

2.1. Notion de travail:**2.1.1. Expression du travail des forces de pression :**

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

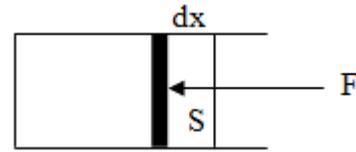
Le travail s'exprime en **joule (J)** ou en **calories (cal)**.

$$\delta W = -F \cdot dx$$

$$P = \frac{F}{S} \rightarrow F = P \cdot S$$

$$\delta W = -P \cdot S \cdot dx \quad \text{Avec} \quad S \cdot dx = dV$$

$$\delta W = -P \cdot dV \rightarrow \mathbf{W = - \int P \cdot dV}$$

**Remarques :**

*Si $V_2 > V_1$; le travail est cédé par le système au milieu extérieur donc le travail est négatif ($W < 0$; détente).

*Si $V_2 < V_1$; le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail est positif ($W > 0$; compression).

2.1.2. Travail pour les différentes transformations réversibles des gaz parfaits :**a) Transformation isochore :**

$$V = \text{constante} \longrightarrow dV = 0$$

$$\mathbf{W = 0}$$

b) Transformation isobare :

$$P = \text{constante} ; \text{ et } ; \mathbf{W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV}$$

$$\mathbf{W = -P (V_2 - V_1)}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow \mathbf{W = -P \left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P} \right)}$$

$$\mathbf{W = -nR (T_2 - T_1)}$$

c) Transformation isotherme :

$$T = \text{constante}$$

$$\mathbf{W = - \int P \cdot dV = - \int nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\text{Ln}V]_{V_1}^{V_2}}$$

$$\mathbf{W = -nRT \cdot \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\mathbf{W = -nRT \cdot \text{Ln} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)}$$

2.2. Notion de la quantité de chaleur :**2.2.1. Définition :**

La quantité de chaleur (Q) est l'énergie calorifique ou thermique nécessaire pour porter la température d'un corps de la température T_1 à T_2 .

L'expression de la quantité de chaleur est :

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

Si c est constante, on aura :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Avec : $\Delta T = T_2 - T_1$

Q : quantité de chaleur absorbée ou cédée par le corps, s'exprime en **cal** ou **joule**.

m : masse de corps, s'exprime en g ou Kg.

c : chaleur spécifique massique, s'exprime en cal (J) / g(Kg).°C(K).

ΔT : variation de température, s'exprime en °C (K).

T_1 : température initiale.

T_2 : température finale.

Remarque : On peut écrire aussi :

$$\delta Q = n \cdot c' \cdot dT \rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c' \cdot dT$$

Si c' est constante, on aura :

$$Q = n \cdot c' \cdot \Delta T$$

Avec : $\Delta T = T_2 - T_1$

n : nombre de mole.

c' : chaleur spécifique molaire, s'exprime en cal (J) / mol.°C(K).

2.1.2. Chaleur spécifique (c) :

C'est l'énergie calorifique qu'il faut fournir à l'unité de masse (1g) ou une mole (1mol) d'un corps pour que sa température s'élève (ou s'abaisse) de 1 K (ou 1 °C), noté c.

On distingue les différents types de chaleur spécifique suivants :

- Chaleur spécifique massique « c_v » (molaire « c'_v ») à volume constant.
- Chaleur spécifique massique « c_p » (molaire « c'_p ») à pression constante.

2.1.3. Capacité calorifique (C):

Est le produit de la chaleur spécifique massique (molaire) d'un corps par sa masse (nombre de mole). Elle s'exprime en cal (J) / K

$$C = m \cdot c = n \cdot c'$$

Donc : $Q = C \cdot \Delta T$

On distingue deux types de capacité calorifique :

C_v : capacité calorifique à volume constant.

C_p : capacité calorifique à pression constante.

Pour C_p , C_v , c_p et c_v ; on a les deux cas suivants :

Cas des corps purs à l'état solide ou liquide : $c_p \approx c_v$, et, $C_p \approx C_v$

Cas des corps purs à l'état gazeux : $c_p \neq c_v$, et, $C_p \neq C_v$

2.1.4. Capacité calorifique pour les gaz parfaits:

- Gaz parfaits monoatomiques :

Exemples : He, Ar, Ne...

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

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

Avec : n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits

- Gaz parfaits diatomiques :

Exemples : O₂, N₂, H₂, air, ...

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

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

- Relation entre c_p et c_v pour un gaz parfait :

c_p et c_v sont liées par la relation de Mayer : $c_p - c_v = R$

On a aussi : $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ (γ : constante adiabatique)

A partir de ces deux relations; on trouve :

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

2.1.5. Quantités de chaleur pour les différentes transformations :

***Transformation isochore :**

$$\delta Q = m \cdot c_v \cdot dT = n \cdot c'_v \cdot dT \rightarrow \int_1^2 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_v \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c'_v \cdot dT$$

$$Q = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot c'_v \cdot (T_2 - T_1)$$

***Transformation isobare :**

$$\delta Q = m \cdot c_p \cdot dT = n \cdot c'_p \cdot dT \rightarrow \int_1^2 \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c'_p \cdot dT$$

$$Q = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot c'_p \cdot (T_2 - T_1)$$

***Transformation isotherme :**

$$Q = -W \quad (\text{D'après le premier principe de la thermodynamique})$$

$$Q = nRT \cdot \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

***Transformation adiabatique :**

$$Q = 0$$

2.1.6. Chaleur latente de changement d'état physique:

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer l'unité de masse (1g) ou une mole (1mol) d'un corps pur d'un état physique à un autre à température et pression constantes.

$$Q = m \cdot L = n \cdot L'$$

- Chaleur latente massique, L : s'exprime en **cal/g, J/g**
- Chaleur latente molaire, L' : s'exprime en **cal/mole, J/mole**

On met : **S** : état solide, **L** : état liquide et **G** : état gazeux.

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

L → S : Chaleur latente de solidification ou congélation ($L_s = -L_f < 0$)

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 ($L_{cond} = -L_{sub} < 0$)

Exemples :

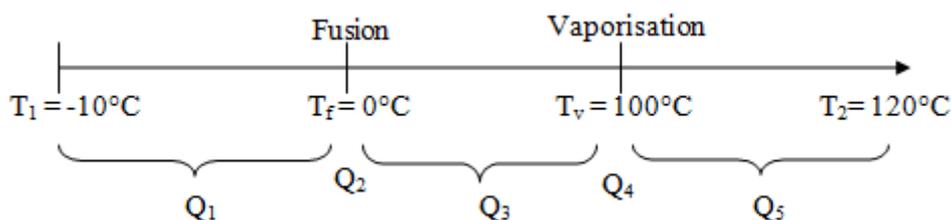
Pour l'eau : $L_f = 80 \text{ cal g}^{-1}$ ($p = 1 \text{ atm}$; $T = 0^\circ\text{C}$)

$$L_v = 535 \text{ cal g}^{-1} \quad (p = 1 \text{ atm} ; T = 100^\circ\text{C})$$

Exemple : Calculer la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de 250 g de glace. ($L_f = 80 \text{ cal/g}$, à $P = 1 \text{ atm}$).

$$Q = m \cdot L = 250 \cdot 80 = 20 \text{ Kcal}$$

***Calcul de (Q) lors du chauffage d'un corps pur :**



La quantité de chaleur d'un gramme d'un corps pur passant de la température T_1 à la température T_2 en subissant une fusion et une vaporisation s'écrit :

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

$$Q = m \cdot c_{p(\text{solide})} \cdot (T_f - T_1) + m \cdot L_f + m \cdot c_{p(\text{eau})} \cdot (T_v - T_f) + m \cdot L_v + m \cdot c_{p(\text{vapeur})} \cdot (T_2 - T_v)$$

T_f : température de fusion.

T_v : température de vaporisation.

2.3. Premier principe de la thermodynamique:

2.3.1. Enoncé du premier principe de la thermodynamique:

« L'énergie totale échangée entre le système et le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur est constante quelque soit la transformation effectuée »

Quelque soit la transformation :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3 = \dots = \text{Cte}$$

Le premier principe se traduit par l'expression :

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

$$\int dU = \int \delta W + \int \delta Q \rightarrow U_F - U_I = \Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = W + Q$$

U : est l'énergie interne ; elle est une fonction d'état.

W et Q ne sont pas des fonctions d'état.

2.3.2. Energie interne (U) :

L'énergie interne (U) est une fonction d'état, son expression différentielle est :

$$dU = n \cdot c_v \cdot dT$$

[U] = joule, calories.

*1^{ère} loi de joule :

Pour un gaz parfait, l'énergie interne (U) ne dépend que de la température, elle est indépendante de la pression et de volume.

2.3.3. Enthalpie (H) :

L'enthalpie (H) est une fonction d'état, elle est donnée par la relation:

$$H = U + P \cdot V$$

L'expression différentielle d'enthalpie est :

$$dH = n \cdot c_p \cdot dT$$

[H] = joule, calories.

*2^{ème} loi de joule :

Pour un gaz parfait, l'enthalpie (H) ne dépend que de la température, elle est indépendante de la pression et de volume.

2.3.4. Variation d'énergie interne pour les différentes transformations:**a) Transformation isochore:**

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_v \cdot dT = n \cdot c_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$V = \text{Cte} \rightarrow W = 0 \quad ; \text{ et } ; \Delta U = W + Q \quad ; \text{ D'ou:}$$

$$\Delta U = Q_v$$

b) Transformation isobare :

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_v \cdot dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

c) Transformation isotherme:

$$T = \text{cte} \longrightarrow \Delta T = 0$$

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_v \cdot dT \rightarrow \Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = 0$$

$$\text{On a: } \Delta U = W + Q \quad (\text{D'après le 1}^{\text{er}} \text{ principe de la thermodynamique})$$

$$\text{Et } : \Delta U = 0 \quad (\text{D'après la 1}^{\text{ère}} \text{ loi de joule})$$

Donc:

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

d) Transformation adiabatique :

$$\int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_v \cdot dT = n \cdot c_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\text{On a: } \Delta U = W + Q \quad ; \text{ et } : Q = 0$$

$$\text{D'ou : } \Delta U = W$$

2.3.5. Variation d'enthalpie pour les différentes transformations:**a) Transformation isochore:**

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT = n \cdot c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

b) Transformation isobare:

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT = n \cdot c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$P = \text{Cte} \rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$$

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

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

$$\text{On a: } H = U + P \cdot V$$

$$\text{D'ou: } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

c) Transformation isotherme:

$$T = \text{cte} \longrightarrow \Delta T = 0$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT \rightarrow \Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = 0 \quad (\text{D'après la 2}^{\text{ème}} \text{ loi de joule})$$

d) Transformation adiabatique :

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot c_p \cdot dT = n \cdot c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Remarque:

$$\Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta U} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \rightarrow \Delta H = \gamma \cdot \Delta U$$

2.3.6. Transformation adiabatique réversible:

$$dU = \delta Q + \delta W, \text{ et, } \delta Q = 0 \text{ (adiabatique), donc : } dU = \delta W = -P \cdot dV$$

$$dU = n c_v dT = n \frac{R}{\gamma-1} dT, \text{ et, } \delta W = -P dV = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Donc : } n \frac{R}{\gamma-1} dT = -nRT \frac{dV}{V} \rightarrow \int \frac{dT}{T} = -(\gamma-1) \int \frac{dV}{V}$$

$$\text{Ln}T = -(\gamma-1)\text{Ln}V + \text{Cte} \rightarrow \text{Ln}T + \text{Ln}V^{(\gamma-1)} = \text{Cte} \rightarrow \text{Ln}(T \cdot V^{(\gamma-1)}) = \text{Cte}$$

$$T \cdot V^{(\gamma-1)} = K$$

Nous avons aussi :

$$T \cdot V^{(\gamma-1)} = K \quad ; \text{ et; } \quad T = \frac{P V}{n R}$$

$$\text{D'ou : } \left(\frac{P V}{n R}\right) \cdot V^{\gamma-1} = K \rightarrow P \cdot V^\gamma = K \cdot n \cdot R = k'$$

$$P \cdot V^\gamma = k' \quad (\text{Formule de LAPLACE})$$

Et nous avons aussi :

$$T \cdot V^{(\gamma-1)} = K \quad ; \text{ et; } \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$T \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^{(\gamma-1)} = K \rightarrow T^\gamma \cdot P^{(1-\gamma)} = \frac{K}{(n \cdot R)^{(\gamma-1)}} = K''$$

$$T^\gamma \cdot P^{(1-\gamma)} = K''$$

2.3.7. Travail adiabatique réversible:

Transformation adiabatique : $Q = 0$; alors :

$$W = \Delta U = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) ; \text{ et d'autre part : } c_v = \frac{R}{\gamma-1}$$

$$W = n \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma-1} (nRT_2 - nRT_1)$$

et : $PV = nRT$; d'où : $W = \left(\frac{1}{\gamma-1}\right)(P_2V_2 - P_1V_1)$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma-1}$$

2.3.8. Cas particuliers :**a) Transformation cyclique :**

C'est une transformation où l'état final coïncide avec l'état initial après passage par plusieurs états d'équilibre successifs (l'état final est identique à l'état initial).

$$U_1 = U_2 \rightarrow \Delta U = U_1 - U_2 = 0$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow Q = -W \quad Q \neq 0 ; \text{ et ; } W \neq 0$$

b) Système isolé:

Le système isolé n'échange pas de l'énergie avec le milieu extérieur.

$$Q = 0 \quad ; \text{ et ; } W = 0$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = 0 \rightarrow U_2 = U_1$$

Exercice :

On fait subir à une mole d'un gaz parfait les transformations réversibles suivantes :

-Transformation A-B tel que $\Delta U = 0$ et $W_{AB} = -623,8 \text{ Cal}$.

-Transformation B-C tel que $Q_{BC} = \Delta U_{BC}$.

-Transformation C-A tel que $W_{CA} = \Delta U_{CA}$.

1) Donner la nature de chaque transformation.

2) Déterminer les paramètres manquants.

3) Représenter le cycle de transformations sur le diagramme de Clapeyron (P, V).

4) Calculer en calorie, la quantité de chaleur (Q), le travail(W) et la variation de l'énergie interne (ΔU), pour chaque transformation et pour le cycle.

Données: $P_A=1,5 \text{ atm}$; $V_A=24,6 \text{ L}$; $V_B=49,2 \text{ L}$; $R=0,082 \text{ atm.L/mol.K}$; $R=2 \text{ Cal/mol.K}$; $\gamma = 1,4$

Corrigé :

1. Nature de chaque transformation :

AB : Isotherme ; BC : Isochore ; CA : Adiabatique

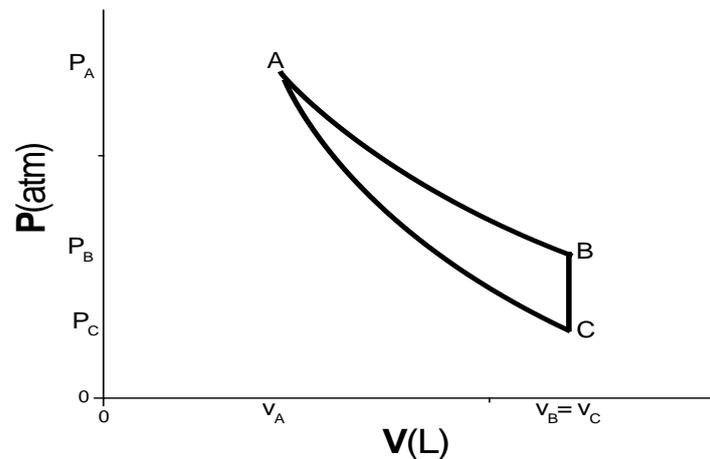
2. Paramètres manquants :

$$T_A = \frac{P_A V_A}{n.R} = 450 \text{ K}$$

$$W_{AB} = -nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \rightarrow V_B = 49.2 \text{ L} \rightarrow P_B = 0.75 \text{ atm}$$

$$P_C = P_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma = 0.56 \text{ atm}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{n.R} = 336 \text{ K}$$

3. Diagramme de Clapeyron :4. Calcul de Q, W et ΔU :*Transformation AB :

$$\Delta U_{AB} = 0 \text{ cal}$$

$$Q_{AB} = -W_{AB} = 623.8 \text{ cal}$$

*Transformation BC :

$$W_{BC} = 0 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = n \cdot c_V \cdot (T_C - T_B) = n \frac{R}{\gamma-1} (T_C - T_B) = -570 \text{ cal}$$

*Transformation CA :

$$Q_{CA} = 0 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} = n \cdot c_V \cdot (T_A - T_C) = n \frac{R}{\gamma-1} (T_A - T_C) = 570 \text{ cal}$$

*Cycle :

$$W_{\text{cycle}} = -53.8 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{cycle}} = 53.8 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ cal}$$