final} = \frac{nRT}{P} = \frac{mRT}{MP} = 1.72 \text{ m}^3$

$W = -172 \text{ kJ}$

3. Premier principe : $\Delta U = W + Q = -172 + 2257 = 2085 \text{ kJ}$

Chapitre 4 : Le second principe de la thermodynamique

Salut p'tit biz !

Si tu es arrivé(e) sur cette page, c'est que tu prépares sûrement ton IE de thermo. Pour le second principe, t'as besoin de bien connaître les chapitres d'avant, donc n'hésite pas à revenir sur tes cours, ou à lire les autres chapitres de l'annale.

Mais avant de commencer, les dédicaces:

D'abord évidemment, gros cœur sur L'équipe a jojo, pour toutes les kfet, tous les vendredis soir plus ou moins terrifiants, à passer en boucle La tête à l'envers et Le chasseur (ça devient presque un hymne à ce niveau la)

Dédicace aussi aux ZZ, avec qui on a passé une super inté, et même si les repas de miff c'est devenu un peu compliqué, on vous adore

Gros bisous aussi aux minions, c'est quand même grâce à vous que je peux écrire tout ça, on a passé une super campagne et pré-campagne (même si on en pouvait plus de cette peinture jaune qui part pas). On pense fort à la Charliste #jesuischarliste

Dédicace à Hanna et Quentin, notre petit trio de classe grâce à qui les journées passent beaucoup plus vite. Et même avec l'aigreur de Quentin et les questions d'Hanna j'ai adoré passer mon année avec vous

Et évidemment grosse dédicace à mes 3 zz prefs (3.7), à notre passion (addiction) pour les potins, heureusement que vous êtes là, je vous aime fort. <3

Bonne chance pour la thermo !

Lisa

I. Définitions

1) L'entropie

L'entropie c'est en résumé la **mesure du désordre** entre les particules d'une substance.

C'est une **fonction d'état**, toujours liée à un système, qui est **extensive**. Elle s'exprime en **J.K⁻¹**, et se note **S**. La formule de l'entropie est :

$$S = k_B \ln \Omega$$

Avec $k_B = \text{cste de Boltzmann} = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

et Ω : nombre possible de compositions microscopiques des particules

Pour un système isolé, l'entropie ne peut qu'augmenter jusqu'à un maximum d'entropie appelé : **l'état d'équilibre**.

Le calcul des variations d'entropie permet de savoir si une transformation est réversible ou non, ou encore de calculer la chaleur formée lors d'une transformation réelle.

2) Le second principe

Le second principe énonce 3 choses :

- La chaleur se déplace toujours **du corps chaud vers le corps froid**.
- Si la transformation doit se faire dans l'autre sens (de température basse à température haute), il faut un **apport d'énergie**.
- L'irréversibilité amène la conservation de l'énergie à diminuer sa qualité et sa quantité d'énergie.

Pour un univers isolé : $S_{univers} = \sigma + ext$ avec σ : système étudié et ext : système externe

On a : $\Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{ext}$

Si :

$\Delta S_{univers} = 0 \rightarrow$ Transformation réversible

$\Delta S_{univers} > 0 \rightarrow$ Transformation irréversible

$\Delta S_{univers} < 0 \rightarrow$ Transformation impossible

Une autre formule de la variation d'entropie est très utile :

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

avec H : enthalpie de la réaction

3) Variations d'entropie

Les différents cas de variations d'entropie sont :

- ❖ Dans un système fermé noté ΔS_{σ} :

Ici $\Delta S_{ext} = 0$, on a donc la variation infinitésimale de l'entropie :

$$dS_{univers} = \delta S_{\sigma} = \delta Q_{rev}$$

Puisqu'on sait que l'entropie est une fonction d'état, on peut trouver pour chaque transformation irréversible, un chemin réversible afin de calculer $dS_{univers}$, en faisant bien attention que **l'état initial et l'état final soient identiques**.

Donc, pour la variation de l'entropie de l'état A à B on trouve :

$$\Delta S_{\sigma} = \int_A^B \frac{\delta Q_{ext}}{T}$$

Pour une réaction adiabatique réversible, on a $\delta Q = 0$ donc $dS = 0$

❖ Pour le milieu extérieur :

Le milieu extérieur est assimilé à un thermostat. Un thermostat c'est un dispositif très grand. Puisqu'il est très grand, on considère que sa température est constante même s'il y a un transfert de chaleur Q avec l'extérieur. Sa capacité calorifique est infinie. On a donc la variation d'entropie avec l'extérieur qui vaut :

$$dS_{ext} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{-\delta Q_{rev,\sigma}}{T_{ext}}$$

Attention, le **"-"** dans cette formule est valable pour toutes les réactions, réversibles ou non !

Dans le cas d'un changement d'état on a $dS_{ext} = \frac{nL}{T}$

avec n : quantité de matière en moles

et L : la chaleur latente du changement d'état

II. Méthodologie d'exercice

1° Tu lis l'énoncé et tu repères quelle variation d'entropie on te demande de calculer et les valeurs utiles qui vont avec. Si un schéma t'aide pour avoir une meilleure idée un système, surtout t'hésite pas à en faire.

2° Tu détermènes si tu es dans une réaction "particulière" (isobare, isotherme, isochore, adiabatique etc.), car dans certains cas, ça simplifie le calcul.

Les deux premières étapes sont super importantes pour savoir quelle formule tu utilises et s'il y a des choses qui te manquent. Si tu sais plus dans quel cas $Q=0$, ou encore l'expression de Q, là il faut que tu ailles checker les chapitres des potes justes avant et faire tes meilleures fiches de révision.

3° Tu souffles un bon coup si t'es entrain de paniquer en IE, et puis tu te lances, ça va le faire !

EXERCICES

Exercice 1

Un thermostat contenant de l'eau est à 97°C. La température ambiante est de 27°C. Au bout d'un moment, 4180 J sont dégagés vers l'extérieur à travers les parois du thermostat. Déterminer :

- 1) La variation d'entropie de l'eau dans le thermostat
- 2) La variation d'entropie de l'air ambiant
- 3) Si le processus a été réversible ou irréversible

Exercice 2

Calculer la variation d'entropie de l'univers (système + milieu extérieur) dans les cas suivants :

- 1) 1 kg d'eau liquide à 20°C est mis en contact avec une source de chaleur à 370 K.
- 2) 1 kg d'eau liquide à 20°C est mis en contact avec une source de chaleur à 320 K puis avec une source à 370 K.

Il n'y a pas de vaporisation et la pression est constante.

Données : $c_p = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Exercice 3

A partir d'un état A ($2\text{atm}, 12,2\text{L}, 298\text{K}$), calculer les variables P, V, T puis $W, Q, \Delta S_\sigma$ pour chaque état d'équilibre d'un gaz parfait diatomique :

- AB Isochore réversible jusque $P_B = 1,5\text{atm}$
- BC Isobare réversible jusque $T_C = T_A = 298\text{K}$
- CA Isotherme réversible jusque l'état A

Données : $\underline{c_p} = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\underline{c_v} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

CORRECTION

Exercice 1

1) On sait qu'il y a 4180 J qui ont été échangées avec l'extérieur. On a donc $Q = 4180$ J pour le thermostat σ . Le système cède de l'énergie, la variation d'entropie sera donc négative.

On calcule la température $T(K) = 97(^{\circ}C) + 273 = 370K$

$$\text{Donc on a : } \Delta S_{\sigma} = \int_{\sigma} \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = -\frac{4180}{370} = -11,30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) L'air ambiant gagne cette chaleur, donc pour le système milieu extérieur on a $Q = 4180J$

$$\text{Ainsi : } \Delta S_{ext} = \frac{4180}{300} = 13,93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3) On veut calculer la variation de l'entropie de l'univers, on a :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{ext} = -11,3 + 13,93 = 2,63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Puisque $\Delta S_{univers} > 0$, on en déduit que la transformation est irréversible.

Exercice 2

1) On sait que $Q_p = nC_p\Delta T$

$$\text{On a } \Delta S_{\sigma} = \int_{\sigma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\sigma} \frac{mC_p dT}{T} = mC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 1000 \times 4,18 \times \ln\left(\frac{370}{293}\right) = 975,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Par définition, $\Delta S_{ext} = -\frac{Q}{T}$ car la température d'une source de chaleur ne varie pas au cours du temps.

$$\Delta S_{ext} = \frac{mC_p\Delta T}{T} = \frac{1000 \times 4,18 \times (370 - 293)}{370} = -869,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Ainsi : } \Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{ext} = 975,3 - 869,9 = 105,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) On divise la transformation en deux parties (pour calculer facilement la variation d'entropie) :

La première transformation est celle allant de $T_1 = 20 + 273 = 293K$ à $T_2 = 320K$

$$\text{On a } Q_1 = mC_p\Delta T = 1000 \times 4,18 \times (320 - 293) = 112860J$$

La deuxième transformation est celle allant de $T_2 = 320K$ à $T_3 = 370K$

De la même manière que pour Q_1 , on a $Q_2 = 209000J$

D'après les formules utilisées au-dessus :

$$\Delta S_1 = 1000 \times 4,18 \times \ln\left(\frac{320}{293}\right) = 368,5 J \cdot K^{-1}, \text{ et } \Delta S_{ext_1} = -\frac{112860}{320} = -352,7 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 1000 \times 4,18 \times \ln\left(\frac{370}{320}\right) = 606,9 J \cdot K^{-1}, \text{ et } \Delta S_{ext_2} = -\frac{209000}{370} = -564,9 J \cdot K^{-1}$$

On sait que $\Delta S_{\sigma_{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 975,4 J \cdot K^{-1}$. On constate que la variation d'entropie du système est la même que celle calculée auparavant. Ceci est logique puisque S est une fonction d'état.

$$\text{On a également : } \Delta S_{ext_{tot}} = \Delta S_{ext_1} + \Delta S_{ext_2} = -917,6 J \cdot K^{-1}$$

$$\text{Enfin, } \Delta S_{univers} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{ext} = 57,8 J \cdot K^{-1}$$

La transformation est irréversible ($\Delta S_{univers} \neq 0$). On remarque également que si on multiplie les sources, on diminue $\Delta S_{univers}$.

Exercice 3

$$\text{Calculons d'abord } n : n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{(2 \cdot 101325 \cdot 12,2 \cdot 10^{-3})}{8,314 \cdot 298} = 1 \text{ mol}$$

AB – isochore :

On sait que AB est une transformation isochore, ainsi $V_B = V_A = 12,2L$ et $P_B = 1,5atm$ donc $T = \frac{P_B V_B}{nR} = 223K$

On sait que $\delta W = -PdV$ or $dV = 0$, car pas de variation de volume donc $W = 0$.

$$\text{Ainsi, } Q = \Delta U = n \underline{C_V} \Delta T = n \underline{C_V} (T_B - T_A) = 1,0 \cdot 20,8 \cdot (223 - 298) = -1560 J$$

$$\text{De plus, } dS_{\sigma} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{n \underline{C_V} dT}{T} \text{ donc } \Delta S_{\sigma} = n \underline{C_V} \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = -6,03 J \cdot K^{-1}$$

BC – isobare :

On sait que BC est isobare ainsi $P_C = P_A = 1,5atm$ et $T_C = 298K$ soit $V_C = \frac{nRT_C}{P_C} = 16,3L$

$$\text{On cherche } Q, \text{ sachant que la transformation est réversible, on a } Q = \Delta U - W = n \underline{C_V} (T_C - T_B) - \left(-nRT_B \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right)\right) = 1560 + 537 = 2097J$$

Puisque que la transformation est isobare, on a $Q = \Delta H = n \underline{C_p} \Delta T$

$$\text{Enfin, } dS_{\sigma} = \frac{dH}{T} = \frac{n \underline{C_p} dT}{T} \text{ d'où donc } \Delta S_{\sigma} = n \underline{C_p} \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) = 8,44 J \cdot K^{-1}$$

CA – isotherme :

Sachant que le cycle se referme, on possède déjà les données P, V et T. Comme U ne dépend que de T, on a :

$$\Delta U = 0 \rightarrow W = -Q = nRT_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = -1,0 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{12,2 \cdot 10^{-3}}{16,3 \cdot 10^{-3}}\right) = 718 \text{ J}$$

Ainsi $Q = -718 \text{ J}$

Donc, on obtient finalement $dS_\sigma = \frac{nRT_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right)}{T_A}$ d'où $\Delta S_\sigma = nR \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = -2,41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Chapitre 5 - Première Partie : Thermochimie

Coucou les bizs, je sais que c'est pas forcément facile de garder la motivation mais tenez bon, c'est bientôt la fin. La thermochimie c'est le dernier chapitre de l'année mais c'est vraiment pas le plus difficile, aucune raison que t'y arrive pas. Pour ça, je t'ai préparé un petit résumé du cours avec les points les plus importants à maîtriser pour que tu saches par où commencer pour réviser ce chapitre. Mais avant de commencer j'aimerais faire quelque dédicace.

Pour commencer, qui d'autre que la meilleure famille la Ace. On nous avait promis à l'inté qu'on resterait pas longtemps ensemble et que la Ace existait que à l'inté. C'est vrai qu'on est pas toujours les plus nombreux aux repas le soir mais les meilleurs sont là et c'est ça qui compte.

Ensuite, dédicace à la team des raidardataires, Miguel, Pierre et Alexis au Raid Insa Lyon. Même s'il a fait un peu trop chaud pour moi, ces trois jours resteront un souvenir incroyable de cette première année et on y retourne sans hésitation l'année prochaine.

Enfin, dédicace aux fiminions : les journées de tournage un peu bancales, les soirées cartons qui durent bien longtemps, les réveils à 5h pendant la campagne... que des moments mémorables avec vous.

Jules

Cours

I. Réaction chimique

1) Notions fondamentales

- Un système chimique est un système thermodynamique dans lequel peut avoir lieu une réaction chimique
- Les réactions chimiques se font sans échange de matière avec l'extérieur et sont des transformations monothermes, c'est-à-dire que soit la pression est constante, soit le volume est constant. Ces transformations peuvent être :
 - Des changements d'états
 - Des réactions chimiques
 - La capture ou la libération d'électrons
- On définit la chaleur de réaction $Q_r(T)$:
 - $Q_r(T) > 0$: Réaction endothermique = qui nécessite un apport de chaleur
 - $Q_r(T) < 0$: Réaction exothermique = qui libère de la chaleur
 - $Q_r(T) = 0$: Réaction athermique

2) Energie interne et enthalpie de réaction

- Pour un système chimique en évolution, l'état dépend de l'avancement de la réaction ξ (en mol)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right) \cdot d\xi \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) \cdot dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right) \cdot d\xi$$

Pour $\xi = 1 \text{ mol}$:

$$\Delta_r U_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$



Variation d'énergie interne de la réaction avec T et V constants.

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



Variation d'enthalpie de la réaction avec T et P constants.

- Pour une réaction monotherme et isochore, totale, d'avancement ξ_{max} :

$$\Delta U = Q_v = \xi_{max} \cdot \Delta_r U_{T,V}$$

- Pour une réaction monotherme et isobare, totale, d'avancement ξ_{max} :

$$\Delta H = Q_p = \xi_{max} \cdot \Delta_r H_{T,P}$$

- Relation entre ΔH et ΔU :

$$\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n_{gaz}$$

II. Enthalpie standard de réaction

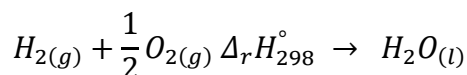
1) État standard

Convention internationale : pression standard : $P_0 = 1 \text{ bar}$

L'état physique d'un composé dépend aussi de sa température, on note l'enthalpie standard de réaction sous P° , à 298K, pour $\xi = 1 \text{ mol}$: $\Delta_r H_{298}^\circ$

2) Réaction standard de formation

Il s'agit d'une réaction de formation d'un composé à T et P° à partir des éléments qui le constituent, pris dans leur état physique standard de référence (à T et P°), par exemple :



L'enthalpie standard molaire de formation sert à calculer des enthalpie standard de réaction, pour un corps simple (dans son état standard de référence), elle est nulle.

$\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(l)})$ est l'enthalpie molaire standard de formation de $H_2O_{(l)}$

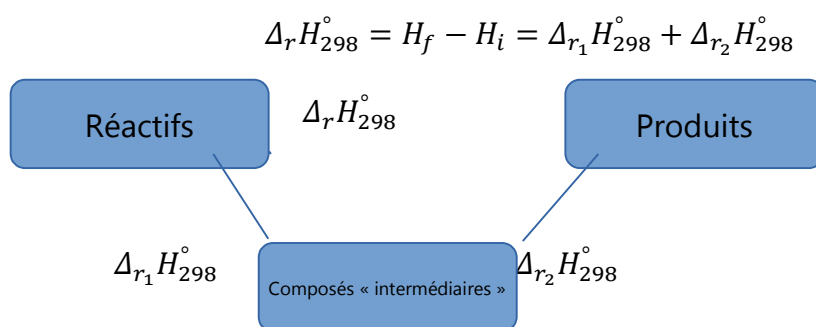
3) Loi de Hess

$$\Delta_r H_{298}^\circ = H_f - H_i = \sum_{j=1}^{n_{\text{produits}}} \nu_j \Delta_f H_{298}^\circ(j) - \sum_{i=1}^{n_{\text{réactifs}}} \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ(i)$$

ν_j et ν_i étant les coefficients stœchiométriques des produits et réactifs

La loi de Hess est utilisable pour les transformations chimiques et les changements d'états.

H étant une fonction d'état, il est possible de calculer l'enthalpie standard de réaction en créant un cycle fictif (Plusieurs possibilités) :

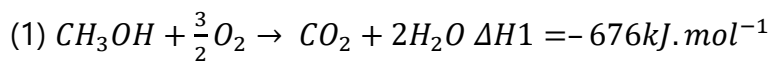


EXERCICES

Exercice 1

Calcule la variation d'enthalpie de la réaction suivante : $C + 2H_2 + O_2 \rightarrow CH_3OH$

À partir des équations thermochimiques suivantes:



1. a Donne les réactifs, ainsi que leur coefficient, de la réaction pour laquelle on cherche ΔH .

b Donne le produit pour laquelle on cherche ΔH .

2. a Pour chaque réactif listé à la question 1, nomme l'équation dans laquelle il apparaît ainsi que le côté de l'équation où il apparaît : côté gauche (CG) ou côté droit (CD)

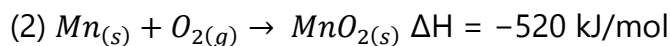
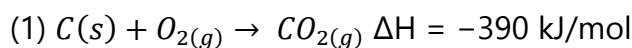
b Dans quelle équation et de quel côté apparaît le produit?

3. Réécris les équations (1) à (3), en inversant les sens des équations si nécessaire. (N'oublie pas de changer le signe des ΔH quand tu inverse le sens d'une équation.)

4. Maintenant que les 3 équations ont les réactifs et les produits du bon côté, additionne les réactifs ensemble, les produits ensemble et les valeurs de H ensemble. Simplifie les éléments qui apparaissent des 2 côtés. Tu obtiens la valeur de ΔH

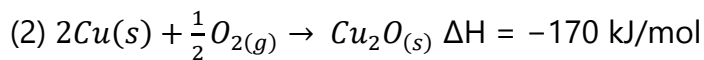
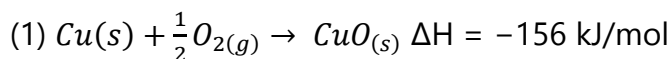
Exercice 2

Soit les équations suivantes :



Calculer ΔH (en kJ/mol) pour la réaction suivante : $\text{MnO}_{2(s)} + \text{C}(s) \rightarrow \text{Mn}(s) + \text{CO}_{2(g)}$

Soit les équations suivantes :



Calcule ΔH (en kJ/mol) pour la réaction suivante : $2\text{CuO}(s) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{O}_{2(g)}$

CORRECTION

Exercice 1

1. a) $C, 2H_2$ et O_2

b) CH_3OH

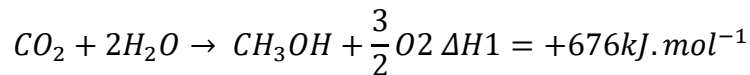
2. a) C : équation (2) sur le CG.

H_2 : équation (3) sur le CG.

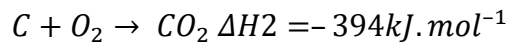
O_2 : équations(1), (2) et (3), tous sur le CG.

b) CH_3OH : équation (1) sur le CG.

3. Équation (1) contient CH_3OH et doit être inversée:



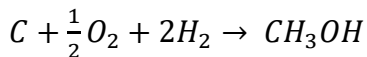
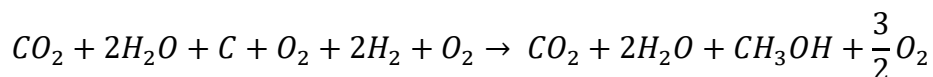
Équation (2) contient C, pas de changement:



Équation (3) contient H_2 et est $\times 2$:



4. $CO_2 + 2H_2O + C + O_2 + 2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + CH_3OH + \frac{3}{2}O_2$

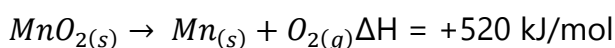
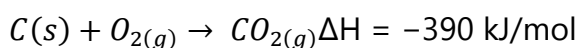


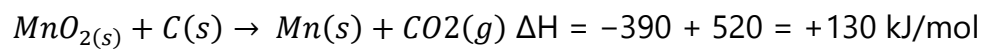
$$\Delta H = \Delta H1 + \Delta H2 + \Delta H3$$

$$\Delta H = -394 + -484 + 676 = -202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

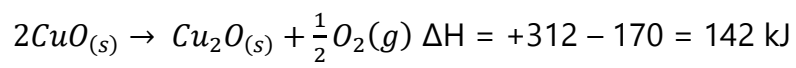
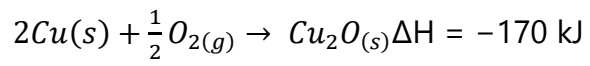
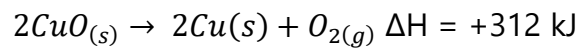
Exercice 2

1)





2)



Chapitre 5 Deuxième Partie : Fonction potentiel

Oyez oyez, jeune chevalier !

Si tu lis cette dédicace, c'est que l'année est bientôt terminée, alors, courage, ne lâche pas l'affaire, t'as déjà survécu au plus dur et tu vas voir que la fin d'année est très chouette ! Je sais que l'INSA parfois c'est dur, mais surtout hésite pas à en parler et à demander de l'aide, on est tous passé par là.

Avant de commencer cette annale, petite dédicace quand même aux Insane (tu connais pas t'inquiète c'est normal), miff portée disparue mais avec laquelle on a passé une bête d'inté et des soirées (rares mais) vraiment cool ! Petit coucou à ma marraine, heureusement que t'étais là au début haha.

Merci surtout aux 4 (5) bizs pour cette année, les délires, les galères, les sorties et brefff vous avez comprisMerci d'avoir été là quand ça allait (ou pas), hâte d'être au C l'année prochaine ;) !

Gros cœur sur les ace qui nous ont maintenant accueilli dans leur rang, promis on sera là au repas de miff !

Dédicace à Lisa, et même Quentin (oui oui même toi), nôtre petit îlot du groupe 6, l'année aurait pas été pareil sans vous haha, j'ai adoré râler dans à peu près l'intégralité des cours avec vous, peut être que c'est pour ça que personne voulait se mettre à notre table d'ailleurs.

Enfin pleins de bisous aux pizzaaaas, sans qui je serais pas là, c'était pas gagné d'avance mais ON L'A FAIT !! Merci pour la pré-campagne, la campagne et tous les moments passés, au moins ils ont su pour qui voter 😊 !

Bon je peux pas parler de tout le monde ici, mais bisous à tous <3

Allez maintenant au boulot jeune chevalier !

Hanna

Cours

I. Rappel

Tu as déjà vu la fonction entropie d'un système, qui est une fonction d'état (c'est-à-dire qui ne dépend que de l'état initial et final de la transformation), et qui permet de prédire l'évolution d'un système. Pour rappel :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\text{ext}}$$

Si $\Delta S_{\text{univers}} > 0$: la transformation est **possible et irréversible**.

Si $\Delta S_{\text{univers}} = 0$: la transformation est **possible et réversible**.

Si $\Delta S_{\text{univers}} < 0$: la transformation est **impossible**

Le problème, c'est que parfois c'est un peu relou de calculer la variation d'entropie de l'univers. C'est pourquoi nos fabuleux thermodynamiciens ont créés de nouvelles fonctions qui permettent, comme l'entropie, de prédire l'état d'un système. On les appelle les « **potentiels thermodynamiques** ». Comme l'énergie potentiel en physique, une fonction potentiel thermodynamique ne peut que diminuer spontanément ou rester constante (état d'équilibre) au cours d'une transformation. Ces fonctions permettent de prédire les possibilités d'évolution du système. On va surtout se pencher sur la fonction **enthalpie libre** (ça à l'air horrible comme ça mais tu vas voir que c'est vraiment horrible).

II. La fonction enthalpie libre G

La fonction enthalpie libre G se définit par :

$$G = H - T \cdot S$$

Où H est la fonction enthalpie, T la température et S la fonction entropie.

Comme H, G est une fonction d'état : elle ne dépend pas du chemin suivi au cours de la transformation. On l'utilise pour des transformations **monobares et monothermes** (T=cst et P=cst).

Dans ces conditions, sa variation s'écrit :

$$\Delta G = W_N - T \Delta S_{\text{univers}}$$

Où W_N est le travail échangé avec le milieu extérieur provoqué par les forces **autres que les forces de pression**.

Pour une transformation réversible, comme $\Delta S_{\text{univers}} = 0$, G est directement égale à W_N :

$$\Delta G = W_N$$

Si $W_N = 0$ (toujours dans des conditions monothermes et monobares), c'est-à-dire que le travail est uniquement dû aux forces de pression, on a alors :

$$\Delta G = -T_{\text{ext}} \Delta S_{\text{univers}}$$

Dans ces conditions :

- Si $\Delta G = 0$, alors la transformation est réversible
- Si $\Delta G + T \Delta S_{\text{univers}} = 0$ ou $\Delta G < 0$, alors la transformation est irréversible
- Si $\Delta G > 0$ alors la transformation est impossible

La fonction enthalpie libre G est notamment intéressante pour étudier quantitativement des changements d'états pour des corps purs.

T'as vu c'est pas si terrible en fait ! Place aux exercices maintenant.

EXERCICES

Exercice 1

Vrai ou faux (pour voir si tu peux passer aux choses sérieuses) :

1. L'enthalpie libre dépend du chemin suivi au cours d'une transformation.
2. Sa forme différentielle est exacte.
3. Elle s'écrit $G=H+TS$.
4. L'enthalpie libre s'emploie dans des conditions monochores.
5. Au cours d'une transformation infinitésimale : $dG= -SdT+VdP$

Exercice 2

1 mol d'eau en vapeur est condensée en liquide à 100°C sous une pression égale à 1 atm. La chaleur correspondante est $Q= -40\text{kJ}$. La masse volumique de l'eau à 100°C est $\rho=0,958\text{ g.cm}^{-3}$

Calculer :

- 1) Le travail des forces de pression
- 2) La variation d'énergie interne ΔU
- 3) La variation d'entropie ΔS_{σ}
- 4) La variation d'enthalpie libre ΔG
- 5) Quelle est la fonction qui permet de vérifier que le phénomène est réversible ?

CORRECTION

Exercice 1

- 1) Faux : G est une fonction d'état
- 2) Vrai : car G est une fonction d'état
- 3) Faux : $G=H-TS$ c'est du cours ça t'abuses

4) Faux : on peut calculer ΔG pour n'importe quelle transformation mais elle peut être utilisée comme potentiel thermodynamique que dans des transformations monothermes et monobares.

5) Vrai : la démo est dans ton poly !

Exercice 2

Tu peux négliger le volume de l'eau liquide ($V_f = 0$), le travail est alors dans ces conditions : $W_p = -P\Delta V = -P(V_f - V_i) = -P(-V_i)$

Tu calcules V_i avec ce bon vieux $PV = nRT$ et le tour est joué. On trouve $W_p = 3099 \text{ J}$
 $\Delta U = W + Q = -36901 \text{ J}$

Vu que T est constante, $\Delta S_{\sigma \text{ ext}} = Q_{\text{rev}}/T_{\text{ext}} = -107 \text{ J.K}$

$\Delta S_{\sigma \text{ ext}} = -Q_{\text{rev}}/T_{\text{ext}} = 107 \text{ J.K}$ donc $\Delta S_{\text{univers}} = 0$

On est à températures et pressions constantes donc :

$\Delta G = W_N - T \Delta S_{\text{univers}} = W_N$ La transformation est bien réversible