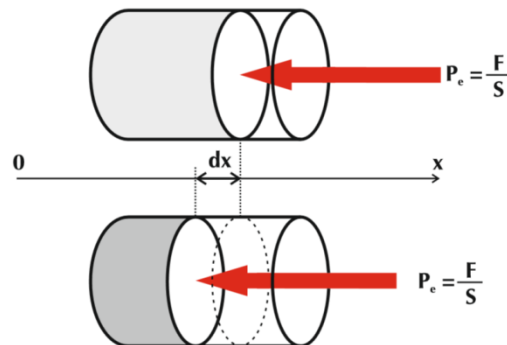


2.1. Le travail :**2.1.1. Expression générale du travail des forces de pression (énergie mécanique) :**

Le travail mécanique est l'énergie nécessaire pour déplacer ou déformer un corps.



$$\delta W = -F_e dx = -P_e S dx = -P_e dV \quad (S : \text{Surface})$$

Après intégration, on trouve : $W = -\int_1^2 P_e dV$ (P_e : pression externe)

Pour une transformation réversible on a : $P_e = P$ (P : pression du système)

Il en résulte que $W = -\int_1^2 P dV$

Les unités du travail :

$$[W] = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{Joules}$$

$$[W] = 1. \text{ atm}$$

$$1 \text{ l.atm} = 101.325 \text{ J}$$

$$[W] = \text{Cal}$$

$$1 \text{ Cal} = 4.185 \text{ J}$$

2.1.2. Application de calcul du travail pour les différentes transformations pour un gaz parfait:**Cas réversible :****a) Transformation isochore (V constant , dV =0) :**

$$W_{\text{rev}} = 0$$

b) Transformation isobare :

$$W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

c) Transformation isotherme :

$$W = -\int_1^2 P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$(P_1 V_1 = P_2 V_2)$$

Cas irréversible :**a) Transformation isochore (V constant , dV =0) :**

$$W_{\text{irr}} = 0$$

b) Transformation isobare :

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

c) Transformation isotherme :

$$W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Remarque :

$$W = -\int_1^2 P dV$$

* Si $V_2 < V_1$ compression, $\Delta V < 0$ et $W > 0$ donc le système reçoit du travail du milieu extérieur.

* Si $V_2 > V_1$ détente, $\Delta V > 0$ et $W < 0$ donc le système fournit du travail au milieu extérieur.

2.2. Notion de chaleur ou de quantité de chaleur Q :**2.2.1. Définition :**

C'est l'énergie calorifique ou thermique échangée par un corps au cours d'une variation de température ΔT .

Dans ce cas, la quantité de chaleur notée « Q » échangée est proportionnelle à l'écart de température provoqué ($\Delta T = T_2 - T_1$) et à la masse (m) du système. La quantité de chaleur est exprimée par la relation:

$$\delta Q = m \cdot c \cdot dT$$

Pour une transformation finie

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m c dT$$

T_1 et T_2 représentent respectivement la température initiale et la température finale (T en K : Kelvin).

m : masse du corps (système) s'exprime en g ou en Kg

c : représente la capacité calorifique massique (ou la chaleur massique). Elle est exprimée en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ou en $cal \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

[Q] : cal ou joules

Si on utilise la quantité de matières (moles) et non la masse, on définit la capacité calorifique molaire ou la chaleur molaire \acute{c} et la chaleur est donc exprimée par :

$$\delta Q = n \cdot \acute{c} \cdot dT$$

Pour une transformation finie

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n \acute{c} dT$$

n : nombre de moles.

\acute{c} : représente la capacité calorifique molaire (ou la chaleur molaire). Elle est exprimée en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ou en $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Les capacités calorifiques massiques et molaires sont des fonctions de la température, cependant, sur un intervalle de température limitée, on peut souvent faire une approximation et considérer c et \acute{c} comme constantes, on utilisera alors les expressions suivantes :

$$Q = m \cdot c \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n \acute{c} \Delta T$$

Remarque :

$Q < 0 \implies$ la réaction est exothermique.

$Q > 0 \implies$ la réaction est endothermique

$Q = 0 \implies$ la réaction est athermique

2.2.2. Chaleur massique (ou molaire) d'un corps pur :

La chaleur massique ou molaire, notée c, est une propriété physique des corps purs, est définie comme étant l'énergie calorifique nécessaire à l'unité de masse ou à une mole d'un corps pur pour élever sa température d'un degré.

Exemple

$$c_{\text{eau, liquide}} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} = 18 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$$

Les capacités calorifiques massiques ou molaires dépendent du mode d'échauffement (isobare ou isochore), ainsi, on définit pour chaque corps pur:

- ✚ La capacité calorifique molaire " ϵ_p " (ou massique c_p) à pression constante.
- ✚ La capacité calorifique molaire ϵ_v (ou massique c_v) à volume constant.

2.2.3. Capacité calorifique :

La capacité calorifique ou thermique, notée C , d'un corps pur est définie comme étant le produit de sa chaleur massique (chaleur molaire) par sa masse (nombre de moles).

$$C = mc = n\epsilon'$$

[C] : J/K ou Cal/K

$$c = \frac{n\epsilon'}{m} = \frac{m/M}{m} \epsilon' = \frac{\epsilon'}{M}$$

Cas des corps purs à l'état gazeux :

$$c_p \neq c_v, C_p \neq C_v$$

Cas des corps purs à l'état liquide ou solide :

$$c_p \approx c_v = c, C_p \approx C_v = C$$

2.2.4. Capacité calorifique thermique pour les gaz parfaits :

1) **Gaz parfait monoatomique :** Ar, Ne, He.....

$$C_v = \frac{3}{2}nR$$

$$C_p = \frac{5}{2}nR$$

2) **Gaz parfait diatomique :** H₂, N₂, O₂.....

$$C_v = \frac{5}{2}nR$$

$$C_p = \frac{7}{2}nR$$

❖ **Relation entre c_p et c_v pour un gaz parfait :**

❖ **Relation de Mayer :**

$$\left. \begin{array}{l} c_p - c_v = R \\ \frac{c_p}{c_v} = \gamma \end{array} \right\} \begin{array}{l} c_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \\ c_v = \frac{R}{\gamma-1} \end{array}$$

	c_p (cal/mol.K)	c_v (cal/mol.K)	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Gaz monoatomique : Ar, Ne, He	5	3	1,66
Gaz diatomique : H ₂ , N ₂ , O ₂	7	5	1,40
Autres gaz : H ₂ O, CO ₂	8	6	1,33

2.2.5. Calcul de la quantité de chaleur pour différentes transformations :**a) Transformation isochore (V constant, dV = 0) :**

$$\delta Q = mc_v dT = nc'_v dt ; Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_v dT = \int_{T_1}^{T_2} nc'_v dT$$

$$\text{Si } c_v \text{ est constante entre } T_1 \text{ et } T_2 \text{ alors : } Q = mc_v \Delta T = nc'_v \Delta t = C_v \Delta T \quad (\Delta T = T_2 - T_1)$$

b) Transformation isobare (p constante, dp = 0) :

$$\delta Q = mc_p dT = nc'_p dt ; Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = \int_{T_1}^{T_2} nc'_p dT$$

$$\text{Si } c_p \text{ est constante entre } T_1 \text{ et } T_2 \text{ alors } Q = mc_p \Delta T = nc'_p \Delta t = C_p \Delta T$$

c) Transformation adiabatique :

$$Q = 0$$

2.2.6. Chaleur latente de changement d'état physique :

La chaleur latente de changement d'état, notée L, est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer l'unité de masse (ou une mole) d'un corps pur d'un état physique à un autre à p=1atm

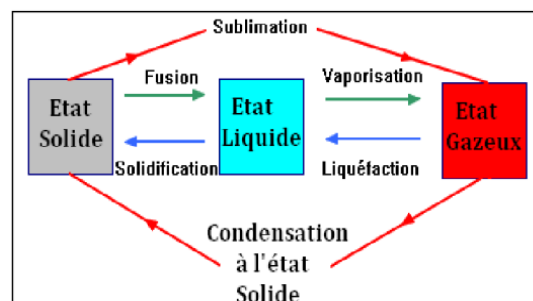
$$Q = m \cdot L$$

Avec : m est la masse du corps et L est la chaleur latente massique en J.kg⁻¹ ou cal.kg⁻¹

Ou $Q = n \cdot L$

Avec : n est le nombre de moles et L est la chaleur latente molaire exprimée en J.mol⁻¹ ou en cal.mol⁻¹.

L'état physique des corps pur existe sous trois phases :



S → L : Chaleur latente de fusion $L_f > 0$;

L → S : Chaleur latente de solidification $L_s = -L_f < 0$

L → G : Chaleur latente de Vaporisation $L_v > 0$

G → L : Chaleur latente de Liquéfaction $L_{liq} = -L_v < 0$

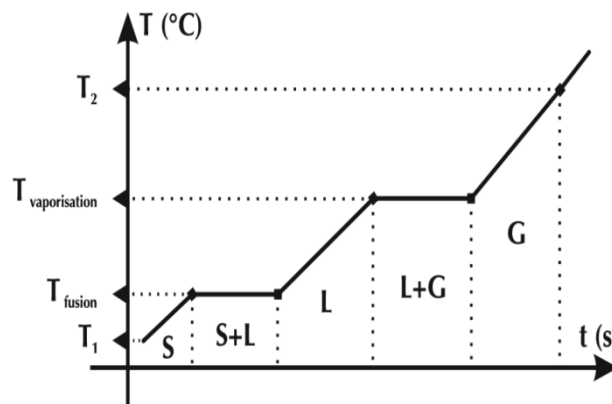
S → G : Chaleur latente de sublimation $L_{sub} > 0$;

G → S : Chaleur latente de Condensation $L_{cond} = -L_{sub} < 0$

Exemple :

- La chaleur latente de fusion de l'eau à 0°C sous P = 1atm, $L_f = 80.4 \text{ cal / g}$
- La chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C sous P = 1atm, $L_v = 535 \text{ cal / g}$

Soit un corps pur de masse m à l'état solide à la température T_1 . Ce corps reçoit une quantité de chaleur Q le conduisant à l'état gazeux à la température T_2 . Nous avons enregistré l'évolution de la température en fonction du temps t . Le résultat est représenté sur le graphe ci-après :



La quantité de chaleur nécessaire à cette masse pour passer de T_1 à T_2 est :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_f} m c_{cp \text{ solide}} dT + mL_f + \int_{T_f}^{T_v} m c_{cp \text{ liquide}} dT + mL_v + \int_{T_v}^{T_2} m c_{cp \text{ gaz}} dT$$

$$Q = m c_{cp \text{ solide}} (T_f - T_1) + mL_f + m c_{cp \text{ liquide}} (T_v - T_f) + mL_v + m c_{cp \text{ gaz}} (T_2 - T_v)$$

2.3. Energie interne :

2.3.1. Définition :

A tout système est associée une fonction d'état U appelée énergie interne. Au cours d'une transformation d'un état initial à un état final, la variation d'énergie interne est :

$$\Delta U = W + Q$$

2.3.2. Enoncé du premier principe de la thermodynamique :

« Le premier principe de la thermodynamique affirme que la quantité d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur est constante quelque soit la transformation effectuée. »

2.3.3. Autres énoncé du premier principe :

a) Principe de conservation :

Pour un système isolé, nous avons : $Q = W = 0$, par conséquent : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = 0$

Donc $U_1 = U_2$

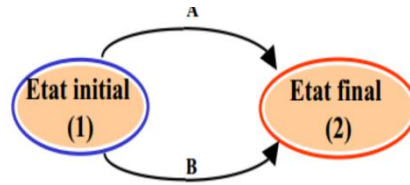
L'énergie interne d'un système isolé reste constante.

b) Principe d'équivalence :

Soit un système fermé qui subit une transformation cyclique. L'état initial et l'état final sont confondus. Donc : $U_1 = U_2$

c) Principe de l'état initial et de l'état final :

Considérons un ensemble de transformations qui font passer un système d'un état d'équilibre initial 1 à un état d'équilibre final 2.



$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B$$

Mais $W_A \neq W_B$ et $Q_A \neq Q_B$

ΔU ne dépend que des états initial et final et non du chemin parcouru.

Ce principe implique que l'énergie interne U est une fonction d'état.

Remarque :

- Q et W ne sont pas des fonctions d'état.
- On ne peut pas calculer U . On peut seulement calculer sa variation ΔU .

2.3.4. Expression différentielle de l'énergie interne :

Pour une transformation élémentaire nous avons : $dU = \delta Q + \delta W$

2.3.5. Conséquences du premier principe :

a) A volume constant :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v + W = Q_v - \int_1^2 P dV$$

Transformation isochore $V = \text{constant} \implies dV = 0 \implies W = 0$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

ΔU représente la chaleur échangée à volume constant.

b) A pression constante :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p + W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = PV_1 - PV_2 + Q_p \implies Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Définissons une nouvelle fonction d'état.

$$H = U + PV \quad H : \text{enthalpie du système}$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$\Delta H < 0 \implies$ la réaction est exothermique.

$\Delta H > 0 \implies$ la réaction est endothermique

La chaleur de réaction à pression constante est égale à la variation d'enthalpie du système, par suite elle ne dépend que des états initial et final.

✚ Relation entre chaleur de réaction à volume constant et chaleur de réaction à pression constante :

$$Q_p = H_2 - H_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = Q_v + n_2RT - n_1RT \implies Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

2.3.6. Applications du premier principe :

1. Lois de Joules :

1^{ère} loi de Joule :

L'énergie interne n'est fonction que de la température.

$$U = U(T) ; \quad dU = C_v dT ; \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT$$

Si c_v est constante $\Delta U = n c_v \Delta T$

2^{ème} loi de Joule :

L'enthalpie n'est fonction que de la température

$$H = H(T) ; \quad dH = C_p dT ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$$

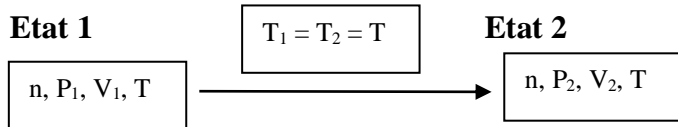
Si c_p est constante $\Delta H = n c_p \Delta T$

Relation entre ΔU et ΔH :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H = n c_p \Delta T \\ \Delta U = n c_v \Delta T \end{array} \right\} \frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad \Delta H = \gamma \Delta U$$

2.3.7. Transformations particulières :

1. Transformation isotherme :



$$P_1 V_1 = nRT$$

$$P_2 V_2 = nRT$$

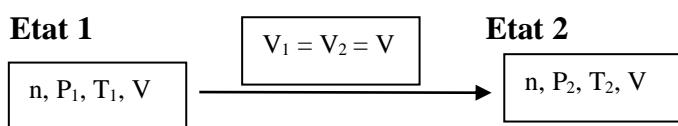
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

- $\Delta U = n c_v \Delta T = 0$
- $\Delta H = n c_p \Delta T = 0$

$$\Delta U = Q + W = 0 \iff Q = -W$$

- $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$
- $Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

Transformation isochore :



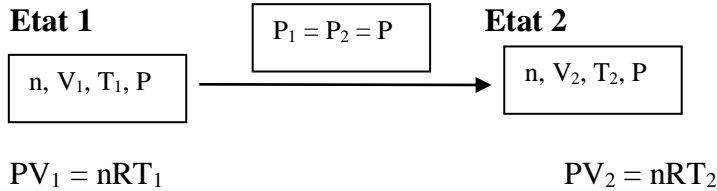
$$P_1 V = nRT_1$$

$$P_2 V = nRT_2$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

- $W = 0$
- $\Delta U = Q + W = Q_v = nc_v \Delta T$
- $\Delta H = \gamma \Delta U = nc_p \Delta T$

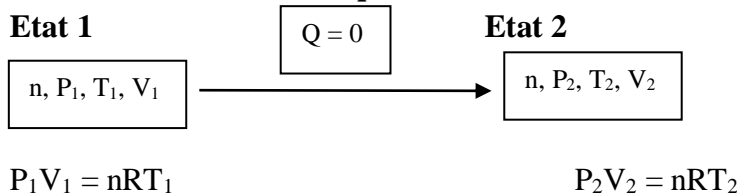
Transformation isobare :



$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

- $W = -P (V_2 - V_1)$
- $\Delta U = Q + W = nc_v \Delta T$
- $Q_p = \Delta H = nc_p \Delta T$

Transformation adiabatique :



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

$$\delta Q = 0, \text{ donc } dU = \delta W$$

Pour un gaz parfait nous avons:

$$dU = nc_v dT = n (R / \gamma - 1) dT$$

$$\delta W = - PdV = (-nRT / V) dV$$

Il en résulte que

$$n (R / \gamma - 1) dT = (-nRT / V) dV \implies dT / T = -(\gamma - 1) (dV / V)$$

$$\ln (T) = -(\gamma - 1) \ln (V) + \text{cst}$$

$$\ln (T) + \ln (V)^{\gamma - 1} = \ln (TV^{\gamma - 1}) = \text{cst}$$

$$TV^{\gamma - 1} = \text{cst}$$

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

$$\left. \begin{array}{l} TV^{\gamma - 1} = k \\ T = PV / nR \end{array} \right\} PV^\gamma = K' \implies P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\left. \begin{array}{l} TV^{\gamma - 1} = k \\ V = nRT / P \end{array} \right\} T^\gamma P^{1 - \gamma} = K'' \implies T_1^\gamma P_1^{1 - \gamma} = T_2^\gamma P_2^{1 - \gamma}$$

$$\left. \begin{array}{l} T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1} \\ P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \\ T_1^\gamma P_1^{1 - \gamma} = T_2^\gamma P_2^{1 - \gamma} \end{array} \right\} \text{Loi de LAPLACE}$$

Travail des forces de pression lors d'une transformation adiabatique (reversible) d'un gaz parfait :

$$\Delta U = Q + W = nc_v \Delta T = nc_v (T_2 - T_1) = nc_v \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{nR} = \frac{c_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\text{On a } c_p - c_v = R, \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$W = \frac{c_v}{c_p - c_v} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

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

Exercice d'application :

On fait subir à 1 mol de NO (gaz supposé parfait) les transformations successives suivantes :

- Une compression isotherme réversible d'un état initial à un état 2
- Une détente adiabatique réversible de l'état 2 à l'état 3
- Un chauffage isobare qui le ramène à l'état initial

1) Calculer V_1, V_2, T_2, T_3 si $P_1 = 2 \text{ atm} = P_3, P_2 = 10 \text{ atm}$ et $T_1 = 300 \text{ K}$

2) Calculer pour chaque transformation (en joules) les grandeurs suivantes : $Q, W, \Delta U, \Delta H$.

On donne : $c_v = 3/2R$; $c_p = 5/2R$

Solution :

1) Calcul des paramètres

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = nRT_1/P_1 \rightarrow V_1 = 12,3 \text{ L}$$

- V_2 s'obtiendra par la relation :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow V_2 = V_1 (P_1/P_2) \rightarrow V_2 = 2,46 \text{ L}$$

De plus : $T_1 = T_2 = 300 \text{ K}$ (transformation isotherme)

- Pour déterminer V_3 on applique la relation

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \rightarrow V_3 = V_2 (P_2/P_3)^{1/\gamma} \rightarrow V_3 = 6,46 \text{ L}$$

- La température T_3 est obtenue en appliquant la relation relative aux gaz parfaits ;

$$P_3 V_3 = nRT_3 \rightarrow T_3 = P_3 V_3 / nR \rightarrow T_3 = 157,6 \text{ K}$$

2) Calcul des différentes grandeurs :

Transformation isotherme 1→2

$\Delta U_{12} = 0$ de même pour l'enthalpie $\Delta H_{12} = 0$ (puisque il n'y a pas de variation de température)

$$\Delta U_{12} = 0 = Q_{12} + W_{12} \quad Q_{12} = -W_{12} \rightarrow W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow W = 4014,26 \text{ J}$$

$$Q_{12} = -4014,26 \text{ J}$$

Transformation adiabatique 2→3

$$Q_{23} = 0 \Rightarrow W_{23} = \Delta U_{23} = n c_v (T_3 - T_2) = -1776 \text{ J}$$

$$\Delta H = n c_p (T_3 - T_2) = -2960 \text{ J}$$

Transformation isobare 3→1

$$W_{31} = -P \Delta V = -P (V_1 - V_3) = 2 (12,3 - 6,46) = -11,68 \text{ L} \cdot \text{atm} = -1184 \text{ J}$$

$$\Delta U_{31} = -n c_v (T_1 - T_3) = 1,5 \cdot 8,31 (300 - 157,6) = 1776 \text{ J}$$

$$Q_{23} = \Delta H_{23} = n c_p (T_1 - T_3) = 2,5 \cdot 8,31 (300 - 157,6) = 2960 \text{ J}$$