

## Chapitre 2

### Les transformations réversibles

#### Objectifs

A la fin de ce chapitre, l'étudiant doit être capable de

- distinguer les différentes transformations
- tracer les différentes transformations dans les diagrammes (P,V) et ( T,S)

#### I. Transformations réversibles des gaz parfaits

Le fonctionnement d'une machine thermique est décrit par un cycle thermodynamique formé d'une succession de plusieurs transformations, supposées réversibles.

Dans ce qui suit, on va étudier uniquement les systèmes fermés subissant des transformations réversibles.

##### 1. Systèmes fermés

###### 1.1. Transformation isochore

Dans le cas d'une transformation isochore le volume reste constant ( $V_1 = V_2$ ).

###### Le travail

Entre les deux états 1 et 2 est :  $W_{12} = \int_1^2 -PdV$  est nul, donc  $W_{12} = 0$  car  $dV = 0$ .

###### La chaleur

Le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta U_{12} = nC_v(T_2 - T_1) = Q_{12} \quad \text{Équation 28}$$

La variation de l'énergie interne se traduit en chaleur.

Les échanges thermiques accompagnant une transformation isochore est égale à la variation de l'énergie interne du système.

### 1.2. Transformation isobare

La pression du gaz étant constante entre deux états 1 et 2 ( $P_1 = P_2$ ).

#### Le travail

Le travail entre 1 et 2 vaut :

$$W_{12} = \int_1^2 -PdV = -P_1 \int_1^2 dV = -P_1(V_2 - V_1) \quad \text{Équation 29}$$

#### La chaleur

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = Q_{12} - P\Delta V \quad \text{Équation 30}$$

$$Q_{12} = \Delta U_{12} + P\Delta V = \Delta(U + PV) \quad \text{Équation 31}$$

On introduit la grandeur H , qui est l'enthalpie du système. Elle est définie par la relation

$$H = U + PV \quad \text{Équation 32}$$

Pour un temps dt, la relation s'écrit :  $dH = dU + PdV + VdP$  ; En conséquence,  $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$  devient  $dQ = dH - VdP$ , Or  $dP=0$  (transformation isobare), on en déduit que, les échanges thermiques accompagnant une transformation isobare est égale à la variation de l'enthalpie du système :  $Q = \Delta H$

### 1.3. Transformation isotherme

L'équation d'état donne :  $PV = C^{te}$ .

#### Le travail

Le travail échangé au cours de la transformation s'écrit :

$$W_{12} = \int_1^2 -PdV \quad \text{Équation 33}$$

La pression varie suivant la loi  $PV = nRT \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$ , d'ou l'expression du travail pour une transformation isotherme :

$$W_{12} = \int_1^2 -PdV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Équation 34}$$

Ce qui équivaut à:

$$W_{12} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = P_2 V_2 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{Équation 35}$$

#### La chaleur

La chaleur échangée est donnée par l'application du premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{12} = 0 :$$

$$Q_{12} = -W_{12} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{Équation 36}$$

**1.4. Transformation adiabatique (isentropique  $S = 0$ )**

La transformation adiabatique s'effectue sans échange de chaleur (système thermiquement isolé) alors  $Q_{12} = 0$ .

**Relation de Laplace**

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{Équation 37}$$

Considérons une masse d'un gaz parfait qui décrit une transformation adiabatique :

$$C_v dT = -PdV \text{ or } PV = nRT \quad \text{Équation 38}$$

Sachant que  $d(PV) = PdV + VdP = nR dT$  Équation 39

De (38), on déduit  $dT = \frac{1}{nR} (PdV + VdP)$  Équation 40

$$-PdV = \frac{C_v}{nR} (PdV + VdP) \quad \text{Équation 41}$$

Ou encore  $\left(\frac{C_v}{nR} + 1\right) PdV + \frac{C_v}{nR} VdP = 0$  Équation 42

$$\frac{C_p}{nR} PdV + \frac{C_v}{nR} VdP = 0 \quad \text{Équation 43}$$

En divisant par  $V \times P$ , on obtient l'équation suivante :  $C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P} = 0$

On peut aussi réécrire sous la forme  $\frac{dP}{P} + \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$

On introduit le coefficient  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  on aura  $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$

Qui s'intègre en :  $\ln P + \gamma \ln V = cst$

ou bien  $\ln PV^\gamma = cst$

d'ou  $P V^\gamma = cst$  Équation 44

$PV^{\frac{C_p}{C_v}} = cst$  : l'adiabacité : relation de Laplace

En remplaçant  $P = \frac{nRT}{V}$ , on obtient en variables (T, V) :  $TV^{\gamma-1} = C^{te}$

De même, en variables (P, T) :  $T \cdot P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{te}$

**Le travail**

Le travail est défini par :

$$W_{12} = \int_1^2 -PdV \quad \text{Équation 45}$$

Puisque  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = C^{te}$ , on écrit :

$$W_{12} = -P_1V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = -P_2V_2^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma}$$

On en déduit l'expression du travail :

$$W_{12} = \frac{P_2V_2^\gamma}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{P_1V_1^\gamma}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad \text{Équation 46}$$

En utilisant la loi d'état, les chaleurs molaire ou massique, l'expression du travail peut s'écrire sous d'autres formes :

$$W_{12} = n \cdot C_v(T_2 - T_1) = m \cdot c_v(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{mr}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

**L'énergie interne**

L'application du premier principe donne  $W_{12} + Q_{12} = \Delta U_{12}$  avec  $Q_{12} = 0$ . Alors :

$$\Delta U_{12} = W_{12}$$

**1.5. Transformation polytropique**

Dans le cas de transformations réelles, les relations entre les grandeurs d'état sont plus ou moins bornées par la transformation isotherme et la transformation adiabatique. Elles sont nommées transformations polytropiques, telles que :  $PV^k = C^{te}$ . avec  $1 < k < \gamma$ .

**Le travail**

Pour le calcul du travail échangé au cours d'une transformation polytropique, il s'agit du même calcul que pour la transformation adiabatique en remplaçant  $\gamma$  par  $k$  :

$$W_{12} = \frac{nR}{k-1} (T_2 - T_1) \quad \text{Équation 47}$$

**La chaleur**

La chaleur échangée au cours d'une transformation polytropique n'est pas nulle, le premier principe donne :

$$Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12} = n \cdot C_v (T_2 - T_1) \left( 1 - \frac{\gamma - 1}{k - 1} \right) \quad \text{Équation 48}$$

On la donne également sous la forme :

$$\frac{Q_{12}}{\Delta U_{12}} = \frac{k - \gamma}{k - 1} \quad \text{Équation 49}$$

**Règle générale**

La formule  $PV^k = C^{te}$  englobe toutes les transformations précédentes:

Si  $K=0$ : transformation isobare

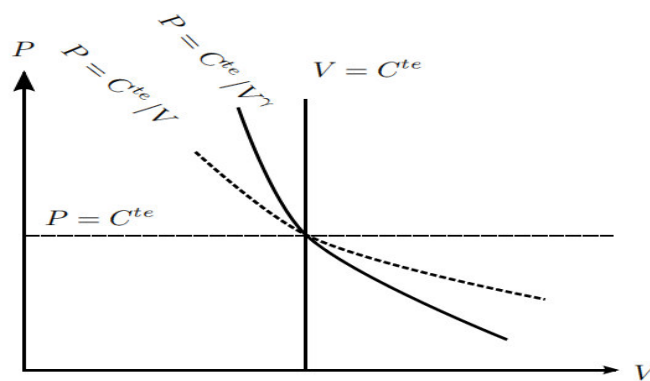
Si  $k=1$ : transformation isotherme

Si  $1 < k < \gamma$ : transformation polytropique

Si  $K = \gamma$ : transformation adiabatique

Si  $k = \infty$ : transformation isochore

La présentation des différentes transformations dans le diagramme PV sont montrés respectivement dans la figure suivante :



**Figure 10:** Allure des courbes caractéristiques isentropiques, isochore, isobare, isotherme sur le diagramme (P, V)

### Application 1

Dans un corps de pompe muni d'un piston mobile, on place 0.02 mole d'un gaz parfait diatomique. A l'état initial le piston est en équilibre avec une pression extérieure constante  $P_{ext}=1,013 \text{ bar}$  à la température de 300K.

On fait subir à ce gaz les transformations successives suivantes :

Etat 1-Etat 2 : compression isotherme réversible jusqu'à une pression de 2 atm

Etat2-Etat3 : chauffage isobare le ramenant à son volume initial

Etat3-Etat1 : refroidissement isochore le ramenant à l'état initial

- 1) Donner pour chaque état, les valeurs des variables (P, V, T). Présenter les résultats dans un tableau
- 2) Tracer le diagramme  $P=f(V)$
- 3) Déterminer les valeurs de W, Q et  $\Delta H$  correspondant à chacune des transformations

On donne

$$C_v = \frac{5}{2}R ; R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

### Réponse

1) – Etat 1 : état d'équilibre  $P_1 = P_{ext} = 1.013 \text{ bar}$  ;  $T_1 = 300\text{K}$

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit :  $PV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{P} ; \text{AN: } V = 0.492 \text{ l}$$

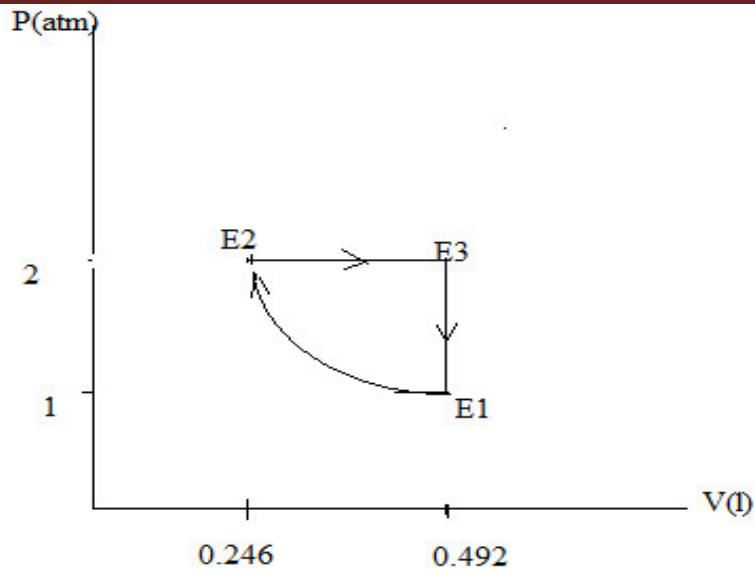
- Etat 2 :  $T_2 = T_1 = 300\text{K}$  (transformation isotherme (T reste constante)) ;  $P_2 = 2 \text{ atm}$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} ; \text{AN: } V_2 = 0.246 \text{ l}$$

-Etat 3 :  $P_3 = P_2 = 2 \text{ atm}$  (Transformation isobare) ;  $V_3 = V_1 = 0.492 \text{ l}$

$$T_3 = \frac{V_3 P_3}{nR} = 600\text{K}$$

2) Diagramme  $P = f(V)$



3)  $\delta W = -P_{ext}dV$  or on a une transformation réversible  $P_{ext} = P_{int}$

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext}dV = \int_{V_1}^{V_2} -P_{int} dV = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

AN  $W_{12} = 34,5 \text{ J}$

$\Delta H=0$  et  $\Delta U =0$  (Car la transformation est isotherme)

Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique s'écrit  $\Delta U = W_1 + Q_1 = 0$  donc

$Q_1 = -W_1 = -34.5 \text{ J}$

- Transformation 2-3 : chauffage isobare (P constante)

$$W_{2-3} = \int_{V_2}^{V_3} -P_{ext} dV = -P_{ext} \int_{V_2}^{V_3} dV = P_{ext}(V_2 - V_3) = -49.2 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_2}^{T_3} nC_p dT = n * 7/2 R(T_3 - T_2) = 174.5 \text{ J}$$

-Transformation 3-1 : refroidissement isochore (V constant)

$V=cst ; dV=0 \ W_{31} = 0$

$$Q_{3-1} = \Delta U = \int_{T_3}^{T_1} nC_v dT = nC_v(T_1 - T_3) = -142.65 \text{ J}$$

$$\Delta H = \int_{T_3}^{T_1} nC_p dT = nC_p(T_1 - T_2) = -174.51 \text{ J}$$

### Application 2

Soit un récipient de 15 litres de volume initialement du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  et sous une atmosphère. On suppose que, dans ces conditions, le gaz se comporte comme gaz parfait.

- 1) Dans une première expérience, le gaz est comprimé réversiblement et de manière adiabatique de cet état à un état final où le volume est de 10 litres et la température de 335 K.

Sachant que la capacité calorifique molaire à volume constant du dioxyde de carbone est égale à 6 cal  $\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , Calculer :

- a) La quantité de chaleur échangée avec l'extérieur
  - b) Le travail effectué au cours de cette transformation en joules
- 2) Dans une deuxième expérience, le gaz est comprimé réversiblement et de manière isotherme jusqu'à un volume de 10 litres
- a) Calculer le travail effectué au cours de cette transformation en joules
  - b) Déduire la quantité de chaleur échangée au cours de cette transformation

### Réponse

- 1) a. Transformation adiabatique  $Q=0$

$$b. \Delta U = W + Q \text{ or } Q = 0 \text{ donc } \Delta U = W = \int_{T_i}^{T_f} nC_v dT = nC_v(T_f - T_i)$$

$$\text{Gaz parfait } PV=nRT \text{ donc } n = \frac{PV}{RT} \text{ AN : } n= 0.614 \text{ mol}$$

$$W = 569.8 \text{ J}$$

- 2) a. compression réversible  $W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}}dV = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{int}}dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$   
 $= nRT \log \frac{V_1}{V_2}$ ; AN:  $W= 620,3\text{J}$

b.  $\Delta U = Q + W$  ;  $Q = \Delta U - W$  or  $\Delta U=0$  (car U est une fonction d'état et toute fonction d'état ne dépend que de la température)

$$Q=-W= -620,3 \text{ J}$$



---

## Exercices d'application

### Exercice 1

Un gaz parfait sous une pression de 0.5 bars et une température de 15°C subit une compression réversible dans un système fermé jusqu'à la pression de 7 bars. La température atteinte à la fin de compression est 207 °C.

Déterminer le type de la transformation réalisée.

On donne  $\gamma=1.4$

### **Réponse**

$PV^k=Cte$  et  $PV=nRT$

Donc:  $P(nRT/P)^k = Cte$  et  $P^{1-k}T^k=Cte$

Ainsi,  $P_A^{1-k}T_A^k = P_B^{1-k}T_B^k$

$$\left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{1-k}{k}} = \frac{T_B}{T_A}$$

On applique le logarithme Népérien on obtient

$$\frac{1-k}{k} = \frac{\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)}{\ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)}$$

Et on obtient  $(1-k)/k=-0.19$

Et donc **k=1.23**: transformation polytropique

### Exercice 2

Un piston parfaitement calorifugé contient un gaz parfait à la température  $T_0=20^\circ\text{C}$ ,  $P_0=1$  bar et  $V_0=10\text{l}$ . On augmente progressivement la pression jusqu'à atteindre le volume  $V_1=V_0/10$ .

Calculer  $V_1$ ,  $T_1$ ,  $P_1$  et les énergies échangées au cours de cette transformation.

### Réponse

Parfaitement calorifugé=adiabatique reversible

$$V_1 = \underline{11}$$

$$P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

$$\text{Donc } P_1 = P_0 (V_0/V_1)^\gamma = \underline{25,44 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

$$\text{De plus } P_0 V_0 = nRT_0 \text{ et } P_1 V_1 = nRT_1 \text{ donc } T_0 (P_1 V_1 / P_0 V_0) = T_1 = \underline{735,8 \text{ K}}$$

Compression adiabatique:  $\underline{Q=0}$

$$W = nR(T_1 - T_0) / (\gamma - 1)$$

$$W = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

$$W = \underline{3827,44 \text{ J}}$$

### Exercice 3

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par  $P_0=2$  bars et  $V_0=14\text{l}$ . On fait subir successivement à ce gaz :

- Une détente isobare qui double son volume
- Une compression isotherme qui le ramène à son volume initial
- Un refroidissement isochore qui le ramène à son état initial

1. Déterminer P, V et T aux différents points
2. Représentez le cycle dans le diagramme PV
3. Calculer les énergies échangées pour chaque transformation

### Réponse

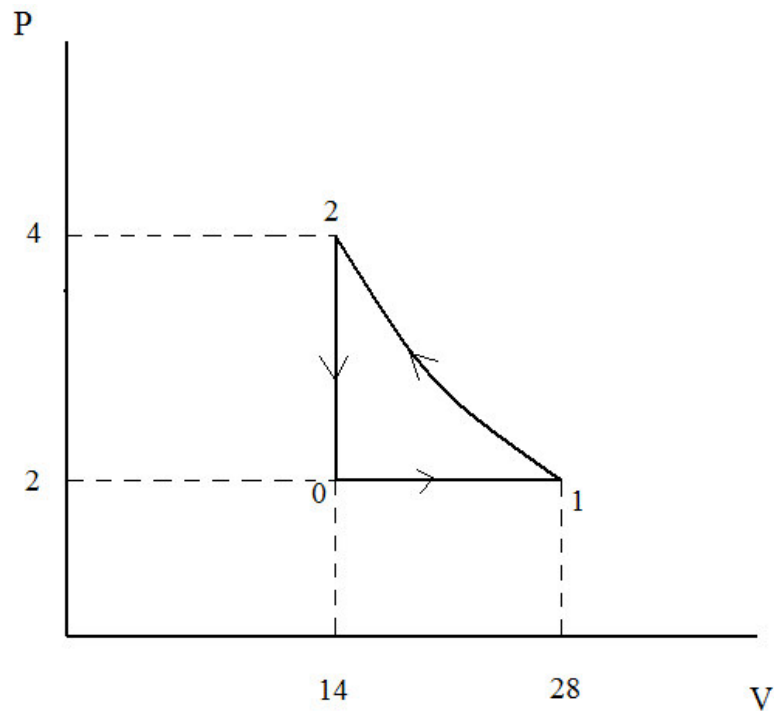
1.

	P( bars)	T(K)	V(l)
Point 0	2	<u>336,78</u>	14

Point 1	<u>2</u>	<u>673,5</u>	<u>28</u>
Point 2	<u>3,99</u>	<u>673,5</u>	<u>14</u>

Exemple de calcul:  $P_0V_0=nRT_0$  et donc  $T_0=P_0V_0/nR=336,78K$

2.



3.

$$W_{01}=-P(V_1-V_0)=-\mathbf{2800\ J}$$

$$Q_{01}=\Delta H=nR\gamma(T_1-T_0)/(\gamma-1)=\mathbf{9815,6\ J}$$

$$W_{12}=-nRT\ln(V_2/V_1)=\mathbf{1685,61\ J}$$

$$Q_{12}=-W_{12}=-\mathbf{1685,61\ J}$$

$$W_{20}=\mathbf{0\ J}$$

Pour  $Q_{20}$ , on peut déduire directement vu que pour un cycle  $\Delta U=0=\sum Q+\sum W$  ou faire le calcul de la chaleur avec la formule  $Q_{20}=nC_v(T_0-T_2)$

**Exercice4**

On considère deux moles d'un gaz parfait qui subissent le cycle de transformations suivant :

- Une compression isobare irréversible qui le fait passer de l'état A ( $P_A, V_A, T_A$ ) à l'état B ( $P_B, V_B, T_B$ ) tel que  $V_B = \frac{1}{3} V_A$ ,  $V_A = 10$  L et  $P_A = 1$  atm
- Un chauffage isochore et réversible jusqu'à une pression  $P_C = 6 P_B$
- Une détente isobare irréversible qui le ramène à un volume  $V_A$
- Un refroidissement isochore et irréversible jusqu'à son état initial.

Données

-La capacité calorifique molaire à pression constante  $C_p = 7 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- La constante du gaz  $R = 8.32 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- 1) Déterminer les caractéristiques du gaz (P, T et V) aux différents points.
- 2) Donner l'allure du cycle sur un diagramme (P, V)
- 3) Calculer le travail échangé par le gaz au cours de chacune des quatre transformations. Déduire le travail global échangé.
- 4) Calculer la quantité de chaleur échangée par le gaz au cours de chacune des quatre étapes. En déduire la quantité de chaleur globale échangée
- 5) Déterminer la variation de l'énergie interne de chacune des évolutions. Calculer la variation d'énergie interne globale
- 6) Donner l'expression de la variation de l'enthalpie. Calculer l'enthalpie globale

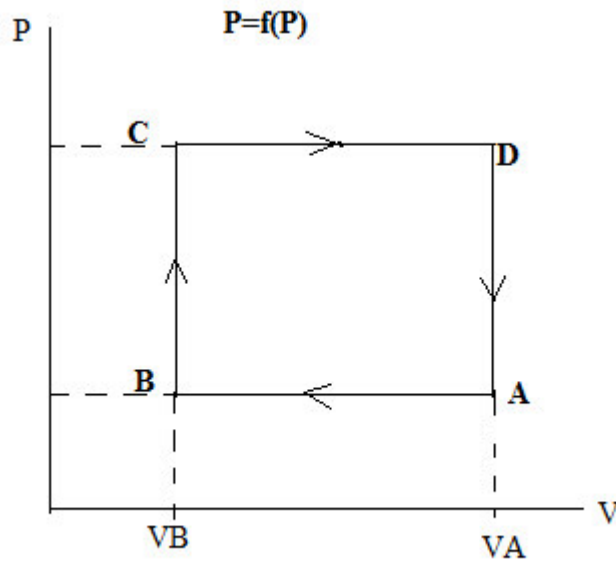
**Réponse**

1.

Point	Pression (Pa)	Température (K)	Volume (l)
A	$10^3$	60	10
B	$10^5$	20	3.33

<b>C</b>	$5 \cdot 10^5$	100	3.33
<b>D</b>	$5 \cdot 10^5$	300.45	10

2.



$$3. W_1 = 666.67 \text{ J} ; W_2 = 0 ; W_3 = -3333.3 \text{ J} ; W_4 = 0 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -2666.7 \text{ J}$$

$$4. Q_1 = -2344.31 \text{ J} ; Q_2 = 2009.4 \text{ J} ; Q_3 = 11648 \text{ J} ; Q_4 = -6028.22 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 5358.42 \text{ J}$$

$$5. \Delta U_1 = -1677.64 \text{ J} ; \Delta U_2 = 2009.4 \text{ J} ; \Delta U_3 = 8314.7 \text{ J} ; \Delta U_4 = -6028.22 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 2618.24 \text{ J}$$

**Exercice 5**

La densité d'un gaz G par rapport au dioxygène O<sub>2</sub> est d=1,25.

3.85 Kg de G occupe un volume V<sub>1</sub> à la température T<sub>1</sub>= 500K sous la pression P<sub>1</sub>= 5 bar

- 1) Calculer son volume V<sub>1</sub>
- 2) On fait subir à G les transformations réversibles suivantes : AB, détente adiabatique ; BC, échauffement à pression constante (état B : P<sub>B</sub>= 1bar , T<sub>B</sub>, V<sub>B</sub> ; état C P<sub>C</sub>, T<sub>C</sub>, V<sub>C</sub>); CA, compression isotherme .  
Calculer T<sub>B</sub>, V<sub>B</sub> et V<sub>c</sub>  
Déterminer le travail reçu par le gaz G au cours des trois transformations W<sub>AB</sub>, W<sub>BC</sub> et W<sub>CA</sub>
- 3) Calculer la capacité calorifique à pression constante C<sub>P</sub> du gaz G.
- 4) Calculer la quantité de chaleur Q<sub>BC</sub> reçue par G pendant la transformation BC .Montrer que Q<sub>BC</sub> peut être déduire des résultats de la question 2.

**Réponse**

**1. V<sub>1</sub> = 0.8 m<sup>3</sup>**

**2.**

**V<sub>B</sub> = 2.1 m<sup>3</sup>; T<sub>B</sub> = 262.5K; V<sub>c</sub> = 4 m<sup>3</sup>**

**W<sub>A-B</sub> = -283,6Kj; W<sub>BC</sub> = -190Kj ; W<sub>CA</sub> = 643,75 Kj**

**3.**

**C<sub>p</sub> = 20.72JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>**

**4. Q<sub>BC</sub> = 473,5 Kj**

Pour le cycle  $\Delta U = 0 = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} + Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}$ .

Les travaux sont connus (question 2), Q<sub>AB</sub>=0 et Q<sub>CA</sub>=-W<sub>CA</sub> si bien que

**Q<sub>BC</sub> = -(W<sub>AB</sub>+W<sub>BC</sub>) = 473,5 Kj**