

Ch 2 Thermo : Echanges d'énergie ; premier principe.

I. Les différentes transformations

... d'un état d'équilibre à un autre.

1) Quasistatique ou non

Entre les 2 états d'équilibres extrêmes soit :

-la transformation est quasistatique = succession de transformations infinitésimales c'ad succession d'états d'équilibres très proches : **le syst. est en équilibre avec lui même.**

-elle ne l'est pas

Ex : compression lente d'un gaz dans un récipient ; P et T parfaitement définies à tout instant
→ quasistatique

2) Réversible ou non

Pour être réversible, la transfo. doit d'abord être quasistatique.

Réversible = le système est **en état d'équilibre permanent avec l'extérieur** dc au cours de la transfo **, P = P_{ext} et T = T_{ext}**

-autre façon de voir : par renversement du temps, le système réemprunte le même chemin thermodynamique qu'à l'aller

Ex : on dépose sur un piston mobile sans frottements sous lequel se trouve enfermé un gaz des petits grains de sable les uns après les autres de manière à augmenter graduellement la pression ; si on retire les grains de sable, le phénomène est réversible.



-L'**irréversibilité** se produit en fait quand il y a des phénomènes dissipatifs (**frottements, effet Joule**) , ou diffusion de chaleur ou de matière dans le système etc ...

3) Transformations particulières

-monotherme $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$

- isotherme $T = \text{Cste}$

-monobare $P_{\text{ext}} = \text{Cste}$

-isobare $P = \text{Cste}$

-isochore $V = \text{Cste}$

-cyclique ...

II. Le premier principe de la thermodynamique

Enoncé : **Pour tout syst. thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive appelée énergie interne U, qui ne peut être qu'échangée (pas de création ni de disparition), soit sous forme de travail, soit sous forme de chaleur.**

On a vu que $U = \Sigma (\langle \epsilon_c \rangle + \langle \epsilon_p \rangle)$ (somme sur toutes les particules ou paires de particules)

U correspond à l'énergie cinétique + potentielle microscopique.

Pour une transformation finie entre 2 états, on a donc **$\Delta U = W + Q$**

U est une **fonction d'état**, ΔU ne dépend donc pas du « chemin » emprunté pour aller d'un état à l'autre ; W est le travail reçu par le syst, Q la chaleur (ou énergie calorifique ou thermique) reçue ; W et Q dépendent bien sûr, eux, du « chemin » suivi !

Rappel : W et Q sont comptés positivement s'ils sont effectivement reçus et négativement s'ils sont cédés à l'extérieur)

W est de l'énergie échangée sous l'action des forces de pression (force extérieure **ordonnée** non conservative) (macroscopique)

Q : c'est l'inverse : énergie échangée sous l'action de l'agitation **désordonnée** microscopique

Rq : Si le système possède en plus de l'énergie cinétique macroscopique E_c et de l'énergie potentielle macroscopique E_p par rapport à un référentiel donné, $E_m = E_c + E_p$ il possède alors l'énergie E, énergie totale, on écrira $\Delta E = W + Q$ avec $E = U + E_m$

Soit $\Delta E = \Delta U + \Delta E_m = W + Q$ mais W contient maintenant en plus de celui des forces de pression, les travaux autres des forces n_c ; pour résumer,

$\Delta U = W + Q$ (avec $W = W_{\text{pression}}$) et $\Delta E = W + Q$ (avec $W = W_{n_c}$ à savoir toutes les forces n_c : pression et autres) ; on écrit parfois $\Delta E = W + W_u + Q$ (avec $W = W_{\text{pression}}$ et $W_u = W$ des autres forces n_c)

-U est **extensive**

III. Travail des forces de pression

1) Un système soumis à une pression extérieure P_{ext} et voyant son volume varier de dV reçoit un travail infinitésimal $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Dém : $\delta W = \vec{f}_{\text{ext}} \cdot \vec{dl}$ où \vec{dl} est le déplacement élémentaire du piston soit

$$\delta W = -f_{\text{ext}} dx = -P_{\text{ext}} S dx$$

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

Pour une transformation finie entre un état 1 (volume V_1) et un état 2 (volume V_2), W reçu est

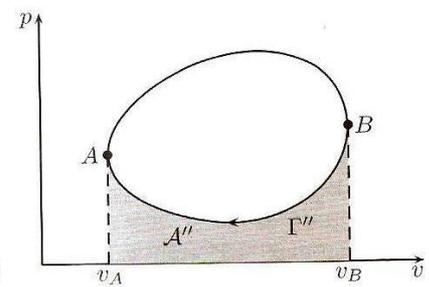
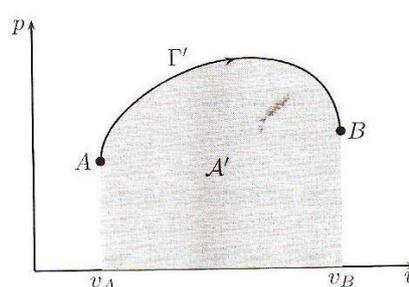
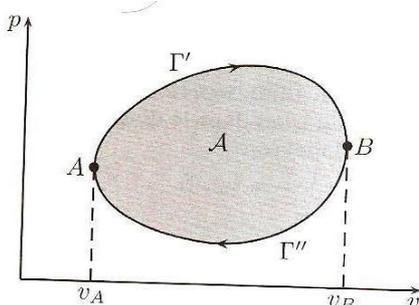
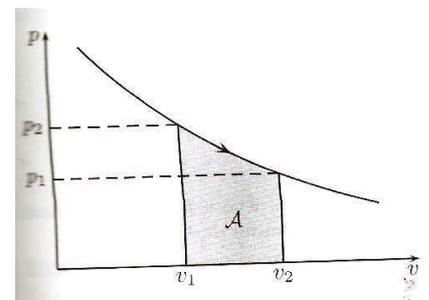
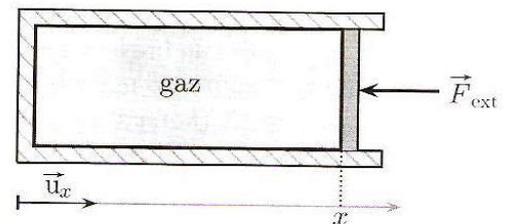
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

- Si la transformation est mécaniquement réversible (donc quasistatique), $P = P_{\text{ext}}$ et donc W

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

- En coordonnées de Watt (P fonction de V), $|W|$ est donnée par **l'aire sous la courbe** ; en coordonnées de Clapeyron (P fonction de $v = V/m$), l'aire sous la courbe donne le travail massique ($|W|/m$).

$W > 0$ si $V \downarrow$ (compression) et $W < 0$ si $V \uparrow$ (détente) ; ci-contre $W < 0$



$W' > 0$ et $W' < 0$ de $W_{\text{cycle}} < 0$ de le travail est moteur si le cycle est parcouru ds le sens horaire.

2) Cas des GP

-isotherme réversible : on a $P = P_{\text{ext}}$ (réversibilité) et $T = \text{cste}$, et l'équation d'état $P = \frac{nRT}{V}$

$$\text{d'où } W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = +nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

IV. Transfert thermique.

1) Défns : C'est l'échange de chaleur Q entre le système et l'extérieur

Les parois du système sont soit étanches à la chaleur (syst isolé thermiquement = adiabatique), soit, dans le cas contraire, diathermanes

-Cas de la **transformation adiabatique** : elle se fait à $Q = 0$.

(rq : toute transfo peut être considérée comme adiabatique si, sur une durée courte, les échanges thermiques - qui ne sont pas instantanés - n'ont pas le temps de se faire, et ce, même si les parois ne sont pas vraiment isolantes, et même sans parois physiques réelles)

-cas opposé : c'est celui d'un système en contact permanent avec un thermostat par le biais de parois diathermanes, qui assure l'égalité des températures extérieures et intérieures (transfo. alors isotherme) $Q \neq 0$

-Les 3 types de transferts thermiques : conduction, convection, rayonnement.

2) Calcul de Q

En général, on évalue W et ΔU séparément puis on calcul Q par différence $Q = \Delta U - W$

Rappel : pour un GP ou une phase condensée indilatable incompressible, on a le même résultat à savoir que U ne dépend que de T : $U(T)$ et donc $\Delta U = C_V \Delta T$ (1^{ère} loi de Joule)

3) Cas de la transformation **adiabatique réversible** pour un GP

Attention, toute transfo. adiabatique n'est pas forcément réversible (ex adiab. rév : reprenons la compression lente déjà envisagée, en équilibre avec la P_{ext} , avec en plus les parois parfaitement calorifugées).

On a la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{Cste}$ (cf définition de γ plus loin)

V. L'enthalpie.

1) Intérêt : H ; elle a été créée pour que $Q = \Delta H$ sur une transfo. **isobare**, qui est bcp plus courant qu'une isochore ; ex : transformation à la pression atmosphérique constante (intérêt : réaction chimique, écoulements stationnaires). Dans ce cas, la fonction d'état pertinente est H et non pas U .

2) Défns

L'enthalpie H d'un système fluide de pression P et de volume V est : $H = U + PV$

Signification physique de H : Pour un système quelconque, le simple fait qu'il occupe un volume non nul de l'espace, correspond à de l'énergie acquise aux dépens de la pression externe contre lequel le système doit lutter. Si cette place est rendue, le système reçoit de l'énergie de l'extérieur (c'est un peu comme une E_p). Par ex pour un gaz, c'est PV pour lutter contre les forces de pression qui s'exercent sur les parois de son volume. L'enthalpie $H = U + PV$ représente **l'énergie dont le système dispose pour faire des**

transformations thermodynamiques (si la pression est constante, ce sera sous forme de chaleur) avec l'extérieur.

H c'est « l'énergie + la place qu'occupe le système »

3) Propriétés, csq.

-H est une fonction d'état (comme U), c'est une énergie en J, extensive

-**seconde loi de Joule** : un fluide obéit à la seconde loi de Joule si $H(T)$.

4) Propriété fondamentale pour une transformation monobare:

Sous pression extérieure P_{ext} . A l'état 1 (P_1, V_1, T_1) et à l'état 2 (P_2, V_2, T_2) l'équilibre mécanique est supposé réalisé donc $P_1 = P_2 = P_{ext}$.

Le travail reçu de la part des forces de pression est $W = -P_{ext} (V_2 - V_1) = -P_{ext} \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = W + Q + P_{ext} \Delta V = Q$$

CCl : Lors d'une transfo monobare avec équil. mécanique réalisé aux états extrêmes, le transfert thermique Q reçu est égal à la variation d'enthalpie, on a donc $\Delta H = Q_P$, Q_P désignant la chaleur reçue sous P constante.

Rq : - Les éventuels travaux de forces de pression (si V varie) sont bien englobés (ou « cachés ») dans la variation de H

-H est une fonction d'état, alors que Q ne l'est pas.

-pour une isobare ($P = P_0$), à fortiori, on a le même résultat : $\Delta H = Q_P$

5) Capacité thermique à pression constante

a) défn : Pour un système obéissant à la 2de loi de Joule, H ne dépend que de T; on définit la Capacité thermique à pression constante par

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (\text{de même qu'on a } C_v = \frac{dU}{dT} \text{ si le système obéit à la 1ère loi de Joule)}$$

Entre 2 états, on a $\Delta H = C_p \Delta T$

Comme pour C_v , on définit aussi $C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$ (molaire) et $c_p = \frac{C_p}{m}$ (massique)

b) Cas du GP

$H = U + PV = U + nRT$ donc $H(T)$ Enthalpie molaire $H_m = U_m + RT$ $H_m(T)$ ne dépend que de T

On a dc $C_p = C_v + nR$ et $C_{p,m} = C_{v,m} + R$ soit $C_p - C_v = nR$ ou $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ (relations de Mayer)

Rq :- $C_{p,m} > C_{v,m}$

-le GP est le seul fluide obéissant simultanément aux 2 lois de Joule.

-**Coefficient adiabatique γ** : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Sans dimension et > 1 ;

En combinant avec la relation de Mayer, on a :
 $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$; $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$ soit aussi $C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

comme pour un GP monoatomique on a $C_v = \frac{3}{2} nR$,

cela donne $C_p = \frac{5}{2} nR$

	GP monoatomique	GP diatomique
$C_{v,m}$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$
$C_{p,m}$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$
γ	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5} = 1,4$

Appl : l'air peut être considéré comme un GP diato. (ds les conditions normales de T et P) dc $\gamma_{air} \approx 1,4$

c) Cas d'une phase condensée incompressible indilatable

$$H_m = U_m + PV_m \quad \text{mais } PV_m \ll U_m \quad \text{dc } H_m(T) \approx U_m(T)$$

Alors $C_{p,m} \approx C_{v,m}$ notée tout simplement C_m , la capacité thermique molaire $\Delta H_m(T) \approx \Delta U_m(T) = C_m \cdot \Delta T$

Et $c = C/m$ la capacité thermique massique ; ex pour l'eau liquide : $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J/K/kg}$ (une « Calorie »)

VI. Récapitulatif .

	W	Q
Isochore (dV=0)	0	= ΔU
monobare (P _{ext} = Cstte)	- P _{ext} ΔV	= ΔH
isobare (P=P ₀)	- P ₀ ΔV	= ΔH
Réversible mécaniquement	$= - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$	
Adiabatique	= ΔU	0
Isotherme , GP	*	= -W **

*Se calcule par $W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \, dV/V$

** pour un GP : ΔU=0 car ΔT=0

VII Application aux transitions de phase

Soit la transition de phase α→β d'un corps pur à la température T (α et β représentent un état S , L ou G) .Elle se fait à pression ambiante donc est monobare (isobare aussi) : P_{ext} = Cstte ; donc on utilise H ou plutôt h pour décrire le transfert thermique ($h = H/m =$ **enthalpie massique**)

Par ex : il faut apporter de l'énergie à 1kg de glace pour la faire fondre ou 1kg d'eau liq pour l'évaporer , cette énergie est :

L = Δh = Enthalpie massique (ou chaleur latente) de la transition de phase α→β pour ce corps pur à température T

notée $L_{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}$ (unité J/kg)

on a $L_{\alpha \rightarrow \beta} = h_{\beta} - h_{\alpha}$ où h_{α} et h_{β} représentent respectivement les enthalpies massiques du corps pur dans la phase α ou β

c'est aussi $L_{\alpha \rightarrow \beta} = q_p =$ **énergie thermique qu'il faut fournir à P cste et T cste pour faire passer 1kg de corps pur de la phase α à β**

Rq : cette P cste est la pression d'équilibre des 2 phases (ex : P_s la pression de vapeur saturante pour l'équilibre liq/vapeur)