

Cours Thermodynamique

Dr.Taous AISSANI

Université Abderrahmane
MIRA Bejaia

Faculté de technologie

Département de technologie

Email : taous.aissani@univ-
bejaia.dz

Avril 2022

Table des matières

I - Chapitre I :Généralité sur la Thermodynamique	4
1. Introduction	4
2. Définitions et concepts de base	5
2.1. <i>Système et milieu extérieur</i>	5
2.2. <i>Classification des systèmes</i> :	6
2.3. <i>Description d'un système thermodynamique</i>	7
2.4. <i>Exercice : Faire la différence entre une variable extensive et une variable intensive</i>	7
3. Variables et fonction d'état	7
4. État d'équilibre d'un système- Transformations	8
4.1. <i>État d'équilibre</i>	8
4.2. <i>Transformation d'un système</i>	8
5. Transformations de changement d'état physique	10
6. Pression et température	11
7. Modèle du Gaz parfait	11
7.1. <i>Équation d'état d'un gaz parfait</i>	11
7.2. <i>Lois fondamentales des gaz parfaits</i>	12
8. Gaz réels	13
9. Échange d'énergie d'un système avec le milieu extérieur	13
9.1. <i>Travail des forces de pression (énergie mécanique)</i>	13
9.2. <i>Chaleur (Q) échangée par un système</i>	14
10. Calorimétrie	15
II - Chapitre II :Premier principe de la Thermodynamique	17
1. Introduction	17
2. Expression mathématique du premier principe	17
3. Expression Différentielle du premier principe	18
4. Application du premier principe aux réactions chimiques	18
5. Application du premier principe aux gaz parfaits:	19
5.1. <i>Lois de Joule</i>	19

5.2. Relation de Mayer :	19
6. Expression de la chaleur et du travail dans les évolutions des Gaz parfaits	20
6.1. Transformation isobare réversible ($P= constante$) :	20
6.2. Transformation isochore réversible ($V= constante$) :	20
6.3. Transformation isotherme réversible ($T= constante$) :	20
6.4. Transformation adiabatique réversible :	20
Abréviations	22
Références	23

I Chapitre I :Généralité sur la Thermodynamique

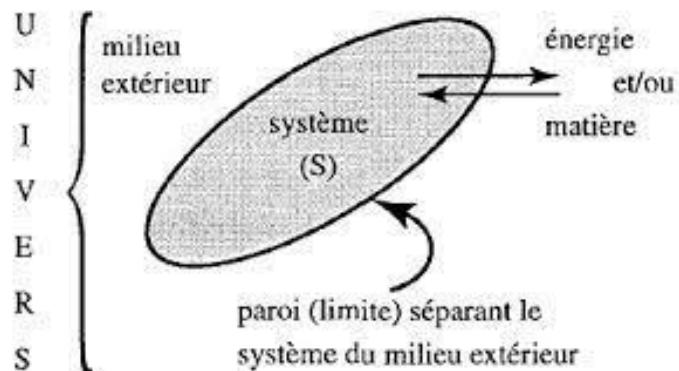
1. Introduction

La thermodynamique (de terme chaleur et de dynamis mouvement) est la science qui étudie les échanges d'énergie mécaniques (travail) et thermiques (chaleur) entre le **système** et le **milieu extérieur**. Elle intervient dans de nombreux domaines : chimie, génie chimique, biologie...etc. elle peut être abordée sous deux aspects : l'un macroscopique et l'autre microscopique.

2. Définitions et concepts de base

2.1. Système et milieu extérieur

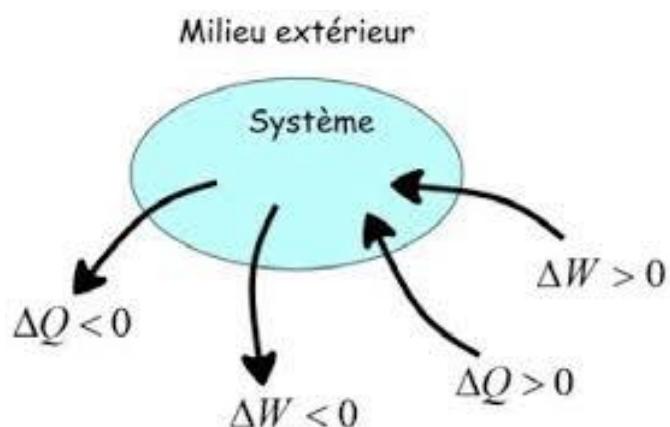
Un système thermodynamique est une portion de l'univers qui est isolée, par l'intermédiaire d'une paroi réelle ou imaginaire, du reste de l'univers (que l'on appelle le milieu extérieur). L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers.



- **Par convention de signe :**

Les quantités (énergie, matière) **reçues par le système** sont **comptées positivement**. Les quantités **cédées au milieu extérieur** sont **comptées négativement**.

- Les énergies (W, Q) reçues par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+).
- Les énergies (W, Q) cédées par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).

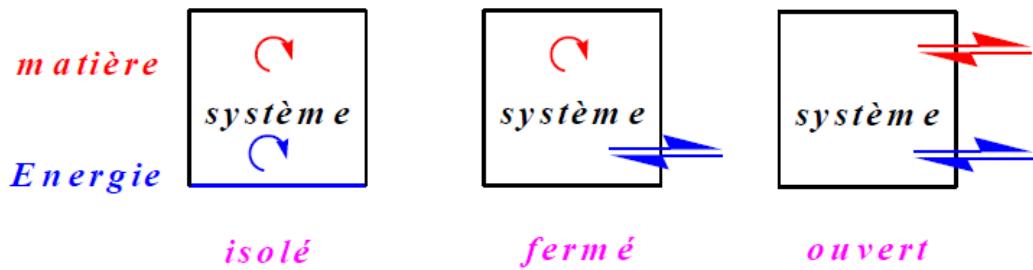


2.2. Classification des systèmes :

2.2.1. Système ouvert, fermé et isolé

De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur, on distingue trois types de système :

- **Système ouvert** : permet un échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : la terre.
- **Système fermé** : peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur. Exemple : radiateur.
- **Système isolé** : ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur (pas d'interaction avec le reste de l'univers). Exemple : un calorimètre.



Les trois types de systèmes thermodynamiques.

⚠ Attention

Un système véritablement fermé n'existe pas dans la nature car tout corps interagit, même très faiblement, avec le milieu extérieur.

2.2.2. Système homogène et système hétérogène

De point de vue de la matière contenue dans le système, on distingue deux types de système ;

- **Système homogène** : Un système est homogène s'il est constitué d'une seule phase dont les propriétés intensives (température, pression, masse volumique, etc....) sont les mêmes dans toute la matière. Exemple : O₂ gaz, H₂O liquide ...etc.
- **Système hétérogène** : Un système est hétérogène s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées. Exemple : eau-glace, eau- huile...etc

2.3. Description d'un système thermodynamique

2.3.1. État d'un système et grandeur d'état

On définit l'état d'un système par l'ensemble de ses propriétés macroscopiques (propriété à grande échelle) directement mesurable ou non, susceptibles de décrire l'état d'un système. Chaque propriété est caractérisée par une grandeur qu'on appelle grandeur d'état. Exemple : le volume (V), la pression (P), la température (T), masse (m)... etc. On distingue **deux types** :

- **Grandeurs intensives** : Elles sont indépendantes de la taille du système et de la quantité de matière. Elles ne sont pas additives (paramètres de qualité) tels que la température (T), la pression (P).
- **Grandeurs extensives** : elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Elles sont additives (paramètre de quantité). Elles sont additives (paramètres de quantité) Tels que la masse (m), le volume (V).

⌚ Remarque

Le rapport de deux variables extensives est une variable intensive.

Exemples : La masse volumique : $\rho = \frac{n}{V}$, la concentration molaire : $C = \frac{n}{V}$

2.4. Exercice : Faire la différence entre une variable extensive et une variable intensive

La densité est une variable

La quantité de matière est une variable

3. Variables et fonction d'état

- **Variables d'état** : C'est les grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système à un instant donné tel que la température (T), la pression (p) et le nombre de mole (n)
- **Fonction d'état** : C'est le reste des grandeurs d'état qui dépendent des variables d'état, il existe une relation entre elles appelée "équation d'état". $f(P, V, T, n) = 0$

⌚ Exemple

Dans le cas d'un gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$, avec $R = 0,082 \text{ l atm/mol.K}$ (constante des gaz parfaits).

4. État d'équilibre d'un système- Transformations

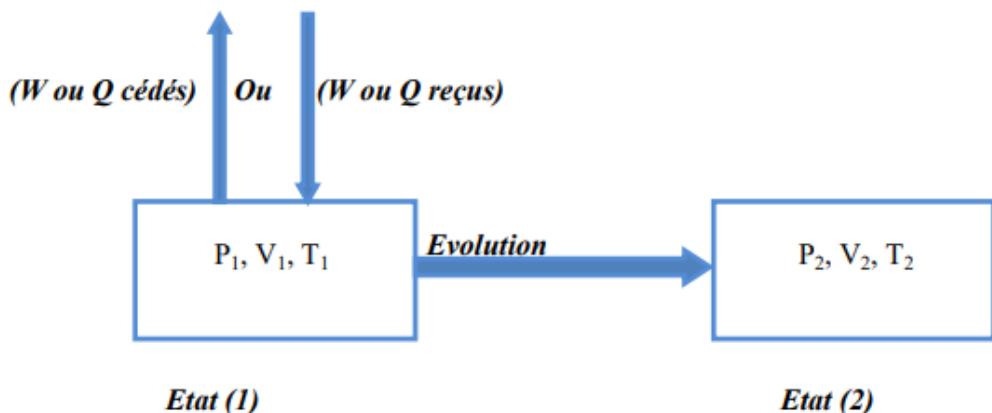
4.1. État d'équilibre

Un état d'équilibre thermodynamique est un état où le système est dans un état stationnaire et est homogène. Il est décrit par des variables thermodynamiques (T , P , V ,..) qui sont indépendantes du temps et ont la même valeur en tout point du système. L'état d'équilibre thermodynamique est un état d'équilibre global. L'équilibre thermodynamique nécessite trois équilibres simultanés : l'équilibre thermique, l'équilibre chimique et l'équilibre mécanique.

- Un système est en équilibre thermique quand la température est identique dans tout le système.
- Un système est en équilibre mécanique quand la pression est constante.
- Un système est en équilibre chimique quand il n'y a pas de réaction chimique et transformation de matière à l'intérieur.

4.2. Transformation d'un système

Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2)



Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur.

On distingue différentes types de transformations ou évolutions suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur :

Transformation	Signification
Isotherme	transformation à température constante ($T = \text{cste}$) [*]
Monotherme	transformation pour laquelle ($T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$)
Isobare	transformation à pression constante ($P = \text{cste}$)
Isochore	transformation à volume constant ($V = \text{cste}$)
Adiabatique	Pas d'échange de chaleur avec l'extérieur ($Q = 0$)

Pour divers changements d'état, on peut avoir en coordonnées (P, V) ; (P, T) ; (V, T) différents diagrammes d'état de la substance

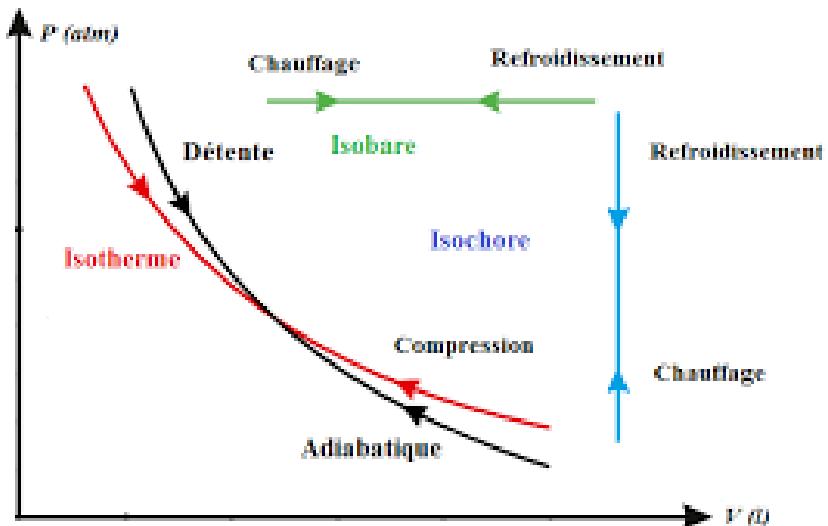


Diagramme de Clapeyron des différentes transformations.

4.2.1. Transformation ouverte

Une transformation ouverte est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial.

État (1) → (2)

4.2.2. Transformation fermé

Série de transformations du système qui le ramène à son état initial

État(1) → (2) → (3) → → (1)

4.2.3. Cycle thermodynamique

Le **cycle thermodynamique** typique consiste en une série de processus thermodynamiques transférant la chaleur et le travail, tout en faisant varier la pression, la température et d'autres variables d'état, pour finalement ramener un système à son état initial. **État(1) → (2) → (3) →(4) →(1)**.

Remarque

On peut citer le cas d'une transformation **monobare** ($P_f = P_i ; \Delta P = 0$) ; où P Peut varier entre l'état initial et l'état final et d'une transformation **monotherme** ($T_f = T_i ; \Delta T = 0$); où T peut varier entre l'état initial et l'état final.

4.2.4. Transformation réversible

Définition

Ce sont des transformations infiniment lentes des divers paramètres qui permettent le retour du système à son état initial par le même chemin d'aller. Le système passe par une série d'états qui le ramènent à l'état d'équilibre.

❶ Exemple

Chauffage progressif ou refroidissement progressif d'un système par mise en contact avec une infinité de sources de chaleur ($T=T+dT, \dots$ etc). De même pour la compression d'un gaz détente ($P=P+dP, \dots$ etc).

4.2.5. Transformation irréversible

❷ Définition

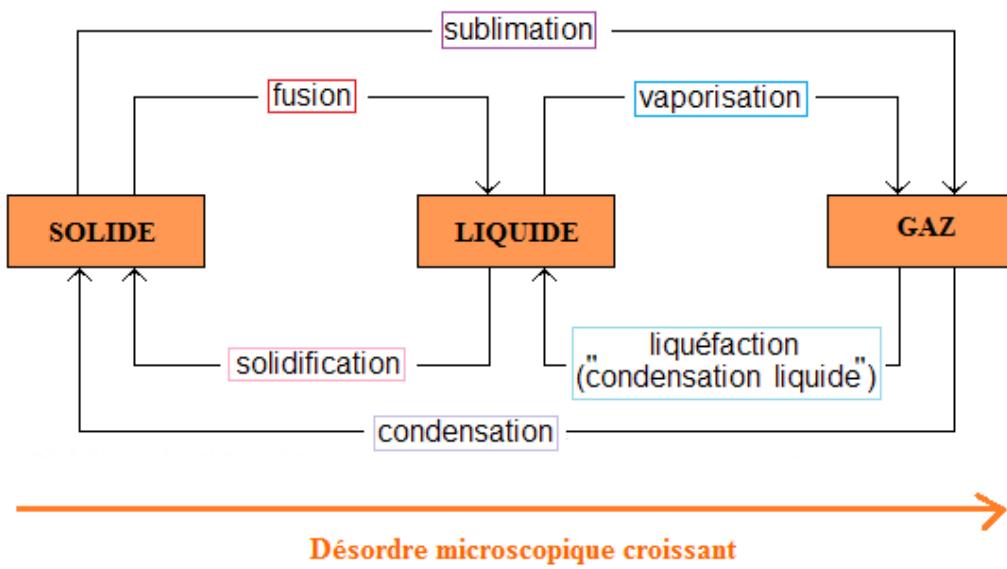
Ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre. Les conditions d'équilibre ne sont pas réalisées en sens inverse au cours d'une transformation ; Il est impossible de revenir à l'état initial. Toutes les transformations réelles sont irréversibles.

❸ Exemple

La vie, réaction d'explosion...etc

5. Transformations de changement d'état physique

Un **changement d'état** est une **transformation physique** au cours de laquelle un échantillon de matière passe d'un état à un autre. La matière peut être solide, liquide ou gazeuse. Le changement d'état physique d'un corps se fait toujours à la température constante et à pression constante. On passe d'un état physique à un autre état par échange de chaleur appelée chaleur latente. La chaleur latente est une chaleur qui est consommée ou produite par un système qui change de phase ($T=cste$).



Les différents changements de phase.

6. Pression et température

- **Notion de pression** : La pression est le résultat des chocs ou de collision des molécules ou des atomes, entre elles ou sur des obstacles. L'unité de pression dans le système international SI est Pascal (Pa) qui correspond à $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

$$1\text{bar} = 10^5 \text{Pa}, 1\text{atm} = 1.0135 \cdot 10^5 \text{Pa}, 1\text{atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$$

- **Température** : La température caractérise le degré d'échauffement ou de refroidissement d'un corps. Les unités usuelles sont le degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$), le degré Kelvin (K), le degré Rankine ($^{\circ}\text{R}$) et le degré Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$).

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15 ; T(^{\circ}\text{F}) = 1.8 T(^{\circ}\text{C}) + 32 ; T(^{\circ}\text{R}) = 1.8 T(K)$$

7. Modèle du Gaz parfait

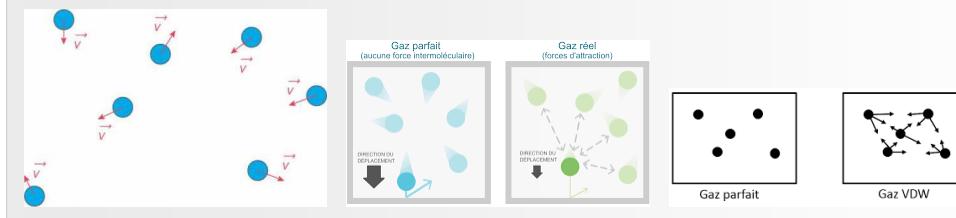
💡 Fondamental

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de décrire le comportement des gaz réels à basse pression.

Ses hypothèses :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées) ;
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles ;
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

Gaz parfait



7.1. Équation d'état d'un gaz parfait

💡 Fondamental

Le comportement du gaz parfait est décrit par la relation : $PV = nRT$; P : pression du gaz ; V : volume occupé par le gaz ; n : nombre de mole de gaz ; T : température en Kelvin ; R : constante = $0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

7.2. Lois fondamentales des gaz parfaits

7.2.1. Loi de Boyle-Mariotte :

💡 Fondamental

A température constante, $PV = cste$, la loi de Mariotte sera alors : $P_1 V_1 = P_2 V_2$

7.2.2. Loi de Gay Lussac :

💡 Fondamental

A volume constant, $\frac{P}{T} = cste$, il en résulte la relation suivante : $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

7.2.3. Loi de Charles :

💡 Fondamental

A pression constante, $\frac{V}{T} = cste$, on aura la relation : $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

7.2.4. Loi de Dalton :

💡 Fondamental

En pratique, la loi de Dalton régit le comportement des mélanges gazeux dont chaque constituant peut être considéré comme un gaz parfait, qui se décrit par l'équation suivante :

$$P_{tot} V = n_{tot} RT \quad (1)$$

Avec :

P_{tot} : Pression totale du mélange : $P_{tot} = \sum_{i=1}^N P_i$

n_{tot} : nombre de mole total de gaz : $n_{tot} = \sum n_i$

n_i : nombre de moles du gaz i. Pour le gaz i :

$$P_i V = n_i RT \quad (2)$$

P_i : pression partielle du gaz i dans le mélange

$$\frac{(2)}{(1)} = \frac{P_i V}{P_{tot} V} = \frac{n_i RT}{n_{tot} RT}$$

$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}} = x_i$: Fraction molaire du gaz i dans le mélange gazeux

et donc : $P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot} \Rightarrow P_i = x_i P_{tot}$

8. Gaz réels

Un gaz réel, en physique, qualifie un gaz qui se trouve dans une condition qui n'est plus décrite de façon satisfaisante par le modèle du gaz parfait. Pour décrire correctement le comportement du gaz réel, il est nécessaire de rajouter des termes correctifs au modèle du gaz parfait, afin de tenir compte par exemple des interactions entre particules ou encore du volume non négligeable des molécules.

L'équation d'état est donnée par de Van Der Waals :

$$(P + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

n : nombre de mole du gaz.

a : constante de proportionnalité nommée pression de cohésion

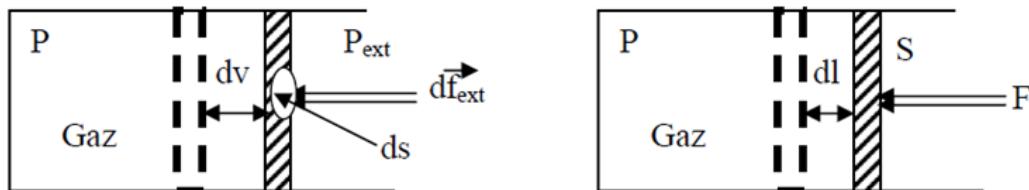
b : constante de proportionnalité dû au volume propre des molécules (Covolume)

9. Échange d'énergie d'un système avec le milieu extérieur

Un système qui subit des transformations thermomécanique échange avec le milieu extérieur des énergies de type calorifique (chaleur) et mécanique (travail des forces de pression).

9.1. Travail des forces de pression (énergie mécanique)

Pour exprimer le travail (mécanique) W dans le cas d'une transformation thermodynamique, on utilise les paramètres P et V. Pour établir son expression on considère l'exemple classique d'un gaz dans un cylindre à piston mobile



Travail des forces de pression lors de la compression d'un Gaz.

La force exercée sur le gaz dans un cylindre à piston mobile est : $F = P_{ext} S$. Le travail élémentaire développé par la force de pression extérieur $df_{ext} = P_{ext} ds$ sur le piston est : $\delta W = P_{ext} dV$

Le signe (-) intervient pour ce conformer à la convention de signe :

- Compression ($dV < 0$) le gaz reçoit du travail : $\delta W > 0$;
- Détente ($dV > 0$) le gaz fournit du travail : $\delta W < 0$;
- δW est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation.

Remarque

Lors d'une transformation **sans variation du volume** du système le travail de cette transformation **$W=0$** .

💡 Fondamental

1. Pour une transformation isobare ($P = \text{cste}$)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$
$$\Rightarrow W = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

W = joule, P = pascale, V = m³

2. Pour une transformation isotherme ($T = \text{cste}$)

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

$P \neq \text{constante}$; Gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$, on aura donc:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV$$

et comme T est constante donc :

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{dV}{V} \right) \Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Pour une transformation **isotherme** on a : $T_1 = T_2 = T$.

et $P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

Donc : $\Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

3. Pour une transformation isochore ($V = \text{cste}$)

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

9.2. Chaleur (Q) échangée par un système

La chaleur correspond à un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Elle rend compte de l'énergie microscopique transférée au système. Un transfert de chaleur correspond à une variation du "désordre" microscopique. Le transfert de chaleur est directement lié à la température : la chaleur ne peut passer que du système le plus chaud vers le système le plus froid.

- La chaleur est exprimée en joule (1 J = 1 N m). On utilise aussi comme unité spécifique de la chaleur la calorie (cal).
- À l'instar de W, la chaleur Q dépend du chemin suivi (d'où la notation δQ)

🔔 Rappel

La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour éléver de **14,5 °C à 15,5 °C**, sous la pression atmosphérique normale la **température d'un gramme d'eau**.

On distingue deux (02) types de chaleur:

1. **La chaleur sensible**: Lorsque l'échange de chaleur s'accompagne d'une variation de température du système. Dans ce cas, la quantité de chaleur (δQ) échangée (ou transférée) est proportionnelle à l'écart de température observé ΔT et à la masse m du corps. D'où : $\delta Q = mc\Delta T$, la quantité de chaleur totale est :

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

- C : Capacité thermique massique (chaleur massique ou molaire) du corps. $C = f(T)$, si C est constante
 $\Rightarrow Q = mc(T_2 - T_1)$, en S.I : Q en Joule, C en $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2. **La chaleur latente de changement d'état.** On appelle chaleur latente de changement d'état d'une substance, la quantité de chaleur « L » nécessaire pour effectuer à température constante, le changement d'état de l'unité de masse du corps.

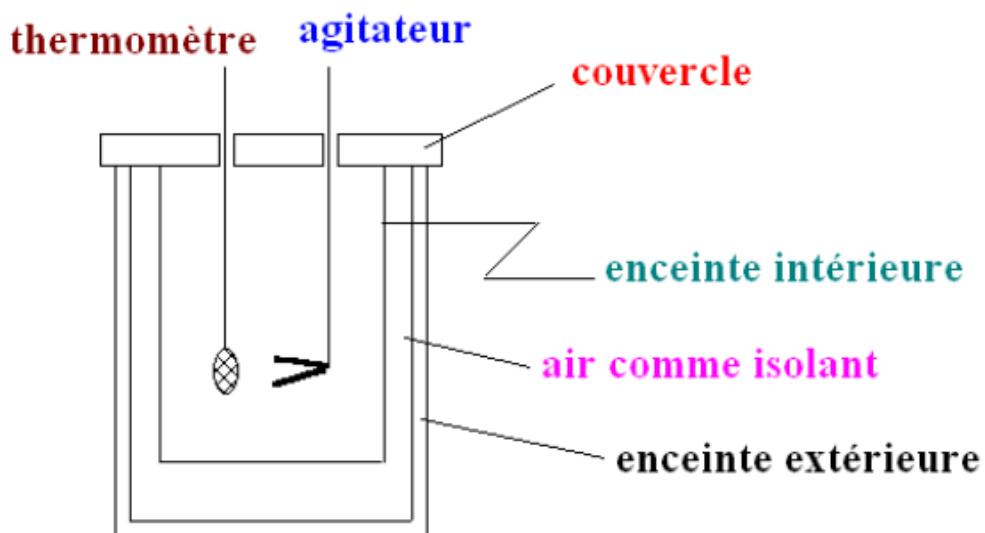
Pour une masse « m », on a : $Q = m L$

Remarque

- Pour les gaz : c_v : chaleur massique (ou molaire) à volume constant et c_p : chaleur massique (ou molaire) à pression constante.
- $C = nc = mc$: capacité calorifique ou thermique du système.

10. Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Le principe qui régisse la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur: quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de **chaleur gagnée** ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de **chaleur perdue** par l'autre ($Q_2 < 0$). Principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1. Par contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur: à l'équilibre thermique, les deux corps sont alors la même température $T_m = T_{eq}$ (**température d'équilibre du mélange**). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes



Un calorimètre.

Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur :

$$\sum Q = 0$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_a c_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b c_b \int_{T_b}^{T_m} dT = 0$$

$$\Rightarrow m_a c_a (T_m - T_a) + m_b c_b (T_m - T_b) = 0$$

$$T_m = T_{eq} = \frac{m_a c_a T_a + m_b c_b T_b}{m_a c_a + m_b c_b}$$

Remarque

- Il existe plusieurs types de calorimètres: **calorimètre isotherme**, **calorimètre adiabatique** et **la bombe calorimétrique**.
- L'équivalent en eau** (ou valeur en eau) d'un système est la masse d'eau « μ » échangeant la **même quantité de chaleur avec l'extérieur** quand il subit la **même variation de température** :
 $(m \cdot c \cdot T) = (\mu \cdot c_{eau} \cdot T)$, avec : μ : Valeur en eau (masse)

[cf. série 1]

II Chapitre II :Premier principe de la Thermodynamique

1. Introduction

Lorsqu'un corps est amené totalement *au repos* d'un point de vue macroscopique, son *énergie n'est pas nulle* pour autant puisque les particules microscopiques qui le constituent continuent à s'agiter et à interagir entre elles. Cette énergie qui subsiste quand le corps est globalement au repos est appelée *énergie interne*. On la notera par le symbole *U*. L'énergie d'un *système se conserve* à condition de lui *interdire tout échange avec le milieu extérieur* : le système est alors *isolé* et son *énergie totale* est fixée et *constante au cours du temps*. Elle est dite *conservative*. Si le système *n'est plus isolé*, mais s'il *interagit avec le milieu extérieur*, son *énergie interne* va varier d'une quantité ΔU . Dans ce cas, *le système échange* avec le *milieu extérieur* des quantités de travail *W* et de chaleur *Q*.

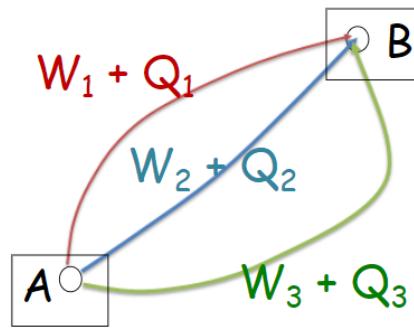
Cf. "Premier principe de la thermodynamique"

2. Expression mathématique du premier principe

La variation d'énergie interne du système entre les deux états d'équilibre notés A et B est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique *W* (travaux des forces extérieures appliquées au système) et calorifique (quantité de chaleur) *Q* reçues du milieu extérieur. *U* est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'*état initial* et de l'*état final* et non pas du chemin parcouru.

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q$$

Considérons un ensemble de transformations qui font passer le système de l'état (A) à l'état (B), soit par le chemin direct, soit en passant par un état intermédiaire



Appliquons le principe d'équivalence pour chaque transformation :

- **Chemin 1 :** $U_B - U_A = W_1 + Q_1$

- **Chemin 2 :** $U_B - U_A = W_2 + Q_2$

- **Chemin 3 :** $U_B - U_A = W_3 + Q_3$

D'où : $U_B - U_A = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3$. Donc la **somme $Q+W$** est **indépendante** de chemin suivi.

⌚ Remarque

- $W, Q, \Delta U$ ont la même unité : le Joule.
Comme pour W et Q : $\Delta U > 0$ (le système reçoit de l'énergie) et $\Delta U < 0$ (le système cède de l'énergie).
- Système **isolé** : $W=0, Q=0 \Rightarrow \Delta U = W+Q=0 \Rightarrow U = \text{cste}$ (principe de conservation)
- Pour un système **fermé** qui subit une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont confondus. Donc : $U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W+Q=0 \Rightarrow W = -Q$ (Principe d'équivalence).
- Transformation **cyclique** : le système subit une **série de transformations** qui le **ramène** à son **état initial**.

3. Expression Différentielle du premier principe

Pour une transformation élémentaire, l'énergie interne se présente sous forme différentielle :

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

dU est une différentielle totale exacte (fonction d'état) contrairement à δQ et δW (fonctions de parcours). Après intégration on trouve : $\Delta U = Q + W$

4. Application du premier principe aux réactions chimiques

⌚ Fondamental

1. Réaction à volume constant ($V = \text{constant}$) :

A volume constant : $dV = 0 \Rightarrow \delta W = -PdV$

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q_v = n c_v \Delta T$$

$Q_v < 0 \Rightarrow$ Réaction **exothermique** (le système cède de la chaleur)

$Q_v > 0 \Rightarrow$ réaction **endothermique** (le système reçoit de la chaleur)

$Q_v = 0 \Rightarrow$ réaction **athermique** (pas d'échange de chaleur)

2. Réaction à pression constante ($P=$ constant) :

A pression constante : $\delta W = -PdV$

Selon le **1er principe** de la **thermodynamique** :

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_p + W_{A \rightarrow B}$$

$$\Rightarrow U_B - U_A = Q_p - PV_B + PV_A \Rightarrow Q_p = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$$

Dans le cas où Q_p ne dépend que de l'état initial et de l'état final $\Rightarrow Q_p$ est égale à la variation d'une fonction d'état $H = U + PV$ appelée Enthalpie (H), exprimée en **Joule** ou en **Calorie**

Les transferts thermiques mis en jeu *lors des réactions chimiques* ou lors *du changement de phase d'un corps pur* s'effectuant **sous pression atmosphérique constante**, n'est autre que *la quantité de chaleur reçue par le système*:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p = n c_p \Delta T$$

5. Application du premier principe aux gaz parfaits:

5.1. Lois de Joule

- **Première loi de Joule** : $T = \text{cste} \Rightarrow U = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0$
- **Deuxième loi de Joule** : $T = \text{cste} \Rightarrow H = \text{cste} \Rightarrow \Delta H = 0$

5.2. Relation de Mayer :

On a: $H = U + PV$ ($PV = nRT$) $\Rightarrow Q_p = Q_v + nRT$

On remplace Q_p et Q_v par leur relation, on aura :

$$n c_p \Delta T = n c_v \Delta T + nR \Delta T \Rightarrow c_p = c_v + R$$

$$\Rightarrow c_p - c_v = R \quad (1)$$

On définit "γ" coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ (2)

Par combinaison de (1) et (2) on obtient : $c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

c_p et c_v : **Chaleurs molaires**

6. Expression de la chaleur et du travail dans les évolutions des Gaz parfaits

6.1. Transformation isobare réversible ($P = \text{constante}$) :

Le passage de l'état (1) → l'état (2) :

$$P_1 = P_2 = P = \text{cste}$$

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \Rightarrow W_{1,2} = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$Q_{1,2} = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1,2} = n c_p (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

6.2. Transformation isochore réversible ($V = \text{constante}$) :

Le passage de l'état (1) → l'état (2) :

$$V = \text{cste} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{1,2} = 0$$

$$\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2} \Rightarrow \Delta U_{1,2} = Q_{1,2} = n c_V \Delta T$$

$$Q_V = Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} = n c_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1,2} = n c_V \Delta T$$

6.3. Transformation isotherme réversible ($T = \text{constante}$) :

Le passage de l'état (1) → l'état (2) :

$$T_1 = T_2 = T = \text{cste} \Rightarrow \Delta T = 0$$

$$\Delta U_{1,2} = n c_V \Delta T = 0$$

$$\Delta U_{1,2} = n c_p \Delta T = 0$$

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} n R T \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Transformation isotherme : } P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{On aura donc : } W_{1,2} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2} = 0 \Rightarrow Q_{1,2} = -W_{1,2} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

6.4. Transformation adiabatique réversible :

Une transformation **adiabatique** est une transformation où il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur ($Q_{(1,2)} = 0$).

⊕ Complément

- **Loi de Laplace :**

On a : $Q_{1,2} = 0 \Rightarrow dU = dW \Rightarrow n c_v dT = -P dV$

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

On remplace 'P' dans la relation précédente, on aura :

$$n C_v dT = -n R T \frac{dV}{V} \Rightarrow c_v = \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{-R}{c_v} \frac{dV}{V} \quad (3)$$

En remplace : $R = (c_p - c_v)$ et $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ dans (3) :

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dT}{T} \right) = (1 - \gamma) \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{dV}{V} \right) \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \gamma) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \right)$$

$$\Rightarrow T_2 (V_2)^{1-\gamma} = T_1 (V_1)^{1-\gamma}$$

$$\Rightarrow T(V)^{1-\gamma} = \text{cste} \quad (4)$$

- $T = \frac{P V}{n R} = \frac{P V}{n R} (V)^{1-\gamma} = \text{cste} \Rightarrow P V^{1-\gamma} = \text{cste} \quad (5)$

- $V = \frac{n R T}{P} \Rightarrow T \left(\frac{n R T}{P} \right)^{1-\gamma} = \text{cste} \Rightarrow T^{1-\gamma} P^{1-\gamma} = \text{cste} \quad (6)$

- **Calcul du travail :**

$$Q_{1,2} = 0 \Rightarrow dU = \delta W = n c_v dT \Rightarrow \Delta U_{1,2} = \Delta W_{1,2} = n c_v (T_2 - T_1)$$

On a aussi : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Et, $P V^{1-\gamma} = \text{cste} \Rightarrow P V^{1-\gamma} = P_1 V_1^{1-\gamma} = P_2 V_2^{1-\gamma} \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1^{1-\gamma}}{V^{1-\gamma}}$

[cf. res]

Abréviations

cste : Constante

Références

- [1] R. Ouahes and B. Devallez. Chimie générale. 2e éd. corrigée, SNED, Alger, 1981.
- [2] G. Chambaud P. Arnaud, F. Rouquerol and R. Lissillour. Chimie générale. 8e éd., DUNOD, Paris, 2016
- [3] J. P. Pérez. Thermodynamique : Fondements et applications. 2e éd., MASSON, Paris, 1997.
- [4] F. Meunier, «Thermodynamique de l'ingénieur, Énergétique. Environnement » Edition Dunod, France, 2004.