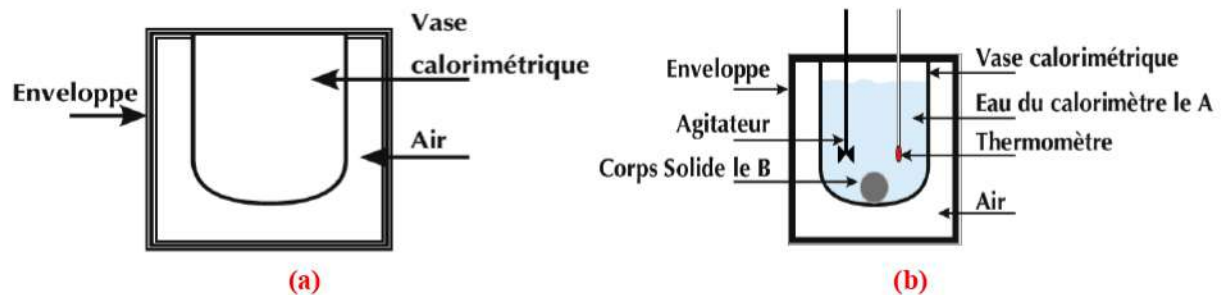


## II.1 Définition

La calorimétrie est la mesure des transferts thermiques. Elle s'effectue dans des enceintes appelées calorimètres.

Un calorimètre, est un système isolé, ou une enceinte calorifugée (une bouteille thermos ou vase calorimétrique) isolée thermiquement du milieu extérieur (qui empêche les échanges de chaleur), soigneusement fermée par un bouchon (qui empêche les échanges de matière) (**Figure II.1**).

Le calorimètre sert à mesurer les propriétés thermiques de corps en particulier leurs capacités calorifique ou l'énergie de réaction en mesurant les changements de température qui s'y produisent, les transferts thermiques s'effectuant à l'intérieur du récipient calorimétrique sous la pression atmosphérique.

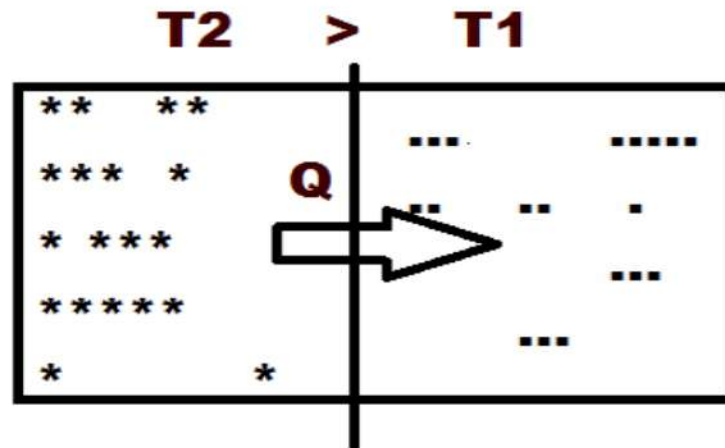


**Figure II.1** : (a) Calorimètre et (b) Calorimètre de Bertelot (à échauffement à eau)

## II.2 Quantité de chaleur

La chaleur est une énergie en fonction de la température. La quantité de chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en Joule (J).
- A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c.à.d. par chocs entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La quantité de chaleur n'est pas une fonction d'état.



**Figure II.2** : Transfert de chaleur en enlevant la cloison adiabatique

La notion de quantité de chaleur sera introduite à partir d'expériences simples :  
 En vertu du principe d'équilibre thermique, deux corps 1 (eau chaude) et 2 (eau froide), pris à des températures différentes ( $T_1 > T_2$ ) sont mis en contact dans une enceinte isolée de l'extérieure. Ils atteignent après un équilibre thermique à une température finale d'équilibre thermique ( $T_e$ ). Comme le montre, l'expérience l'eau chaude mélangée à l'eau froide donne de l'eau tiède : « il s'effectue un transfert de chaleur du corps le plus chaud vers le corps le plus froid ».

Nous examinerons les cas suivants :

**-Deux corps de même nature et de même masse**

Si les deux corps sont de même nature et ont la même masse, nous constatons que la température finale d'équilibre est sensiblement égale à la moyenne arithmétique des températures initiales.

$$T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

**-Deux corps de même nature et de masses différentes**

Si les deux corps sont de même nature mais de masses différentes  $m_1$  et  $m_2$ , nous constatons que la température finale d'équilibre dépend du rapport de leurs masses.

$$m_1(T_e - T_1) + m_2(T_e - T_2) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

Dans cette relation interviennent les produits de deux facteurs, masse et intervalle de température. Nous pouvons généraliser au cas où plusieurs corps de même nature et de masses et de températures différentes  $m_i$  et  $T_i$  sont en contact soit :

$$T_e = \frac{\sum m_i T_i}{\sum m_i} \text{ ou } \sum_i m_i (T_e - T_i) = 0$$

**- Plusieurs corps de nature et de masses différentes**

Si les deux corps en contact sont maintenant de natures différentes, les déterminations expérimentales conduisent à une relation de la forme :

$$\begin{aligned} m_1 c_1 (T_e - T_1) &= m_2 c_2 (T_2 - T_e) \\ m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) &= 0 \\ T_e (m_1 c_1 + m_2 c_2) - (m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2) &= 0 \\ T_e &= \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \end{aligned}$$

$m_1$  : masse du corps 1

$m_2$  : masse du corps 2

$C_1$  : chaleur spécifique du corps 1

$C_2$  : chaleur spécifique du corps 2

$T_1$  : température du corps 1

$T_2$  : température du corps 2

$T_e$  : température d'équilibre

En générale :

$$\sum_i m_i c_i (T_e - T_i) = 0 \Rightarrow T_e = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_i m_i c_i}$$

La relation empirique qui détermine la température d'équilibre montre que la chaleur du corps est caractérisée par une propriété thermique, qui est appelée **chaleur spécifique du corps**.

**II.2.1 Chaleurs spécifiques des corps**

Le calorimètre (vase, agitateur, thermomètre) a une capacité calorifique « C ».

**a-Capacité calorifique ou capacité thermique 'C'**

Capacité calorifique ou thermique d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire pour élever sa température de 1 °C. Son unité est « J/ °C ».

$$Q = C (T_e - T_i)$$

A pression constante ( $C_i = C_p$ ) :

$$\sum_i C_p (T_e - T_i) = 0$$

A volume constant ( $C_i = C_v$ ) :

$$\sum_i C_v (T_e - T_i) = 0$$

### **b-Chaleur spécifique ou capacité thermique**

La chaleur spécifique ou capacité thermique d'un corps 'c', est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) à l'unité de masse ou nombre de mole de ce corps pour que sa température s'élève de 1°C.

$$C = m \times c \text{ ou } C = n \times c$$

Considérons n moles (ou m grammes) d'un corps. Selon les unités de capacités thermiques, on peut définir :

- $C_p$  : Capacité thermique totale ( $J.K^{-1}$ ) :  $Q = C_p(T_e - T_i)$
- $C_p$  : Capacité thermique molaire ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) :  $Q = nC_p(T_e - T_i)$
- $C_p$  : Capacité thermique massique ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ ) :  $Q = mC_p(T_e - T_i)$

### **Exemple**

On prend la même masse d'eau pour les deux températures, la première à 20°C et la deuxième à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

**Donnée** :  $C_p(H_2O) = 1 \text{ cal } g^{-1} \text{ deg}^{-1}$

$$T_e = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

$$m_A = m_B = m \text{ et } c_A = c_B = C_p(H_2O)_1$$

$$T_e = \frac{m C_p(H_2O)_1 (T_A + T_B)}{2 m C_p(H_2O)_1} \Rightarrow T_e = \frac{T_A + T_B}{2} \Rightarrow T_e = \frac{20 + 60}{2} \Rightarrow \boxed{T_e = 40^\circ C}$$

### **II.2.2 Valeur en eau du calorimètre**

L'équivalent en eau (masse d'eau fictive  $\mu_e$ ) qui absorbe une partie de la chaleur due au réchauffement des corps à l'intérieur du calorimètre et qui induit à un réchauffement des parois interne du calorimètre et de ces instruments (thermomètre, agitateur). Cette valeur en eau a la même capacité calorifique que les corps introduise dans le calorimètre.

**Exemple**

On place 50 g d'eau dans un calorimètre à une température de 20°C. On y ajoute 50 g d'eau à 30°C. La température finale est de 24 °C. Quelle est la valeur en eau  $\mu_e$  de ce calorimètre ?

**Donnée** :  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}$

Calorimètre  $\Rightarrow$  système isolé  $\Rightarrow \sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

$Q_1$  : énergie cédée par l'eau chaude  $\Rightarrow Q_1 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T$

$\Rightarrow Q_1 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_e - T_1)$

$$\Rightarrow Q_1 = 50 \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{1} \times \left( \frac{24 - 30}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_1 = -300 \text{ cal}}$$

$Q_2$  : énergie gagnée par l'eau chaude  $\Rightarrow Q_2 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T'$

$\Rightarrow Q_2 = m C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_e - T_2)$

$$\Rightarrow Q_2 = 50 \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{1} \times \left( \frac{24 - 20}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_2 = 200 \text{ cal}}$$

$Q_3$  : énergie gagnée par le calorimètre  $\Rightarrow Q_3 = \mu_e C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \Delta T$

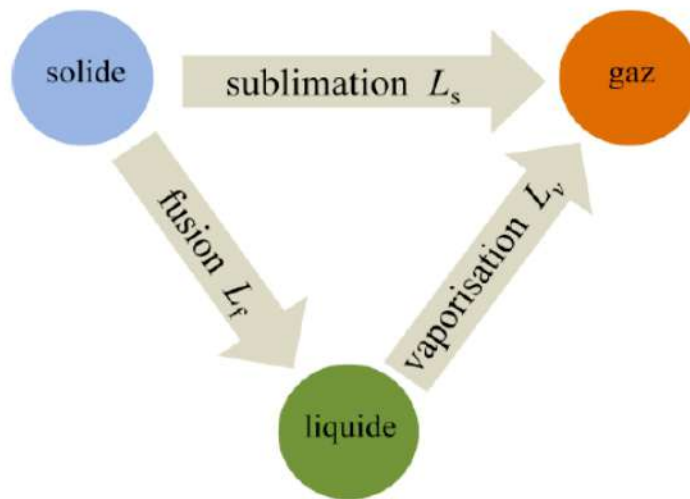
$\Rightarrow Q_3 = \mu_e C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_e - T_1)$

$$\Rightarrow Q_3 = \mu_e \times \underset{\text{cal g}^{-1}\text{deg}^{-1}}{1} \times \left( \frac{24 - 20}{\text{deg}} \right) \Rightarrow \boxed{Q_3 = 4 \mu_e}$$

$$\Rightarrow 4 \mu_e - 300 + 200 = 0 \Rightarrow 4 \mu_e = 100 \Rightarrow \boxed{\mu_e = 25 \text{ g}}$$

**II.2.3 Méthode de mesure calorimétrique par changement d'état**

Nous appelons la chaleur qui accompagne un changement d'état d'un corps qui s'effectue à température constante **la chaleur latente (Figure II.3)**.



**Figure II.3** : Chaleur latente reçue par changement de phase

Nous distinguons trois types de chaleur reçue :

solide  $\xrightarrow{L_f}$  liquide :  $Q = m_s L_f$  ou  $Q = n L_f$

$m_s$  : masse du corps solide

$n$  : nombre de mole du solide

$L_f$  : Chaleur latente de fusion (cal/g, cal/mol)

liquide  $\xrightarrow{L_v}$  gaz :  $Q = m_l L_v$  ou  $Q = n L_v$

$m_l$  : masse du corps liquide

$n$  : nombre de mole du liquide

$L_v$  : Chaleur latente de vaporisation (cal/g, cal/mol)

solide  $\xrightarrow{L_s}$  gaz :  $Q = m_s L_s$  ou  $Q = n L_s$

$m_s$  : masse du corps solide

$n$  : nombre de mole du solide

$L_s$  : Chaleur latente de sublimation (cal/g, cal/mol)

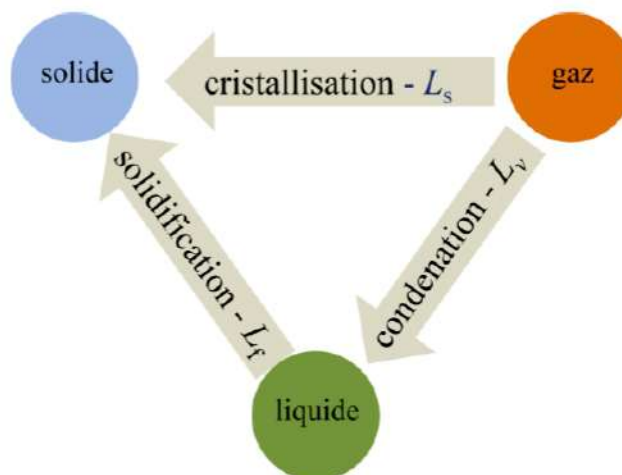
**Remarque**

Les chaleurs latentes cédées par un changement de phase sont (**Figure II.4**) :

$$L_s = -L_{\text{cristallisation}}$$

$$L_f = -L_{\text{solidification}}$$

$$L_v = -L_{\text{condensation}}$$

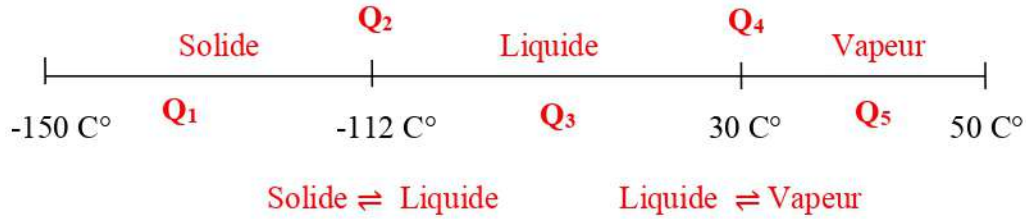


**Figure II.4** : Chaleur latente cédée par changement de phase

**Exemple**

On élève la température de 10 g de méthanol de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une pression de 1 atmosphère. Donner l'expression de la quantité de chaleur

**Donnée** :  $T_f = -112\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $T_{eb} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$



$$Q_1 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_s} \Delta T$$

$$\Rightarrow Q_1 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_s} ((-112) - (-150))$$

$$Q_2 = m L_f(\text{CH}_3\text{OH})$$

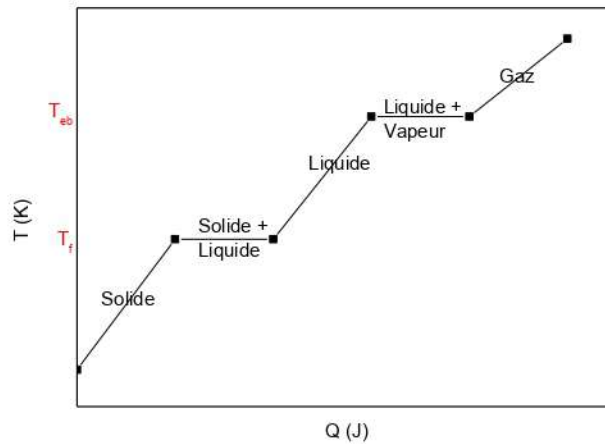
$$Q_3 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_l} \Delta T'$$

$$\Rightarrow Q_3 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_l} ((30) - (-112))$$

$$Q_4 = m L_v(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$Q_5 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_v} \Delta T'' \Rightarrow Q_5 = m c_{p(\text{CH}_3\text{OH})_v} ((50) - (30))$$

Dans le cas général les changements d'état sont reportés sur la Figure II.5.



**Figure II.5** : Changement d'état

**II.3 Travail**

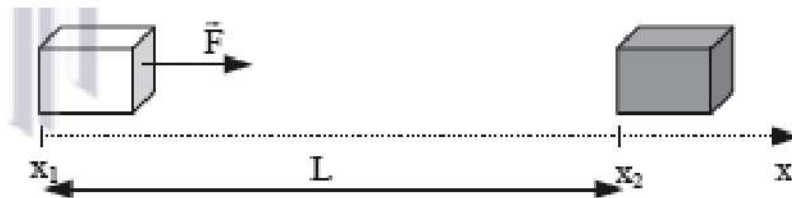
- La loi fondamentale de la dynamique appliquée à un point matériel de masse  $m$  en mouvement stipule que ce point subit une force «  $F$  » telle que :

$$F = m \times \gamma \text{ où } \gamma = \frac{dv}{dt} \quad (1)$$

$\gamma$  l'accélération, est exprimée par le rapport de la variation de la vitesse à la variation du temps.

Le travail est une forme d'énergie. Energie dépensée pour déplacer le corps de  $x_1$  à  $x_2$  (**Figure II.6**) :

$$W_{x_1 \rightarrow x_2} = \int_{x_1}^{x_2} F dx$$



**Figure II.6** : Force classique

- En mécanique classique, on définit le travail  $W$  comme l'énergie communiquée à une force  $F$  appliquée à un point ponctuel pour le déplacer d'une distance  $l$ . En mathématique, le travail est défini par le produit scalaire de la force par la distance de laquelle elle s'exerce, donc :

$$W = \vec{F} \times \vec{l} \quad (2)$$

Ou bien au cours d'un déplacement infinitésimal  $dl$ , dû à la force  $F_{ext}$ , la quantité de travail infinitésimal  $dW$  :

$$dW = \vec{F}_{ex} \times d\vec{l} = |\vec{F}| \times |d\vec{l}| \times \cos\alpha \quad (3)$$

Où  $\alpha$  est l'angle que fait la force exercée avec la direction du déplacement.

- Pour simplifier l'expression du travail, on considèrera dans la suite de notre cours, le cas d'une force «  $F$  » appliquée mais qui soit parallèle au déplacement  $dl$ .

$$W = \vec{F} \times d\vec{l} \quad (4)$$

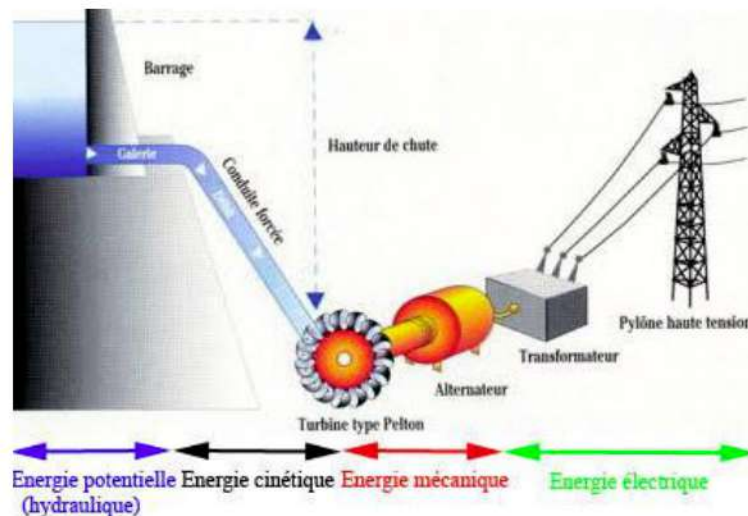


Pour un déplacement défini de **zéro** à **un**, le travail effectué est :

$$W = \int_0^1 F \times dl \quad (5)$$

Par exemple, considérons le travail accompli par la chute libre d'un objet de masse « m » situé au départ à une hauteur « z », dans un champ de pesanteur « g ». Le travail est :

$$W = F \times dl \Rightarrow W = \int_0^z m \times g \times dz \Rightarrow W = m \times g \times z \quad (6)$$



**Figure II.7** : Energie potentiel

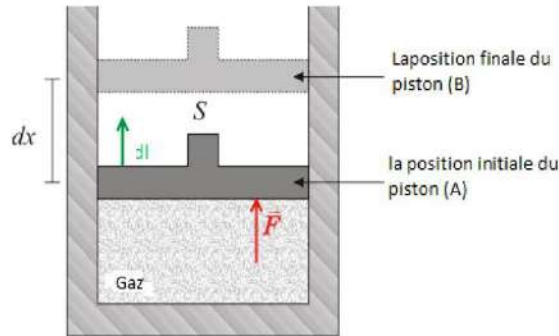
### II.3.1 Travail des forces de pression

#### II.3.1.1 Travail d'un gaz sous une pression constante

Les systèmes physico-chimiques sont susceptibles d'accomplir un travail mécanique. Cette forme particulière importante du travail est celle qui accompagne une variation de pression-volume (P-V). Ce travail se manifeste d'une manière importante lors des transformations des systèmes comportant une phase gazeuse. En revanche pour les systèmes en phases condensées (solide et liquide) les variations de pression-volume sont pratiquement négligeables par conséquent le travail mécanique est supposé nul et ne peut être pris en compte.

Considérons une petite quantité de gaz (de pression P) enfermée dans un cylindre muni d'un piston mobile sans frottement et l'ensemble étant à la température « T » fixe et sous une pression extérieure « P<sub>ext</sub> » constante.

Sous l'effet de la pression ( $P_{\text{ext}}$ ) exercée par le gaz, le piston subit une force  $F$  qui le déplace d'une position initiale (A) à une position finale (B) tout en parcourant une distance  $dl$  (**Figure II.8**).



**Figure II.8** : Déplacement du piston sous l'effet d'un gaz

Le piston, bloqué au départ, est relâché lentement et maintenu sous une pression extérieure constante. Au cours du processus, le gaz exerce une pression qui est contrée par la pression extérieure à tout moment au cours du déplacement du piston, on a :

$$P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A} \quad (7)$$

$F_{\text{ext}}$  désigne la force exercée par l'extérieur et  $A$  est l'aire du piston.

Tenons compte de l'expression du travail, le gaz fournit la quantité de travail suivante :

$$W = \int_0^1 F_{\text{ext}} \times dl \Rightarrow W = \int_0^1 P_{\text{ext}} \times A \times dl \Rightarrow W = P_{\text{ext}} \int_0^1 A \times dl$$

$$\int_0^1 A \times dl = \int_{V_1}^{V_2} dV$$

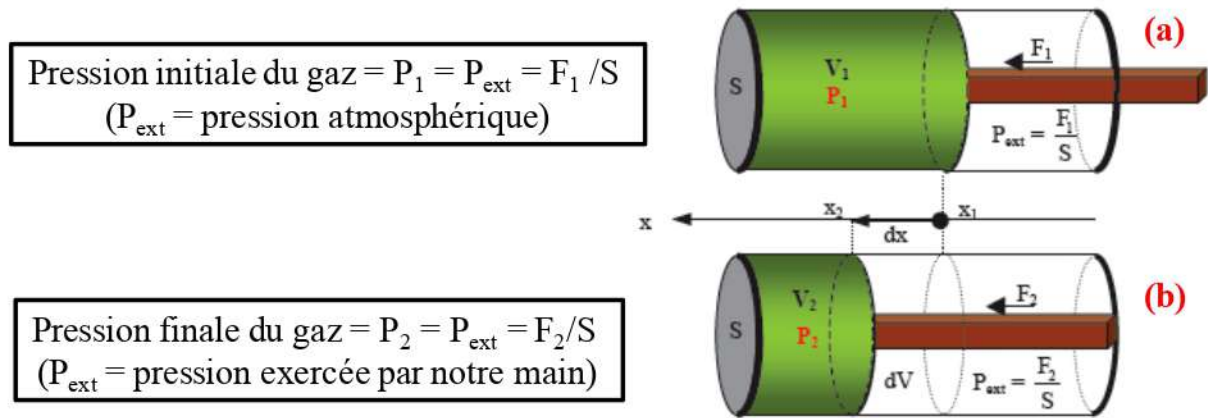
$$dW = P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (8)$$

où  $dv$  exprime la variation du volume et  $P_{\text{ext}}$  est maintenue constante. Si le gaz se détend de  $v_1$  à  $v_2$ , on a :

$$W = P_{\text{ext}} \times (V_2 - V_1) \quad (9)$$

Lorsque le travail des forces extérieures comprime le système, on dit que ce dernier a reçu du travail (**Figure II.8**). Par convention, on compte ce travail positivement :  $W_{\text{sys}} > 0$  (10).

Dans, ce cas l'énergie du système augmente. Inversement, au cours d'une dilatation, le système travaille contre les forces extérieures alors le travail est négatif et le système perd de l'énergie mécanique (**Figure II.9**).



**Figure II.9** : Pression exercée : (a) dilatation et (b) compression

Le signe moins « - », est la conséquence d'une action d'un gaz contre une action externe de sens opposé.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} \times dV \quad (11)$$

- ❖ **Pour une compression** : Si le piston se déplace vers la gauche ( $dV < 0$ ) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail  $> 0$  (positif).
- ❖ **Pour une détente** : Si le piston se déplace vers la droite ( $dV > 0$ ) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail  $< 0$  (négatif).

### Remarque

En effet la variation  $W$  dépend du chemin suivi. Le travail est défini par une transformation et non pas par un simple état du système. Mathématiquement pour intégrer la différentielle  $W$  il faut connaître la loi de variation de  $P_{\text{ext}}$  avec la variable  $v$ . La relation de  $P_{\text{ext}}$  et  $V$  dépend de la transformation que subit le système gazeux, même si le système subit la même variation du volume à des transformations différentes correspond a des quantités de travaux différentes.

### **II.3.1.2 Expression du travail dans les transformations réversibles dans le cas des gaz parfaits**

#### **1 Transformation réversible isotherme ( $T = \text{ste}$ )**

Le travail mis en jeu par le système au cours d'une variation définie entre  $V_1$  à  $V_2$  est :

$$W_{\text{rev}} = - P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} - P_{\text{ext}} dV \quad (12)$$

Comme la pression exprime la pression du système et comme il s'agit d'un gaz parfait :

$$P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T}{V} \quad (13)$$

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \times R \times T}{V} dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = - n \times R \times T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W = -n \times R \times T \times [\text{Ln}(V)]_{V_1}^{V_2} \Rightarrow W_{\text{rev}} = - n \times R \times T \times [\text{Ln } V_2 - \text{Ln } V_1]$$

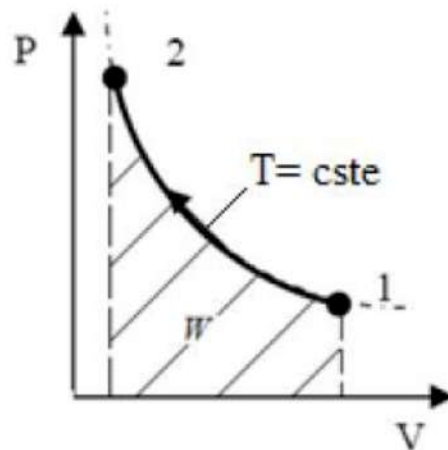
$$\boxed{W_{\text{rev}} = n \times R \times T \times \text{Ln} \frac{V_1}{V_2}} \quad (14)$$

A **T = ste**  $PV = \text{ste} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

Si le gaz se trouve dans les conditions initiales ( $P_1, V_1, T_1$ ) et finales ( $P_2, V_2, T_1$ ) et la transformation est isotherme :

$$\boxed{W_{\text{rev}} = P_1 \times V_1 \times \text{Ln} \left( \frac{V_1}{V_2} \right) = P_2 \times V_2 \times \text{Ln} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)} \quad (15)$$

Ou  $\boxed{W_{\text{rev}} = P_1 \times V_1 \times \text{Ln} \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = P_2 \times V_2 \times \text{Ln} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)}$  (16)

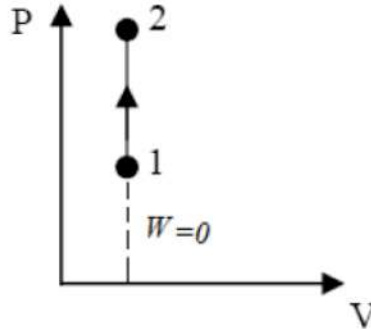


**Figure II.10** : Travail d'une force de pression (compression isotherme) pour un système fermé

## 2 Transformation réversible isochore ( $V = \text{ste}$ )

Lorsqu'un gaz subit une transformation à volume constant, il ne fournit aucun travail.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV/V = \text{ste} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \boxed{W_{\text{rev}} = 0} \quad (17)$$



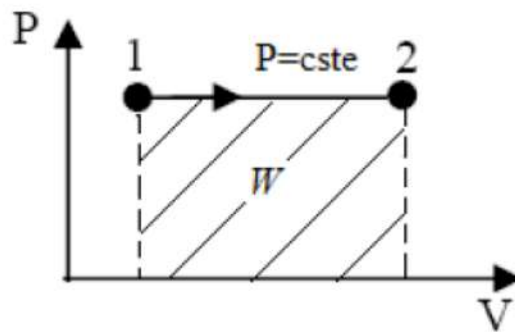
**Figure II.11** : Travail de forces de pression d'un échauffement isochore dans un système fermé

### 3 Transformation réversible isobare ( $P = \text{ste}$ )

Le gaz subit une transformation lente mais à chaque instant la pression du gaz est égale à  $P_{\text{ext}}$  imposée constante, le volume et la température varient mais la pression du gaz demeure constante. Lorsque le gaz, au cours de la transformation, passe de l'état initial ( $P_1, V_1, T_1$ ) à l'état final ( $P_1, V_2, T_2$ ), le travail effectué est :

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \Rightarrow \boxed{W_{\text{rev}} = P_{\text{ext}}(V_1 - V_2)} \quad (18)$$



**Figure II.12** : Travail de forces de pression d'un échauffement isobare dans un système fermé

### 4 Transformation adiabatique

Le travail mis en jeu par le système au cours d'une variation définie entre  $T_1$  et  $T_2$  est :

$$\boxed{W = \frac{n \times R}{\gamma - 1} \times (T_2 - T_1)} \quad (19)$$

La démonstration est donnée dans la page 45.

### II.3.1.3 Expression du travail dans la transformation irréversible dans le cas des gaz parfaits

Une transformation irréversible est une transformation qui s'effectue à grande vitesse. Par exemple, dans le cas du gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile, ce dernier étant fixé au départ on le relâche brusquement et donc le gaz atteint rapidement la pression finale. Pour un seul gaz, les états initiaux et finaux  $(P_1, V_1, T_1)$  et  $(P_2, V_2, T_2)$  sont définis. Au cours d'une transformation irréversible les états intermédiaires ne sont pas bien définis.

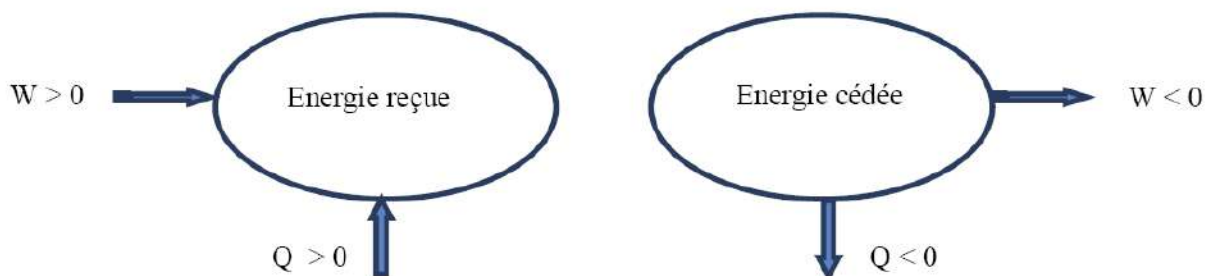
$$W_{\text{irrev}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$$

On admet qu'au cours de la transformation, la pression finale est rapidement atteinte sans produire de variation de volume puis la transformation se poursuit à  $P_{\text{ext}} = P_2$  (pression finale)

$$\Rightarrow W_{\text{irrev}} = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W_{\text{irrev}} = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \Rightarrow \boxed{W_{\text{irrev}} = P_2(V_1 - V_2)}$$

### II.4 Convention du signe d'énergie

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



**Figure II.13** : Convention du signe du travail et de la quantité de chaleur

### II.5 Energie interne

L'énergie interne « U » caractérise l'état du système, qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur « Q » et de travail « W ».

$$\Delta U = W + Q$$

### II.5.1 Quantité de chaleur

Q est la chaleur correspondante à un échange d'énergie par interaction désordonnée des molécules du milieu extérieur.

Pour une transformation quasi-statique (réversible) passant de l'état (P, V, T) à l'état (P+dP, V+dV, T+dT), on obtient les expressions suivantes de  $\delta Q$ .

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV \quad (a)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad (b)$$

$C_v$ ,  $C_p$ , sont des capacités calorifiques  $\ell$  et  $h$  sont des coefficients calorimétriques des systèmes homogènes.

#### Cas particulier

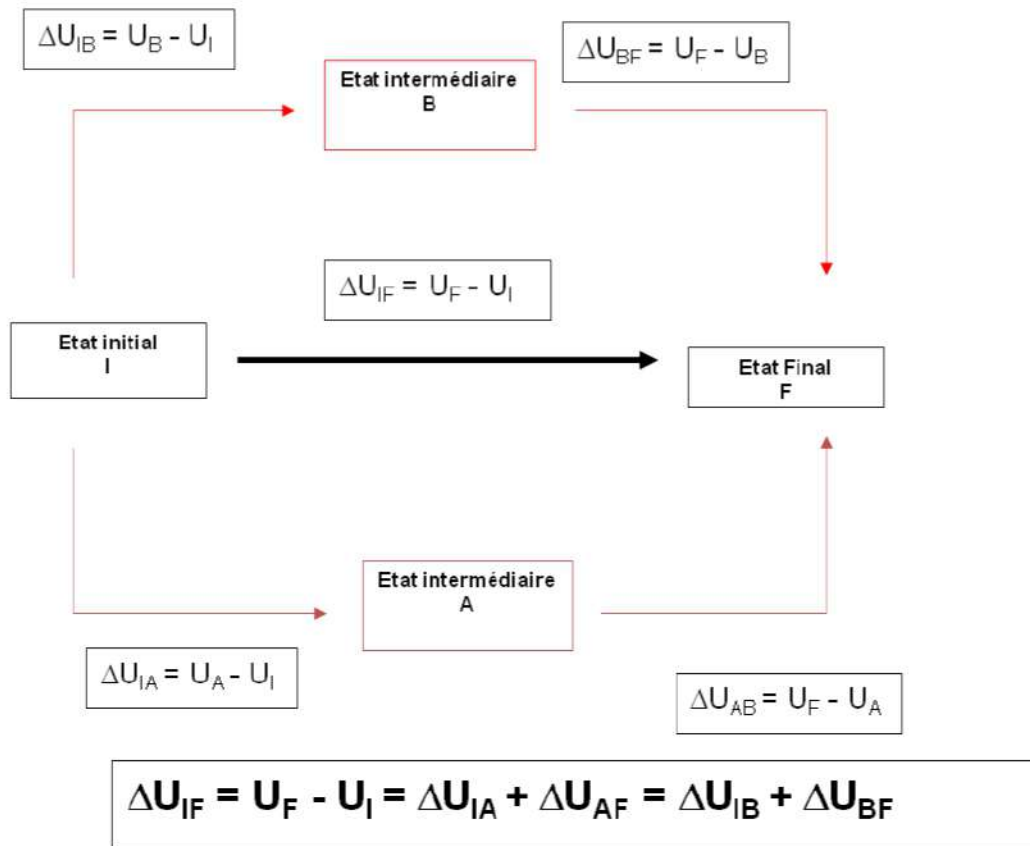
- Transformation isochore  $\Rightarrow v = \text{ste} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow \boxed{\delta Q = C_v dT}$
- Transformation isobare  $\Rightarrow p = \text{ste} \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow \boxed{\delta Q = C_p dT}$
- Transformation adiabatique  $\Rightarrow \boxed{\delta Q = 0}$ , pas d'échange de chaleur de chaleur avec le milieu extérieur.

### II.5.2 Travail

W est le travail correspondant à l'énergie échangée sous l'action des forces extérieures ordonnées à l'échelle macroscopique.

### II.6 Premier principe

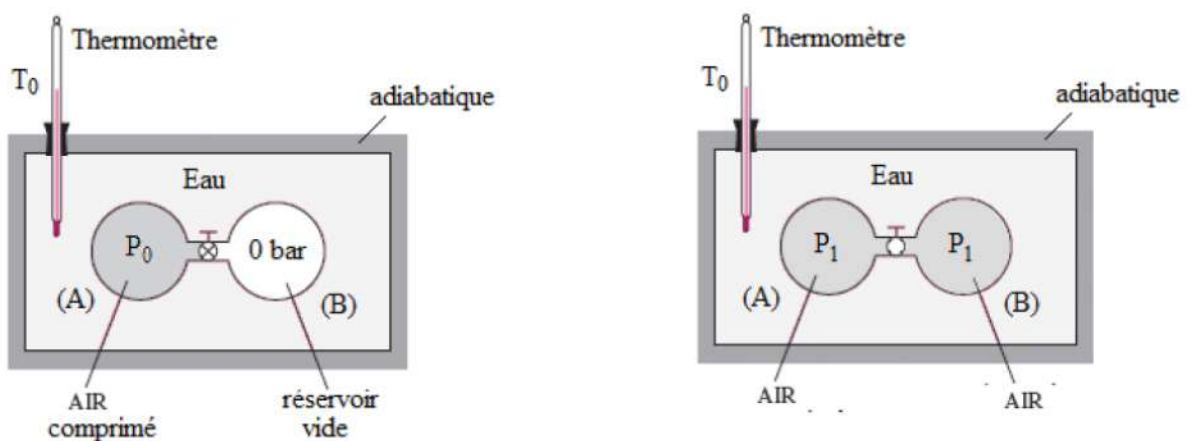
Le 1<sup>er</sup> principe postule que la somme algébrique du travail « W » et de la chaleur « Q » échangées par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ( $U_2 - U_1$ ) de son énergie interne, qui est une fonction d'état (elle ne dépend pas du chemin suivi) alors que W et Q pris séparément ne sont pas en général des fonctions d'état.



**Figure II.14** : Chemin type parcouru lors d'une transformation

## II.7 Lois de Joule

Joule dans son expérience (**Figure II.15**) considère deux réservoirs (plongés dans un bain d'eau à  $T_0$ ) reliés entre eux par un robinet fermé. Dans le réservoir (A) il place une quantité d'air comprimé à  $P_0$  (gaz parfait) et dans l'autre (B) il crée le vide ( $P = 0$  bar). Lorsqu'il ouvre le robinet, l'air passe dans (B) et se détend : la pression de l'air a diminué ( $P_1 < P_0$ ) et le volume qu'il occupe a augmenté ( $V_1 > V_0$ ).



**Figure II.15** : Expérience Joule



Joule constate que la température  $T_0$  du bain reste constante le long de l'expérience : il n'y a donc pas de chaleur échangée entre l'air et l'eau ( $\delta Q = 0$ ). Il n'y a pas non plus de travail mis en jeu puisque rien n'est mis en mouvement, ni soulevé, ni entraîné..... et donc  $\delta W = 0$  aussi. Le premier principe nous permet d'écrire :  $dU = \delta W + \delta Q = 0$

Joule conclut que l'énergie interne (d'un gaz parfait) est constante à T constante même si la pression P et le volume V varient, d'où la première loi de Joule.

**Première loi de Joule** : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV$$

$$dU = dQ + dW / dw = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV \Rightarrow dU = C_v dT + (\ell - P) dV$$

$$U(T) = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{0} dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

U est l'énergie interne massique « kJ/kg »

Comme la chaleur spécifique massique à volume constant :  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ , on aura :

$$dU = C_v dT \Rightarrow dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \Rightarrow dU = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta U = C_v T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta U = C_v (T_2 - T_1) \\ \Rightarrow \boxed{\Delta U = C_v \Delta T}$$

Variation de l'énergie interne massique :  $\Delta U = m C_v \Delta T$  avec  $C_v$  « kJ/kg »

m : masse du gaz

Variation de l'énergie interne molaire :  $\Delta U = n C_v \Delta T$  avec  $C_v$  « kJ/mol »

n : nombre de mole du gaz

Variation de l'énergie interne :  $\Delta U = n C_v \Delta T = m C_v \Delta T$

### Cas particulier

- Dans une transformation cyclique : état initial  $\approx$  état final  $\Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W + Q = 0$
- D'après le premier principe de la thermodynamique :  $\Delta U = W + Q$   
Dans un cylindre rigide :  $W = 0$   
Dans un cylindre parfaitement calorifugé :  $Q = 0$   
 $\Rightarrow \Delta U = 0$  (l'énergie interne est constante).

**Deuxième loi de Joule** : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$H=U+PV$$

$$dH=dU+d(PV)$$

$$dH=dU+PdV+VdP \quad (1)$$

Pour une transformation quasi-statique :

$$dU = dQ + dW / dw = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1)  $\Rightarrow dH = dQ - PdV + VdP + PdV$

$$\boxed{dH = dQ + VdP} \quad (3)$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

$$dH = C_p dT + h dP + VdP \Rightarrow dH = C_p dT + (h + V) dP$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT$$

Comme la chaleur spécifique massique à volume constant :  $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$ , on aura :

$$\begin{aligned} dH = C_p dT \Rightarrow dH &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \Rightarrow dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = C_p T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta H = C_p (T_2 - T_1) \\ &\Rightarrow \boxed{\Delta H = C_p \Delta T} \end{aligned}$$

La variation de l'enthalpie massique :  $\boxed{\Delta H = m C_p \Delta T}$  avec  $C_p \ll \text{kJ/kg}$  »

m : masse du gaz

La variation de l'enthalpie molaire :  $\boxed{\Delta H = n C_p \Delta T}$  avec  $C_p \ll \text{kJ/mol}$  »

n : nombre de mole du gaz

## II.8 Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié.

Son unité en système international est le [J/kg.K] si elle massique ou bien [J/mol.K] si elle est molaire.

**II.8.1 Pour une transformation isochore (V = ste)**

$$dU = dQ \text{ (dV = 0, donc dW = 0)}$$

$$\text{D'où : } dU = Q = n C_V dT = Q_V$$

$$\text{Pour une mole on obtient : } C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

$C_V$  : Capacité calorifique à volume constant.

**II.8.2 Pour une transformation isobare (P = ste)**

$$dH = dQ \text{ (dP = 0)}$$

$$\text{D'où : } dU = Q = n C_P dT = Q_P$$

$$\text{Pour une mole on obtient : } C_P = \left( \frac{dH}{dT} \right)_P$$

$C_P$  : Capacité calorifique à pression constante.

**II.8.3 Relation entre  $C_P$  et  $C_V$  (relation de Mayer)**

$$\text{Sachant que } dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Et que } dH = Q_P = n C_P dT \text{ et } dU = Q_V = n C_V dT$$

$$\text{Donc on aura : } n C_P dT = n C_V dT + d(PV)$$

$$\text{Et } PV = n R T$$

$$\text{Donc : } n C_P dT = n C_V dT + d(n R T) \Rightarrow n C_P dT = n C_V dT + n R dT$$

$$\Rightarrow \boxed{C_P - C_V = R} \text{ Relation de Mayer}$$

**II.9 Transformation réversible**

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature.

Nous allons étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique) pour un système fermé et pour un système ouvert (voir **Annexe A.III**). L'étude comporte la définition de l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation graphique de cette transformation dans un digramme de Clapeyron, la définition des deux fonctions d'état (énergie interne et enthalpie) et les deux formes de l'énergie (travail et chaleur).

Nous considérons pour les quatre transformations une réaction de l'état (1) vers l'état (2) :

**II.9.1 Transformation isotherme (dT = 0)**

$$U = f(T) \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0} \text{ (1<sup>ère</sup> loi de Joule)}$$

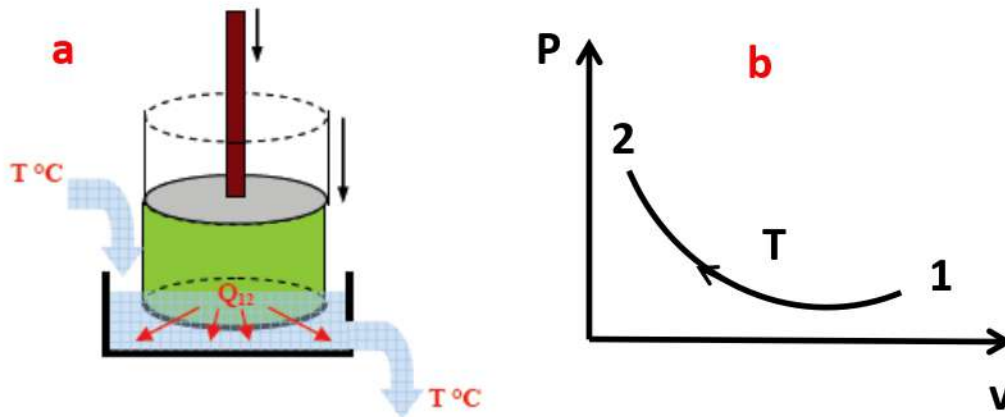
$$\Delta U = Q + W \Rightarrow \boxed{W = -Q}$$

D'après les équations (14-15) :

$$Q = \begin{cases} n \times R \times T_1 \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ P_1 \times v_1 \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = P_2 \times v_2 \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ P_1 \times v_1 \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = P_2 \times v_2 \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \end{cases}$$

Pour l'enthalpie

$$H = f(T) \Rightarrow \boxed{\Delta H = 0} \text{ (2<sup>ème</sup> loi de Joule)}$$



**Figure II.16** : Transformation isotherme : a-Compression d'un gaz dans un cylindre et b-Diagramme de Clapeyron

### II.9.2 Transformation isochore (dV = 0)

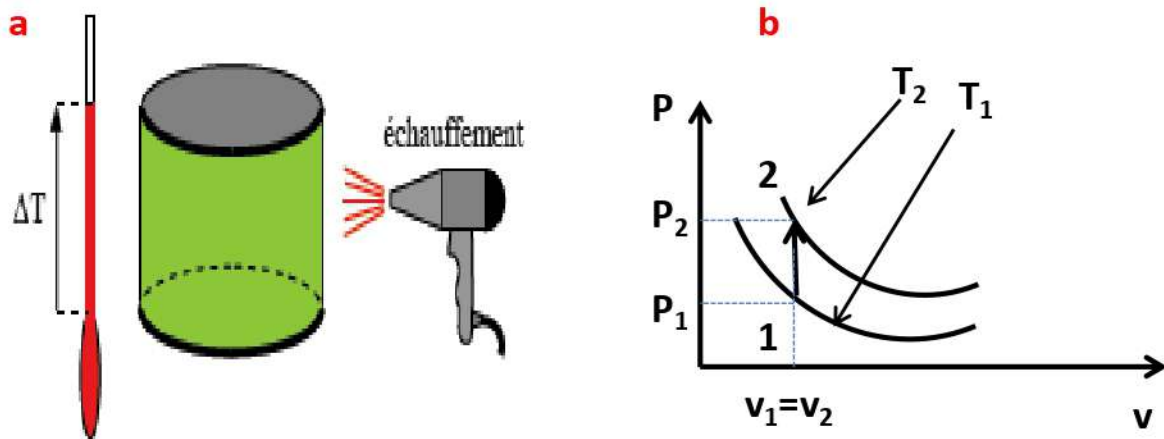
Pour l'énergie interne

$$W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT \Rightarrow Q = n \times C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow Q = n \times C_V \times [T]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \boxed{Q = n \times C_V \times (T_2 - T_1)} \Rightarrow \boxed{\Delta U = n \times C_V \times (T_2 - T_1)}$$

Pour l'enthalpie

$$dH = Q + V_1 dP \Rightarrow \Delta H = Q + V_1 \int_{P_1}^{P_2} dP \Rightarrow \Delta H = Q + V_1 [P]_{P_1}^{P_2} \Rightarrow \boxed{\Delta H = Q + V_1 (P_2 - P_1)}$$



**Figure II.17** : Transformation isochore : a-Echauffement d'un gaz dans un cylindre rigide et b-Diagramme de Clapeyron

### II.9.3 Transformation isobare (dP = 0)

Pour l'énergie interne

$$\Delta U = Q_p + W \quad \because W = - \int P_{\text{ext}} dv \quad \because P_{\text{ext}} = P_1 = P_2$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV \Rightarrow \Delta U = n \times C_p \int_{T_1}^{T_2} dT - P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV$$

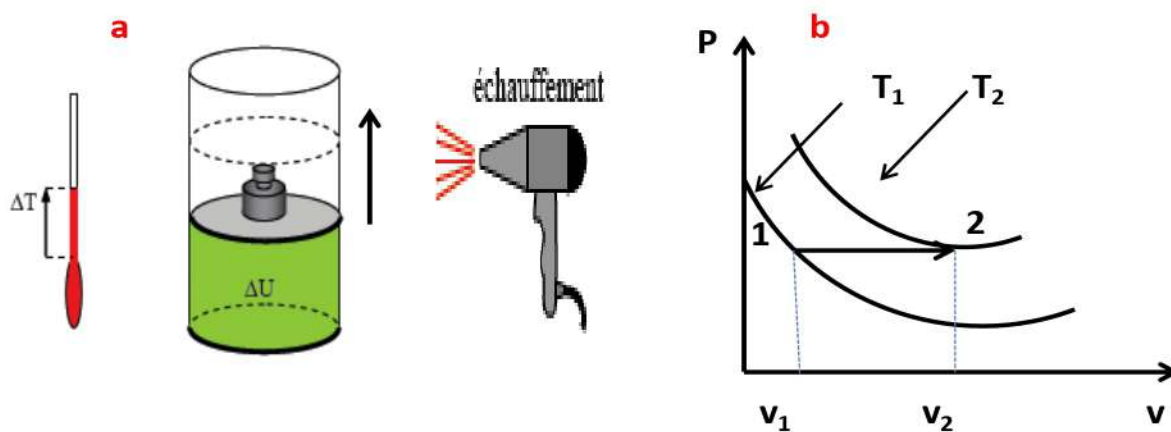
$$\Rightarrow \Delta U = n \times C_p \times [T]_{T_1}^{T_2} - P_1 [V]_{V_1}^{V_2} \Rightarrow \boxed{\Delta U = n \times C_p \times (T_2 - T_1) - P_1 (V_2 - V_1)}$$

Pour l'enthalpie

$$\Delta U = Q_p + P_1 (V_2 - V_1) \quad \text{avec} \quad \Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 - U_1 = Q_p + P_1 V_2 - P_1 V_1$$

$$\Rightarrow Q_p = (U_2 + P_1 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \Rightarrow Q_p = H_2 - H_1$$

$$\boxed{Q_p = \Delta H}$$



**Figure II.18** : Transformation isobare : a-Echauffement d'un gaz dans un cylindre et b-Diagramme de Clapeyron

**II.9.4 Transformation adiabatique**

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

On a :  $dU = dQ + dW$  ( $dQ = 0$ )

$dU = dW$  Donc :  $nC_V dT = -PdV$  Alors  $nC_V dT + PdV = 0$  ... (1)

Pour un gaz parfait :  $PV = nRT \Rightarrow d(PV) = nRdT \Rightarrow dT = \frac{PdV + VdP}{nR}$  ... (2)

on remplace (2) dans (1)

$nC_V \left( \frac{PdV + VdP}{nR} \right) + PdV = 0 \Rightarrow C_V PdV + C_V VdP + R PdV = 0$

$(C_V + R)PdV + C_V VdP = 0 \Rightarrow C_P PdV + C_V VdP = 0$

$\Rightarrow C_P \frac{PdV}{PV} + C_V \frac{VdP}{PV} = 0 \Rightarrow \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$

On pose que :  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

$\gamma$  : constante adiabatique

Gaz			
	Monoatomique (gaz rare)	Diatomique (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , ...)	Polyatomique
$\gamma$	5/3 = 1,66	7/5 = 1,4	1,3

$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$

Alors :

$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln P]_{P_1}^{P_2} = -\gamma \ln V]_{V_1}^{V_2}$

$\Rightarrow \ln P_2 - \ln P_1 = -\gamma (\ln V_2 - \ln V_1) \Rightarrow \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \gamma \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$

$\Rightarrow \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$

Donc :

$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$

Donc on aura cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de **Laplace** :

$$\boxed{P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{ste}}$$

On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de la température et du volume ainsi que température en fonction de pression:

$$\text{On a : } PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{On a : } \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Rightarrow \frac{\frac{nRT_2}{V_2}}{\frac{nRT_1}{V_1}} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Rightarrow \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma$$

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

$$\text{En dernier, on a : } PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} &\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{\left(\frac{nRT_1}{P_1}\right)^\gamma}{\left(\frac{nRT_2}{P_2}\right)^\gamma} \Rightarrow P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1}\right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2}\right)^\gamma \\ &\Rightarrow \boxed{P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = \text{ste}} \end{aligned}$$

En résumé les lois de Laplace :

$$\boxed{P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma}$$

$$\boxed{T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}}$$

$$\boxed{P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma}$$

Pour le travail :

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

$$\text{On a : } dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dW \quad (dQ = 0)$$

$$\text{Donc : } dU = dW = nC_V dT \Rightarrow W_{12} = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT \Rightarrow W_{12} = nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Rightarrow W_{12} = nC_V T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow W_{12} = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{On a : } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

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

$$W = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta U = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

**Remarque**

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_2 - nRT_1)$$

On a un gaz parfait (le même gaz) :  $P_1 \times V_1 = n \times R \times T_1$  et  $P_2 \times V_2 = n \times R \times T_2$

$$\Rightarrow nRT_2 - nRT_1 = P_2V_2 - P_1V_1$$

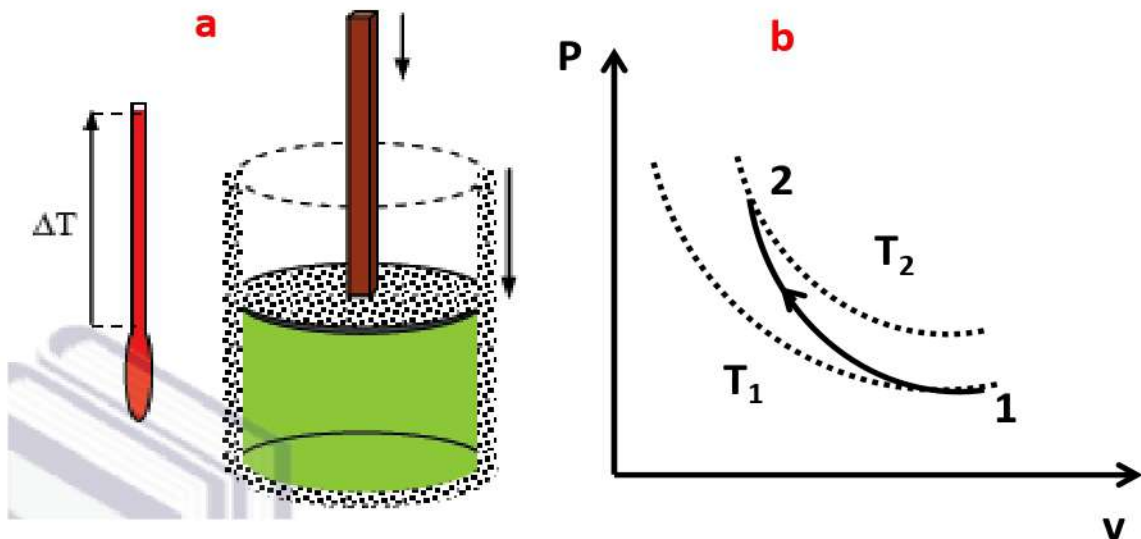
$$\Rightarrow W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1) \Rightarrow \Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)$$

**Pour l'enthalpie**

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT \Rightarrow \Delta H = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = nC_p T \Big|_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta H = nC_p (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta H = n \times \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (n \times R \times T_2 - n \times R \times T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1)$$



**Figure II.19** : Transformation adiabatique : a-Compression d'un gaz dans un cylindre et b-Diagramme de Clapeyron



**Exercice 1**

Une mole de gaz parfait diatomique, initialement à l'état (A) caractérisé par  $P_A = 1 \text{ atm}$  et  $V_A = 22,4 \text{ L}$  subit les transformations réversible suivantes :

Compression adiabatique jusqu'à  $V_B = 7,5 \text{ L}$

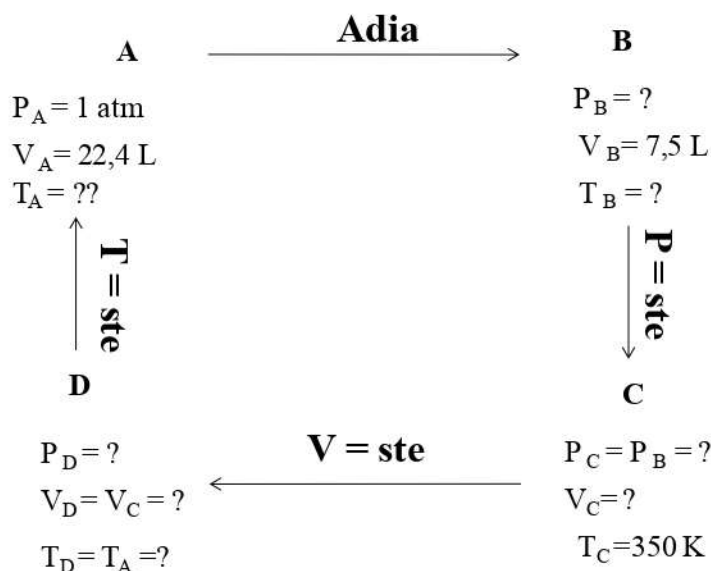
Refroidissement isobare jusqu'à la température  $T_C = 350\text{K}$

Détente isochore jusqu'à l'état D caractérisé par  $T_D = T_A$

Retour à l'état initial par une détente isotherme.

1 Déterminer les coordonnées des différents états A, B, C et D et représenter le cycle sur un digramme de Clapeyron

2 Calculer la variation d'énergie interne, la variation d'enthalpie, le travail et la quantité de chaleur pour chaque étape



Coordonnées des différents états A, B, C et D

$$\text{Gaz parfait} \Rightarrow P_A V_A = nRT_A \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR} \Rightarrow T_A = \frac{1 \times \frac{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1,013 \cdot 10^5}}{1} \times \frac{22,4 \times \frac{1 \text{ L} \rightarrow 10^{-3} \text{ m}^3}{10^{-3}}}{8,31}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_A = 273,05 \text{ K}}$$

$$A \rightarrow B \text{ Transformation adiabatique : } PV^\gamma = \text{ste} \Rightarrow P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma$$

$$\Rightarrow P_B = 1 \times \frac{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1,013 \cdot 10^5} \left(\frac{22,4}{7,5}\right)^{1,4} \Rightarrow \boxed{P_B = 4,69 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{ste} \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = 273,05 \left(\frac{22,4}{7,5}\right)^{1,4-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_B = 423 \text{ K}}$$

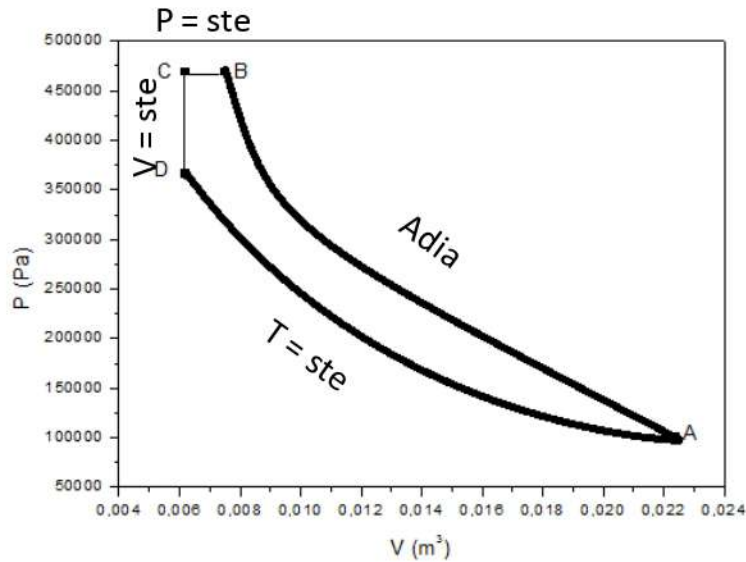
B → C Transformation isobare :

$$\frac{V}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C} \Rightarrow V_C = V_B \frac{T_C}{T_B} \Rightarrow V_C = 7,5 \times \overset{1\text{L} \rightarrow 10^{-3}\text{m}^3}{10^{-3}} \left(\frac{350}{423}\right) \Rightarrow \boxed{V_C = 6,21 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

C → D Transformation isochore :

$$\frac{P}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{P_C}{T_C} = \frac{P_D}{T_D} \Rightarrow P_D = P_C \frac{T_D}{T_C} \Rightarrow P_D = 4,69 \cdot 10^5 \left(\frac{273,05}{350}\right) \Rightarrow \boxed{P_D = 3,66 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

Diagramme de Clapeyron



Variation d'énergie interne, la variation d'enthalpie, le travail et la quantité de chaleur

A → B Transformation adiabatique

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \quad \boxed{Q_{AB} = 0} \Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = \frac{8,31}{1,4 - 1} (423 - 273,05) \Rightarrow \boxed{W_{AB} = 3115,21 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{AB} = 3115,21 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} n C_P dT \Rightarrow \Delta H_{AB} = n C_P \int_{T_A}^{T_B} dT \Rightarrow \Delta H_{AB} = n C_P [T]_{T_A}^{T_B}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{AB} = n C_P (T_B - T_A)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V (\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

$$\boxed{C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}}$$

$$\Delta H_{AB} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} (T_B - T_A) \Rightarrow \Delta H_{AB} = \frac{1 \times 1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} (423 - 273,05)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{AB} = 4361,30 \text{ J}}$$

B → C Transformation isobare

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC}$$

$$W_{BC} = - \int P_{\text{ext}} dv \because P_{\text{ext}} = P_B = P_C \Rightarrow W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} P_B dV \Rightarrow W_{BC} = - P_B \int_{V_B}^{V_C} dV$$

$$\Rightarrow W_{BC} = -P_B [V]_{V_B}^{V_C} \Rightarrow \boxed{W_{BC} = -P_B(V_C - V_B)}$$

$$\Rightarrow W_{BC} = -4,69 \cdot 10^5 \times (6,21 \cdot 10^{-3} - 7,5 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow \boxed{W_{BC} = 605 \text{ J}}$$

$$Q_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} n C_p dT \Rightarrow Q_{BC} = n \times C_p \int_{T_B}^{T_C} dT$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = n \times C_p \times [T]_{T_B}^{T_C} \Rightarrow \boxed{Q_{BC} = n \times \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} \times (T_C - T_B)} \Rightarrow$$

$$Q_{BC} = 1 \times \frac{1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} \times (350 - 423) \Rightarrow \boxed{Q_{BC} = -2123,21 \text{ J}}$$

$$\Delta U_{BC} = 605 - 2123,23 \Rightarrow \boxed{\Delta U_{BC} = -1518,21 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B \int_{P_B}^{P_C} dP \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = Q_{BC}} \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = -2123,21 \text{ J}}$$

C → D Transformation isochore

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD}$$

$$W_{CD} = - \int P_{\text{ext}} dV \because dV = 0 \Rightarrow \boxed{W_{CD} = 0}$$

$$Q_{CD} = \int_{T_C}^{T_D} n C_v dT \Rightarrow Q_{CD} = n \times C_v \int_{T_C}^{T_D} dT$$

$$\Rightarrow Q_{CD} = n \times C_v \times [T]_{T_C}^{T_D} \Rightarrow \boxed{Q_{CD} = n \times \frac{R}{\gamma - 1} \times (T_D - T_C)} \Rightarrow$$

$$Q_{CD} = 1 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times (273,05 - 350) \Rightarrow \boxed{Q_{CD} = -1598,64 \text{ J}} \Rightarrow \boxed{\Delta U_{CD} = -1598,64 \text{ J}}$$

$$\Delta H_{CD} = Q_{CD} + V_C \int_{P_C}^{P_D} dP \Rightarrow \Delta H_{CD} = Q_{CD} + V_C [P]_{P_C}^{P_D} \Rightarrow \boxed{\Delta H_{CD} = Q_{CD} + V_C(P_D - P_C)}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{BC} = -1598,64 + 6,21 \cdot 10^{-3}(3,66 \cdot 10^5 - 4,69 \cdot 10^5) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{BC} = -2238,27 \text{ J}}$$

D → A Transformation isotherme

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{DA} = 0 \text{ (1<sup>ère</sup> loi de Joule)} \Rightarrow \Delta U_{DA} = Q_{DA} + W_{DA} \Rightarrow \boxed{Q_{DA} = -W_{DA}}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{DA} = 0 \text{ (2<sup>ème</sup> loi de Joule)}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{DA} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dV \Rightarrow W_{DA} = - n \times R \times T_A \int_{V_D}^{V_A} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{DA} = -n \times R \times T_A \times [\ln(v)]_{V_D}^{V_A} \Rightarrow W_{DA} = -n \times R \times T_A \times (\ln V_A - \ln V_D)$$

$$\Rightarrow W_{DA} = n \times R \times T_A \times (\ln V_D - \ln V_A) \Rightarrow W_{DA} = n \times R \times T_A \times \ln \left( \frac{V_D}{V_A} \right)$$

$$\Rightarrow W_{DA} = 1 \times 8,31 \times (273,05) \times \ln \left( \frac{6,21 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \right) \Rightarrow \boxed{W_{DA} = -2910,96 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{DA} = 2910,96 \text{ J}}$$

### Exercice 2

Un récipient rempli de gaz parfait diatomique de volume  $V_A = 5 \text{ L}$  fermé par un piston contient  $n = 0,5 \text{ mol}$  de gaz parfait, initialement à la température  $T_A = 287 \text{ K}$ . On porte de façon quasi statique le volume du gaz à une valeur  $V_B = 20 \text{ L}$ , à la température  $T_B = 350 \text{ K}$ . La transformation de A et B s'effectue de deux manières différentes :

-Chemin (ACB) : chauffage isochore de  $287 \text{ K}$  à  $350 \text{ K}$  puis une détente isotherme de  $V_C$  à  $V_B$  à la température  $T_B = 350 \text{ K}$ ;

-Chemin (ADB) : détente isotherme de  $V_A$  à  $V_C$  à la température  $T_C = 287 \text{ K}$  puis un chauffage isochore de  $287 \text{ K}$  à  $350 \text{ K}$ .

- 1) Exprimer puis calculer le travail (W) et le transfert thermique (Q) pour chaque chemin,
- 2) Calculer l'énergie interne et l'enthalpie. Conclure.

### Correction

#### Chemin (ACB)

$$\boxed{W_{ABC} = W_{AC} + W_{CB}}$$

$$\boxed{Q_{ABC} = Q_{AC} + Q_{CB}}$$

$$\text{AC : Isochore} \Rightarrow \boxed{W_{AC} = 0}$$

$$Q = \int n C_V dT \Rightarrow Q_{AC} = n C_V \int_{T_A}^{T_C} dT \Rightarrow Q_{AC} = n C_V [T]_{T_A}^{T_C} \Rightarrow Q_{AC} = n C_V (T_C - T_A)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V (\gamma - 1) = R \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

$$\boxed{Q_{AC} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_C - T_A)} \Rightarrow Q_{AC} = 0,5 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} (350 - 287) \Rightarrow \boxed{Q_{AC} = 654,41 \text{ J}}$$

**CB : Isotherme**

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_B \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_B}{V}$$

$$W_{\text{CB}} = - \int \frac{n \times R \times T_B}{V} dv \Rightarrow W_{\text{CB}} = -n \times R \times T_B \int_{V_C}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{\text{CB}} = -n \times R \times T_B \times [\text{Ln}(v)]_{V_C}^{V_B} \Rightarrow W_{\text{CB}} = -n \times R \times T_B \times (\text{Ln}V_B - \text{Ln}V_C)$$

$$\Rightarrow W_{\text{CB}} = n \times R \times T_B \times (\text{Ln}V_C - \text{Ln}V_B) \Rightarrow W_{\text{CB}} = n \times R \times T_B \times \text{Ln}\left(\frac{V_C}{V_B}\right)$$

$$\Rightarrow W_{\text{CB}} = 0,5 \times 8,31 \times (350) \times \text{Ln}\left(\frac{5}{20}\right) \Rightarrow \boxed{W_{\text{CB}} = -2016,02 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{\text{CB}} = -W_{\text{CB}}} \Rightarrow \boxed{Q_{\text{CB}} = 2016,02 \text{ J}}$$

$$W_{\text{ACB}} = 0 - 2016,02 \Rightarrow \boxed{W_{\text{ACB}} = -2016,02 \text{ J}}$$

$$Q_{\text{ACB}} = 654,41 + 2016,02 \Rightarrow \boxed{Q_{\text{ACB}} = 2670,43 \text{ J}}$$

**Chemin (ADB)**

$$\boxed{W_{\text{ADB}} = W_{\text{AD}} + W_{\text{DB}}}$$

$$\boxed{Q_{\text{ADB}} = Q_{\text{AD}} + Q_{\text{DB}}}$$

**AD : Isotherme**

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{\text{AD}} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dv \Rightarrow W_{\text{AD}} = -n \times R \times T_A \int_{V_A}^{V_D} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{\text{AD}} = -n \times R \times T_A \times [\text{Ln}(v)]_{V_A}^{V_D} \Rightarrow W_{\text{AD}} = -n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_D - \text{Ln}V_A)$$

$$\Rightarrow W_{\text{AD}} = n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_A - \text{Ln}V_D) \Rightarrow W_{\text{AD}} = n \times R \times T_A \times \text{Ln}\left(\frac{V_A}{V_D}\right)$$

$$\Rightarrow W_{\text{AD}} = 0,5 \times 8,31 \times (287) \times \text{Ln}\left(\frac{5}{20}\right) \Rightarrow \boxed{W_{\text{AD}} = -1653,14 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{\text{AD}} = -W_{\text{AD}}} \Rightarrow \boxed{Q_{\text{AD}} = 1653,14 \text{ J}}$$

$$\text{DB : Isochore} \Rightarrow \boxed{W_{\text{DB}} = 0}$$

$$Q = \int n C_V dT \Rightarrow Q_{\text{DB}} = n C_V \int_{T_D}^{T_B} dT \Rightarrow Q_{\text{DB}} = n C_V [T]_{T_D}^{T_B} \Rightarrow Q_{\text{DB}} = n C_V (T_B - T_D)$$

$$Q_{DB} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_D - T_B) \Rightarrow Q_{DB} = 0,5 \times \frac{8,31}{1,4 - 1} (350 - 287) \Rightarrow Q_{DB} = 654,41 \text{ J}$$

$$W_{ADB} = 0 - 1653,14 \Rightarrow W_{ADB} = -1653,14 \text{ J}$$

$$Q_{ADB} = 654,41 + 1653,14 \Rightarrow Q_{ADB} = 2307,55 \text{ J}$$

## 2 Energie interne

### Chemin (ACB)

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{AC} = 0 \text{ (1<sup>ère</sup> loi de Joule)}$$

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{CB}$$

$$\Delta U_{CB} = Q_{CB} \Rightarrow \Delta U_{ACB} = 654,41 \text{ J}$$

### Chemin (ADB)

$$\Delta U_{ADB} = \Delta U_{AD} + \Delta U_{DB}$$

$$\Delta U_{AD} = Q_{AD}$$

$$U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{DB} = 0 \text{ (1<sup>ère</sup> loi de Joule)}$$

$$\Delta U_{ADB} = Q_{AD} \Rightarrow \Delta U_{ADB} = 654,41 \text{ J}$$

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{ADB}$$

## Enthalpie

### Chemin (ACB)

$$\Delta H_{ACB} = \Delta H_{AC} + \Delta H_{CB}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{AC} = 0 \text{ (2<sup>ème</sup> loi de Joule)}$$

$$\Delta H_{ACB} = \Delta H_{CB}$$

$$\Delta H_{CB} = Q_{CB} \Rightarrow \Delta H_{ACB} = 654,41 \text{ J}$$

### Chemin (ADB)

$$\Delta H_{ADB} = \Delta H_{AD} + \Delta H_{DB}$$

$$\Delta H_{AD} = Q_{AD}$$

$$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{DB} = 0 \text{ (2<sup>ème</sup> loi de Joule)}$$

$$\Delta H_{ADB} = Q_{AD} \Rightarrow \Delta H_{ADB} = 654,41 \text{ J}$$

$$\Delta H_{ACB} = \Delta H_{ADB}$$

**Conclusion**

*On confirme dans cet exercice que le travail et la quantité de chaleur ne sont pas des fonctions d'état tandis que l'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état.*

**Exercice 3**

On considère le cycle suivant décrit par une mole de gaz parfait de coefficient  $\gamma = 1,4$  :

-Une compression isotherme de la pression  $P_A = 0,5$  bar à la pression  $P_B = 2$  bar, à la température  $T = 1000$  K

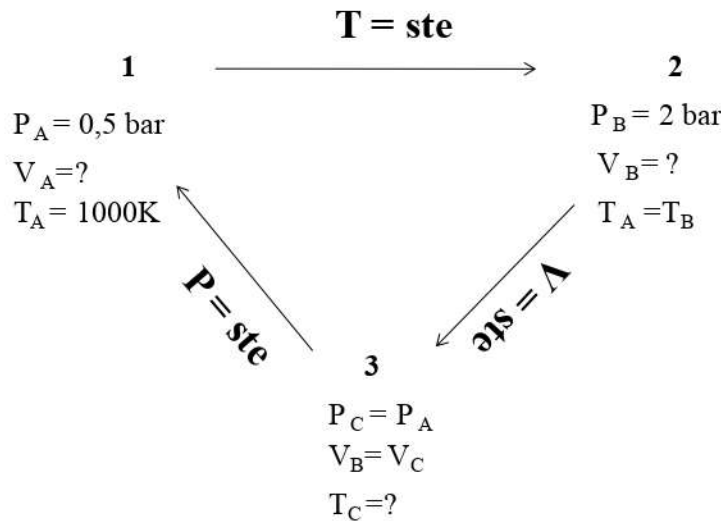
-Une détente isochore, de la pression  $P_B$  à la pression  $P_C = P_A$ , amenant le gaz à la température  $T'$ .

-Une évolution isobare, ramenant le gaz à la température  $T$ .

1- Représenter le cycle en coordonnées de Clapeyron

2- Donner les expressions puis calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz, ainsi que les variations d'énergies interne et d'enthalpie pour les diverses évolution.

**Correction**

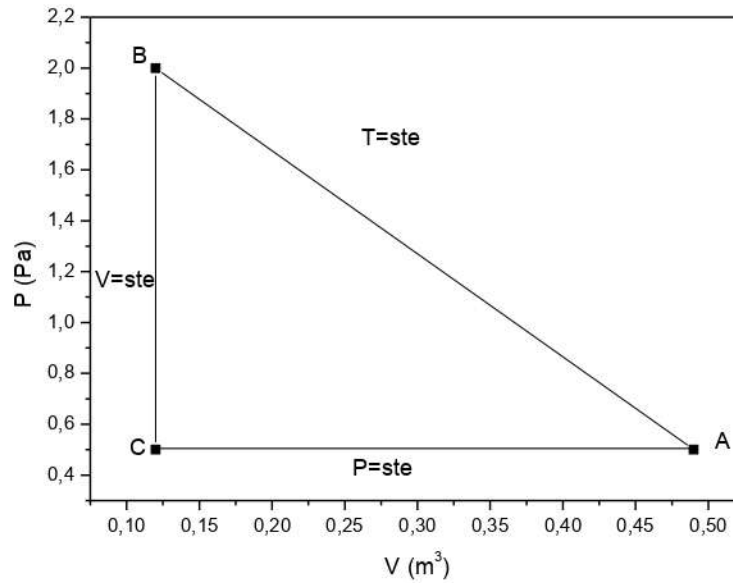


1 Diagramme de Clapeyron

Gaz parfait  $\Rightarrow P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} \Rightarrow V_A = \frac{1 \times 8,32 \times 3000}{0,5 \times 1,013 \cdot 10^5} \Rightarrow \boxed{V_A = 0,49 \text{ m}^3}$

$1 \rightarrow 2$  : Tran isotherme:  $PV = \text{ste} \Rightarrow P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A}{P_B} V_A \Rightarrow V_B = \frac{0,5}{2} \times 0,49$

$\Rightarrow \boxed{V_B = 0,12 \text{ m}^3}$



## 2 Paramètres thermodynamiques

$A \rightarrow B$  : Tran isotherme :  $U = f(T) \Rightarrow \Delta U_{AB} = 0$  (1<sup>ère</sup> loi de Joule)

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_{AB} = -W_{AB}}$$

$H = f(T) \Rightarrow \Delta H_{AB} = 0$  (2<sup>ème</sup> loi de Joule)

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} \times V = n \times R \times T_A \Rightarrow P_{\text{ext}} = \frac{n \times R \times T_A}{V}$$

$$W_{AB} = - \int \frac{n \times R \times T_A}{V} dv \Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \times [\text{Ln}(v)]_{V_A}^{V_B} \Rightarrow W_{AB} = -n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_B - \text{Ln}V_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = n \times R \times T_A \times (\text{Ln}V_A - \text{Ln}V_B) \Rightarrow W_{AB} = n \times R \times T_A \times \text{Ln} \left( \frac{V_A}{V_B} \right)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = 1 \times 8,32 \times (1000) \times \text{Ln} \left( \frac{0,49}{0,12} \right) \Rightarrow \boxed{W_{AB} = 11705,52 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_{AB} = -11705,52 \text{ J}}$$

$B \rightarrow C$  : Tran isochore :  $dV = 0 \Rightarrow W_{BC} = 0$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC}$$

$$Q = \int n C_V dT \Rightarrow Q_{BC} = n C_V \int_{T_B}^{T_C} dT \Rightarrow Q_{BC} = n C_V [T]_{T_B}^{T_C} \Rightarrow Q_{BC} = n C_V (T_C - T_B)$$



$$Q_{BC} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_C - T_B)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ et } C_P - C_V = R$$

$$C_P = \gamma C_V \Rightarrow \gamma C_V - C_V = R \Rightarrow C_V(\gamma - 1) = R \Rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$B \rightarrow C : \text{Tran isochore} : V = \text{ste} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{ste} \Rightarrow \frac{P_C}{T_C} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow T_C = \frac{T_B \times P_C}{P_B}$$

$$\Rightarrow T_C = \frac{1000 \times 0,5}{2} \Rightarrow T_C = 250 \text{ K}$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = 1 \times \frac{8,32}{1,4 - 1} (250 - 1000) \Rightarrow Q_{BC} = -15600 \text{ J} \Rightarrow \Delta U_{BC} = -15600 \text{ J}$$

$$\Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B \int_{P_B}^{P_C} dP \Rightarrow \Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B(P)_{P_B}^{P_C} \Rightarrow \Delta H_{BC} = Q_{BC} + V_B(P_C - P_B)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{BC} = -15600 + 0,12 (0,5 \times 1,013 \cdot 10^5 - 2 \times 1,013 \cdot 10^5) \Rightarrow \Delta H_{BC} = -33834 \text{ J}$$

$$C \rightarrow A : \text{Tran isobare} : \Delta U_{CA} = Q_{CA} + W_{CA}$$

$$Q_{CA} = \int n C_P dT \Rightarrow Q_{CA} = n C_P \int_{T_C}^{T_A} dT \Rightarrow Q_{CA} = n C_P [T]_{T_C}^{T_A} \Rightarrow Q_{CA} = n C_P (T_A - T_C)$$

$$C_P = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1}$$

$$Q_{CA} = n \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} (T_A - T_C) \Rightarrow Q_{CA} = 1 \frac{1,4 \times 8,32}{1,4 - 1} (1000 - 250) \Rightarrow Q_{CA} = 21840 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{CA} = 21840 \text{ J}$$

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV / P_{\text{ext}} = P_C \Rightarrow W_{CA} = -P_C \int_{V_C}^{V_A} dV \Rightarrow W_{CA} = -P_C [V]_{V_C}^{V_A}$$

$$W_{CA} = -P_C (V_A - V_C) \Rightarrow W_{CA} = P_C (V_C - V_A)$$

$$\Rightarrow W_{CA} = 0,5 \times \frac{1,013 \cdot 10^5}{1 \text{ atm} \rightarrow 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \times (0,12 - 0,49) \Rightarrow W_{CA} = -18740,5 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} + Q_{CA} \Rightarrow \Delta U_{CA} = -18740,5 + 21840 \Rightarrow \Delta U_{CA} = 3099,5 \text{ J}$$