

CHAPITRE 2

LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

1- TRAVAIL D'EXPANSION

Le travail est l'énergie produite par le déplacement d'une force. Soit un piston de surface A , qui se déplace sur une distance infiniment petite dl sous l'effet de la force appliquée f .

On a:

$$|\delta w| = |f dl| = |P_{\text{extérieure}} A dl| = |P_{\text{extérieure}} dV|$$



Cependant, si le volume augmente ($dV > 0$), le système perd de l'énergie mécanique (le gaz "pousse" le piston). Afin de respecter cette convention de signe, w doit donc être négatif si dV est positif. Puisque la pression P est positive, on écrira:

$$\delta w = -P_{\text{extérieure}} dV$$

On simplifie généralement l'écriture sous la forme: $\delta w = -P dV$

Pour le travail de la transformation faisant passer le système de l'état 1 à l'état 2 on intègre:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$$

2-CHALEUR ET CAPACITÉ CALORIFIQUE

La capacité calorifique molaire C mesure l'effet d'une addition de chaleur sur la température du système. En d'autres termes, c'est une mesure de l'énergie thermique qu'il faut ajouter ou retrancher au système pour modifier sa température. Rigoureusement on a:

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

de dimension $[C] = [\text{énergie}] / [\text{température}][\text{mole}]$.

On peut définir la capacité calorifique lors de transformations à volume ou pression constantes, notées C_V et C_P .

Pour une transformation quelconque on intègre: $Q = \int \delta Q$

2- CHALEUR -Suite

La capacité calorifique des corps pur change avec la température, comme le montrent les figures pour l'azote. Pour cette raison, on représente parfois la capacité calorifique par une fonction plus ou moins complexe de T . Par exemple, pour CO_2 (g) sous une pression de 0.1 atm:

$$C_p(T) = 44.2 + 8.79 \times 10^{-3} T - 8.62 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Mais dans la plus part des cas on considère que la capacité calorifique est indépendante de la température, du moins dans un intervalle donné de température.

L'expression de la chaleur devient:

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

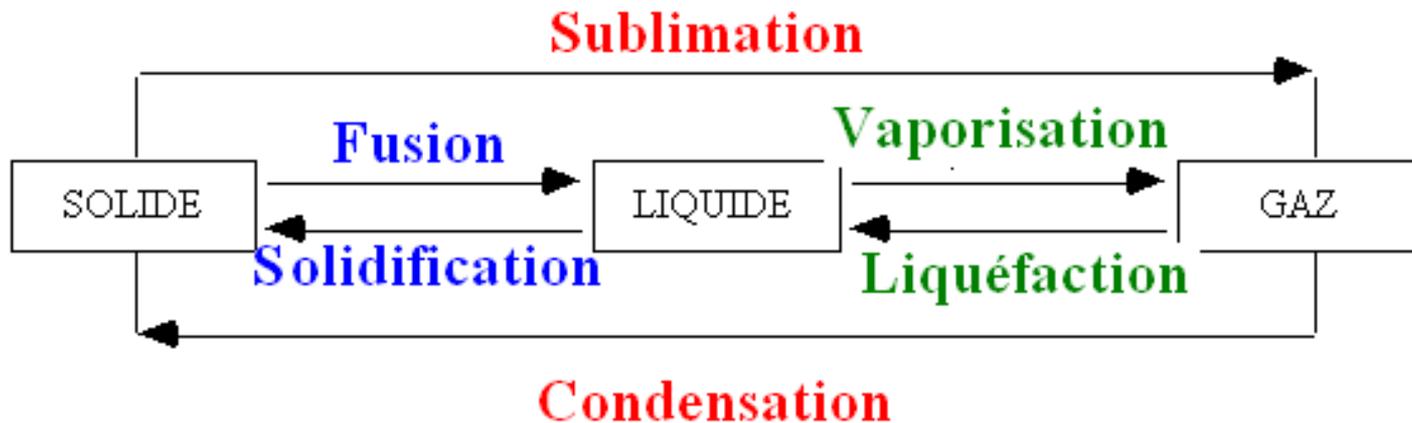
$$Q = \int \delta Q$$

$$Q = n \times C \times \Delta t$$

Rque : Pour la chaleur spécifique ou massique c on a : $Q = m \times c \times \Delta t$

3-CHALEUR LATENTE DE CHANGEMENT DE PHASE

La chaleur provoque aussi le changement d'état de la matière.



La chaleur latente L_{ϕ} de changement de phase est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme de ce composé pour le faire changer de phase à cette même température.

$$Q = m \times L_{\phi}$$

m : masse de la substance en grammes (g)

ϕ est une notation du changement de phase

4-FONCTION D'ETAT

4-1: Définition

On appelle **fonction d'état** une fonction des variables d'état. Par exemple la fonction d'état **A** dépend des variables d'état **X**, **Y** et **Z**.

Elle doit satisfaire certaines propriétés mathématiques dont la principale est que sa **différentielle** est **totale exacte** c'est-à-dire elle vérifie la relation suivante :

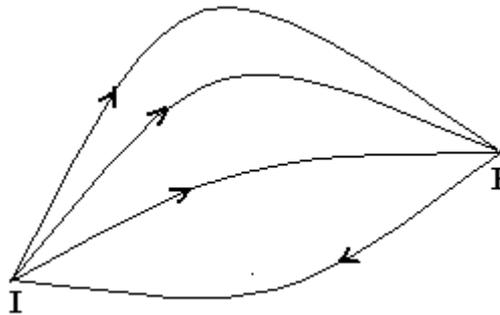
$$dA(X, Y, Z) = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{Y,Z} dX + \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_{Z,X} dY + \left(\frac{\partial A}{\partial Z}\right)_{X,Y} dZ$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_{Z,X}$$

représente la dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable Y , les autres variables symbolisées par X et Z restant constantes

4-2: Propriétés

La variation d'une fonction d'état ΔA ne dépend de la manière avec laquelle on la calcule. Elle ne dépend pas du chemin suivi mais elle est égale à la différence entre la valeur initiale et la valeur finale.



REMARQUE; On utilise le symbol δY pour la différentielle d'une fonction thermodynamique qui n'est pas toujours fonction d'état. C'est le cas des différentielles du travail ou la chaleur notées δW ou δQ .

4- ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE

Il y a un grand nombre de manière différentes d'énoncer le 1^{er} principe de la thermodynamique.

Il existe une fonction thermodynamique U , appelé énergie interne fonction d'état extensive, telle que :

$$dU = \delta W + \delta Q + \dots \quad \Delta U = \int dU$$

Il est aussi connu sous la nomenclature de **Principe d'équivalence** à savoir que travail de forces et chaleur sont les deux seules façons possibles d'échanger de l'énergie entre systèmes **fermés**.

C'est le cas des transformations à volume constant.

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} -p \, dV = 0 \quad dU = \delta Q + 0 = \delta Q$$

$$\Delta U = \int dU$$

$$\Delta U = Q_V = \text{Chaleur à volume constant}$$

5- ENTHALPIE

Les études isobares sont d'un intérêt pratique important puisque toutes les systèmes en contact avec l'atmosphère sont maintenus à pression constante.

Soit une transformation effectuée à pression constante:

$$\delta w = -PdV \text{ d'où } w = \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} -PdV = -P \int dV = -P\Delta V$$

$$dU = \delta q + \delta w \quad \text{alors} \quad \Delta U = Q_P - P\Delta V$$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV)$$

On définit une nouvelle fonction, **H**, appelée **enthalpie**, par

$$H = U + PV \quad \text{H est une fonction d'état extensive}$$

$$\Delta H = Q_P = \text{Chaleur à pression constante}$$