Chapitre II:

Echanges d'énergie-Premier principe de la thermodynamique.

II.1.Notion de chaleur :

C'est une grandeur qu'on détecte par ses effets sur la matière par :

Changement de température, changement d'état physique et effet thermique lié aux réactions chimiques ou nucléaires.

II.1.1.Quantité de chaleur échangée (Q) par variation de température:

On utilise la formule (**$Q = C\,\Delta T$**) pour déterminer la quantité de chaleur échangée.

m : masse du corps qui subit le changement (en kg).

ΔT : $(T_f - T_i)$. (en K) et C : capacité Calorifique (J/K).

II.1.2.Différents types de capacité thermique :

a. Capacité thermique massique « c » : $Q = C\,\Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T$

Elle est la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. Elle est liée à la nature de la matière utilisée (en J. kg^{-1}. K^{-1}).

b. Capacité thermique molaire:

On prend 1 mole de la substance donc « c » est en J. mol^{-1}. K^{-1}.

$$Q = n\,c\,\Delta T.$$

n : nombre de moles de la substance.

c : capacité thermique molaire (en J. mol^{-1}. K^{-1}).

c. Capacités calorifiques C_V et C_P:

On peut définir aussi :

C_V : capacité calorifique à volume constant.

C_P : capacité calorifique à pression constante.

II.1.3.Chaleur latente du changement d'état:

Elle représente la chaleur échangée lors du passage d'un corps d'un état physique à un autre.

Exemple : A (liquide) → A(gaz): (vaporisation).

La chaleur latente de vaporisation est la chaleur nécessaire pour vaporiser 1g, 1 Kg ou 1 mol d'un composé liquide à **température fixe**.

La chaleur de vaporisation $Q_{vap} = m \cdot L_{vap}$.

m : masse du composé, L_{vap} : chaleur latente de vaporisation massique.

Ou : $Q_{vap} = nL_{vap}$.

n: nombre de moles du composé, L_{vap} (molaire): chaleur latente de vaporisation molaire.

On note :Q_{vap}= - $L_{Liquéfaction}$.

Les changements d'état de la matière sont :

A(S) → A(L) : Fusion, A(L) → A(S) :Solidification.

A(L) → A(G) :Vaporisation, A(G) → A(L) :Liquéfaction.

A(S) → A(G) : Sublimation, A(G) → A(S) :Condensation.

S=solide, L=liquide et G=gaz.

II.2.Calorimétrie :

La calorimétrie est la science qui a pour but de mesurer les quantités de chaleur échangées entre les corps lors d'une transformation donnée à l'aide d'un calorimètre.

La somme de toutes les chaleurs échangées est nulle.

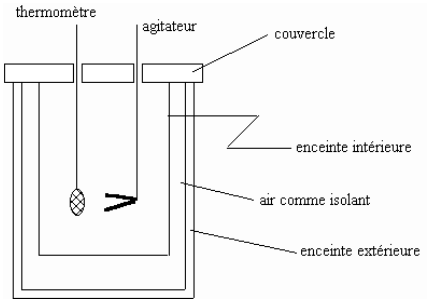
$\Sigma Qi=0$ ou $\Sigma m_i c_i(T_f-T_i)=0$.

Si $T_f>T_i$, le corps se chauffe Qi>0 (chaleur absorbée).

Si $T_f<T_i$, le corps se refroidi Qi<0 (chaleur perdue).

II.2.1.Calorimètre de Berthelot :

Le calorimètre est un instrument qui sert à mesurer les quantités de chaleur échangées entre deux corps.



Calorimètre de Berthelot

La somme des chaleurs échangées des différents corps est nulle : $\mathbf{\Sigma Q_i= 0}$. On note :

Q> 0 (chaleur absorbée).

Q< 0 (chaleur perdue).

II.2.2.Equivalent en eau ou valeur en eau du calorimètre :

Les accessoires du calorimètre absorbent une quantité de chaleur Q_{cal}. On peut remplacer ces accessoires par une quantité d'eau, appelée valeur en eau du calorimètre**,** qui absorbe la même quantité de chaleur que ses accessoires.

$Q_{cal} = Q_{eau} \Rightarrow \mu c_{eau} = C_{cal}$: capacité calorifique du calorimètre.

μ : valeur en eau du calorimètre (masse équivalente en eau).

c_{eau} : chaleur massique de l'eau.

II.2.3.Bilan thermique (Equation calorimétrique):

Un calorimètre contient une masse m_1 d'eau à température T_1, on plonge un métal chaud à température T_2 de masse m_2. Le métal cède sa chaleur à l'eau.

Pour le métal :$Q_{métal}= m_2c_2(T_f-T_2) = Q_{perdue}$.

Pour le calorimètre :$Q_{cal} =C_{cal}(T_f-T_1)$.

Pour l'eau:$Q_{eau} = m_1c_e(T_f-T_1)$.

$Q_{gagnée} = Q_{cal} +Q_{eau}= C_{cal}(T_f-T_1)+ m_1c_e(T_f-T_1)$.

On a : $\Sigma Q_i= 0 \Rightarrow Q_{gagnée}+Q_{perdue}=0$.

On aura : $C_{cal}(T_f-T_1)+ m_1c_e(T_f-T_1)+m_2c_2(T_f-T_2)=0$.

II.3.Travail échangé par un système : travail des forces de pression :

Il s'agit d'un échange d'énergie au cours d'un déplacement du point d'application d'une force.

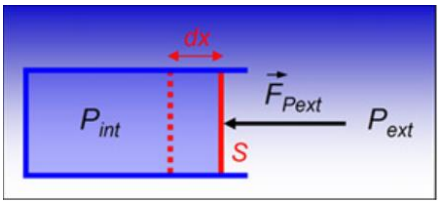
Soit un cylindre renfermant un gaz parfait à la pression P, le piston a une section S. En appliquant une pression extérieure P_{ext} sur le piston, celui-ci se déplace d'une distance dx.

Le travail élémentaire échangé par ce gaz avec l'extérieur est :

$\delta W= -F_{ext} .dx=- p_{ext} .S. dx$

avec S. dx = dV: variation de volume du gaz, on obtient :

$\delta W= - p_{ext} .dV$.



Le travail total est la somme de tous les travaux.

$W=\int \delta W = \int_{V1}^{V2} -P_{ext}\cdot dV$.

V_1et V_2 sont les volumes initial et final du gaz.

On note que :

Si $P_{ext}>P_{gaz} \Rightarrow$ il s'agit d'une compression : dV< 0 (le volume diminue) => W>0 (le gaz reçoit du travail du milieu extérieur).

Si $P_{ext} < P_{gaz} \Rightarrow$ il s'agit d'une détente: dV> 0 (le volume augmente) => W< 0 (le gaz fournit du travail au milieu extérieur).

II.4.Travail d'une transformation réversible:

Transformation réversible$\Rightarrow P_{ext} = P_{gaz} = \frac{nRT}{V}$.

II.4.1.Travail d'une transformation réversible isotherme (T=cte):

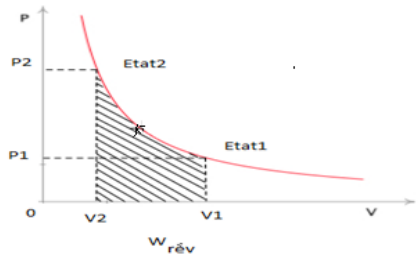
$W=-\int_{V1}^{V2} p\, dV$ sachant que pV=nRT => $p= \frac{nRT}{V}$.

On trouve : $W_{rév}= - nRT\int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{rév}= - nRT\, [\ln V]_{V1}^{V2}$.

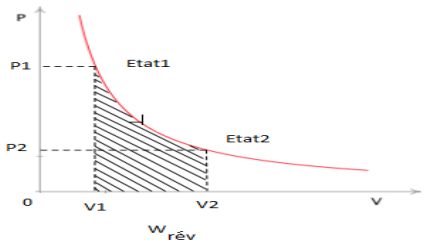
$W_{rév} = - nRT \ln \frac{V2}{V1}= nRT\ln \frac{V1}{V2}$.

$\mathbf{W_{rév} = - nRT \ln \frac{P1}{P2}}$ **.**

Le travail est représenté par les surfaces hachurées sur les figures ci-dessous :

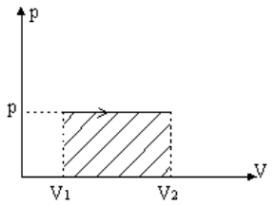


Compression isotherme



Détente isotherme

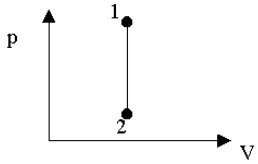
II.4.2.Travail d'une transformation réversible isobare (p=cte):



$W_{rév}= -p\int_{V1}^{V2} dV$ =>$W_{rév}$= **$-p(V_2- V_1)$.**

$pV= nRT$=>$W_{rév}= - p\left(\frac{nRT2}{P} - \frac{nRT1}{P}\right)$

$W_{rév}= - nR(T_2-T_1)$.



II.4.3.Travail d'une transformation réversible isochore (V=Ct):

Volume constant => dV= 0 et W=0.

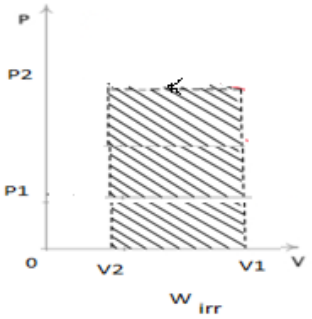
II.5.Travail d'une transformation irréversible:

Une transformation irréversible s'effectue de façon brutale et spontanée.

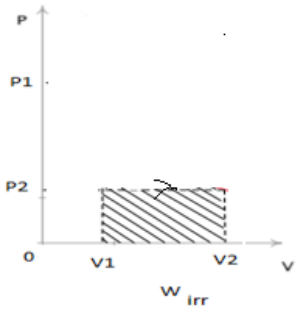
$P_{ext} = P_f = P_2$.

$W_{irr} = -P_{ext}\int_{V1}^{V2} dV = -P_2\int_{V1}^{V2} dV$.

$W_{irr}= - P_2(V_2- V_1)$.



Compression irréversible.



Détente isotherme irréversible.

On constate pour une détente isotherme : $W_{rév}>W_{irr}$.

Et pour une compression isotherme $W_{irr}>W_{rév}$..

II.6. Premier principe de la thermodynamique:

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie s'annonce comme suit :

Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail).

$$\Delta U = W + Q$$

II.7.Energie interne (U):

A tout système est associée une fonction d'état U appelée énergie interne et qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final de la transformation. $\Delta U = U_f - U_i$.

II.8. Enthalpie (H):

L'enthalpie H est une fonction d'état définie par : H=U+PV.

II.9.Applications du premier principe:

-Pour une transformation isochore (V=ct): W=0.

$\mathbf{\Delta U = U_f - U_i = Q_v}$, (Qv: chaleur à volume constant).

-Pour une transformation isobare (P=cte):

$\Delta U = U_f - U_i = W + Q_p$

$U_f - U_i = -p\,(V_f - V_i) + Q_p$

$(U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) = Q_p$, (Qp: chaleur à pression constante).

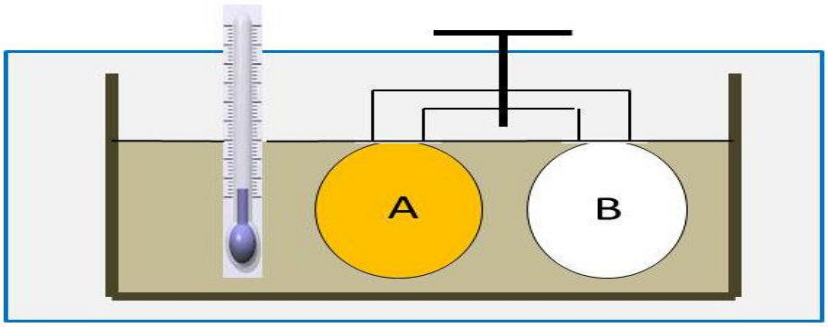
Alors : $\mathbf{\Delta H = H_f - H_i = Q_p}$.

On peut écrire aussi: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$.

II.10.Application au gaz parfaits:

-Expérience de Joule:

Dans un calorimètre à eau, on immerge un réacteur à deux compartiments, l'un contient un gaz (A) sous une pression modérée proche de l'état parfait et l'autre compartiment est vide (B).



On ouvre le robinet, le gaz se détend dans le système constitué par les deux compartiments sans apport de travail extérieur. On constate expérimentalement que la température de l'eau du calorimètre n'a pas varié. Il n'y a donc ni échange de chaleur ni échange de travail entre le gaz et l'eau.

$\delta Q = 0$, $\delta W = 0$ et $dU = \delta Q + \delta W = 0$.

$\Delta U = 0$ d'où : $U_{final}=U_{initial}$.

-1ère loi de Joule:

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température T: **$dU = n.C_v.dT$**.

2ème loi de Joule:

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température T: **dH=n CpdT**.

On définie le rapport $\gamma = \frac{Cp}{Cv}$. Et Cp – Cv = nR (Relation de Mayer).

Il en résulte que : $Cv = \frac{R}{\gamma-1}$ et $Cp = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$.

C_V : capacité calorifique à volume constant.

Cp : capacité calorifique à pression constante.

II.11. Applications aux transformations réversibles pour les gaz parfaits :

II.11.1. Transformation isochore (V=ct) :

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable (dV=0).

L'équation d'état d'un gaz parfait: PV=nRT.

Etat initial (1):$P_1V_1=nRT_1$.

Etat final (2):$P_2V_2=nRT_2$.

Puisque: V= ct, donc: dV= 0.

Calcul du travail:$W_{12}=0$.

Calcul de quantité de chaleur :

$\Delta U = W_{12} + Q_{12}=U_2 - U_1=nc_v\Delta T$.

$Q_{12}=nc_v\Delta T=Q_V$.

Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie:

$\Delta U = W_{12} + Q_{12}= nc_v(T_2-T_1)=Q_V$.

$\Delta H =nc_p(T_2-T_1)=Q_p$.

II.11.2. Transformation isobare (P=cte) :

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante. dP=0.

Etat initial (1) :P_1, V_1 et T_1.

Etat final (2) :P_2, V_2 et T_2.

Calcul du travail:

$W_{12}= -P_2(V_2- V_1)$ ou bien $W_{12}= -nR(T_2- T_1)$.

Calcul de la quantité de chaleur :

$Q_{12}=\Delta H=Q_P=nC_p(T_2-T_1)$.

Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie:

$\Delta U = W_{12} + Q_{12}$.

$\Delta U= nC_v(T_2-T_1)$.

$\Delta H = nC_p(T_2-T_1)$.

II.11.3. Transformation isotherme (T=cte) :

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante.

$T_1=T_2$ donc $P_1V_1=P_2V_2$.

Calcul du travail:

$W_{12}= -\int_{V1}^{V2} P\,dV = -nRT \ln\frac{V2}{V1} = nRT \ln\frac{P2}{P1}$.

Calcul de la quantité de chaleur :

$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = nRT \ln\frac{V2}{V1}$.

Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie:

$\Delta U = 0$ et $\Delta H = 0$, (1ère et 2 ème loi de Joule).

II.11.4.Transformation adiabatique réversible (dQ= 0) :

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

On a :$dU = dQ+dW = dQ-PdV$.

$dQ = dU+PdV = nC_VdT+PdV = 0$.

$nC_VdT = -PdV$ (1).

On a aussi: $dH = dU+d(PV) = dQ-PdV+PdV+VdP$.

$dQ = dH-VdP = nC_PdT-VdP = 0$.

$nC_PdT = VdP$ (2).

On divise l'équation (2) par l'équation (1) et on a:

$\frac{dP}{P} = -(\frac{Cp}{Cv})\frac{dV}{V}$.

En utilisant la constante adiabatique $\boldsymbol{\gamma = \frac{Cp}{Cv}}$ et par intégration, on aura :

$\int_1^2 \frac{dp}{p} = -\gamma\int_1^2 \frac{dV}{V}$.

$\ln\frac{P2}{P1} = \ln(\frac{V1}{V2})^{\gamma}$.

On trouve la formule de Laplace :$\mathbf{P_2V_2^{\gamma}=P_1V_1^{\gamma}=cte}$.

En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, on aura les deux autres formules de Laplace:

$\mathbf{T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1}=cte}$.

$\mathbf{P^{1-\gamma}.\ T^{\gamma}=cte}$.

Calcul du travail:

$W_{12}= -\int_{V1}^{V2} PdV = \frac{P2V2-P1V1}{\gamma-1}$.

Calcul de quantité de chaleur :

$Q_{12} = 0$.

Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie:

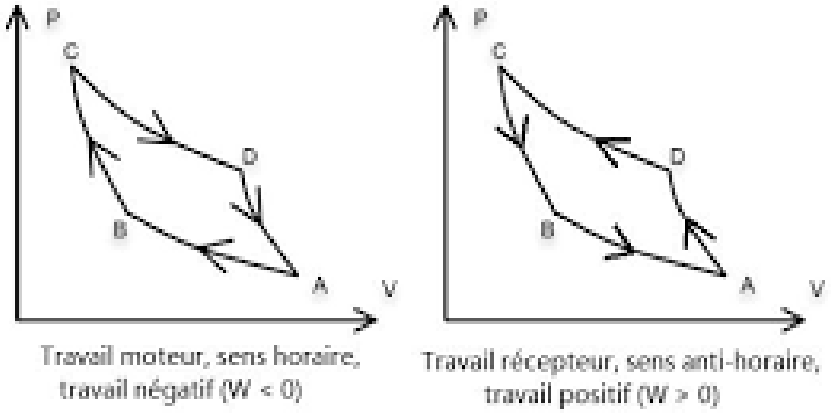
$\Delta U = W_{12} = nC_v(T_2-T_1)$.

$\Delta H = Q_P = nC_P(T_2-T_1)$.

$\Delta H = \gamma\, nC_V(T_2-T_1) = \gamma\, \Delta U$.

II.12. Diagramme de Clapeyron:

Le diagramme de Clapeyron, ou diagramme PV, est une représentation où on indique la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume V. On peut avoir deux types de cycles:

a. Cycle moteur: Lorsque la transformation cyclique est effectuée dans le sens horaire et le travail reçu est négatif ($W<0$).

b. Cycle récepteur: Si le parcours est anti-horaire et le travail reçu est positif ($W>0$).