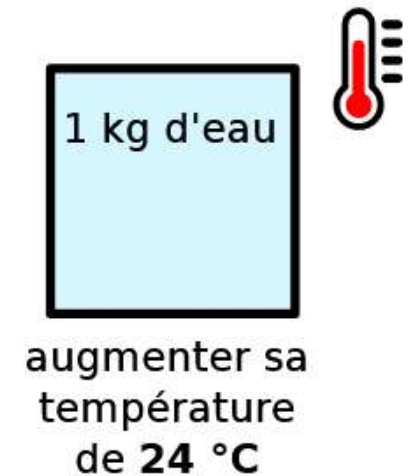
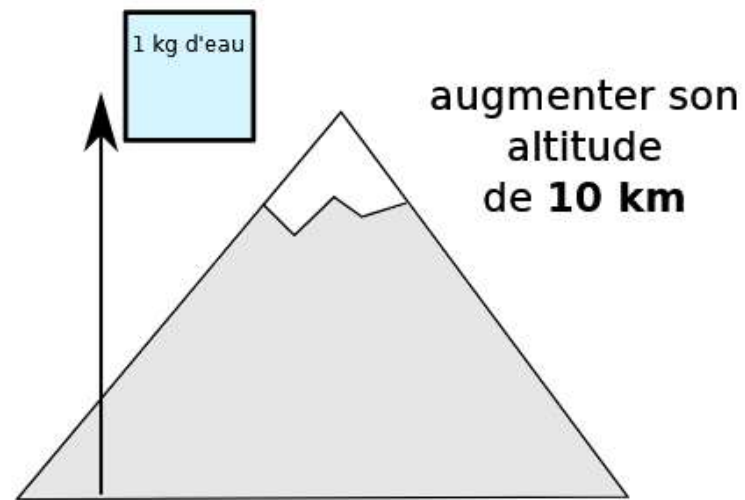
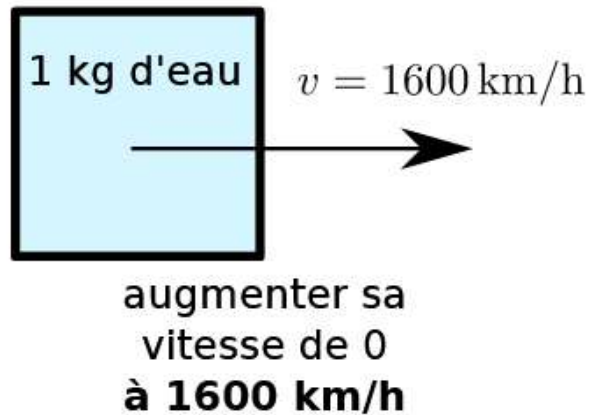


T2

1<sup>er</sup> principe de la  
thermodynamique

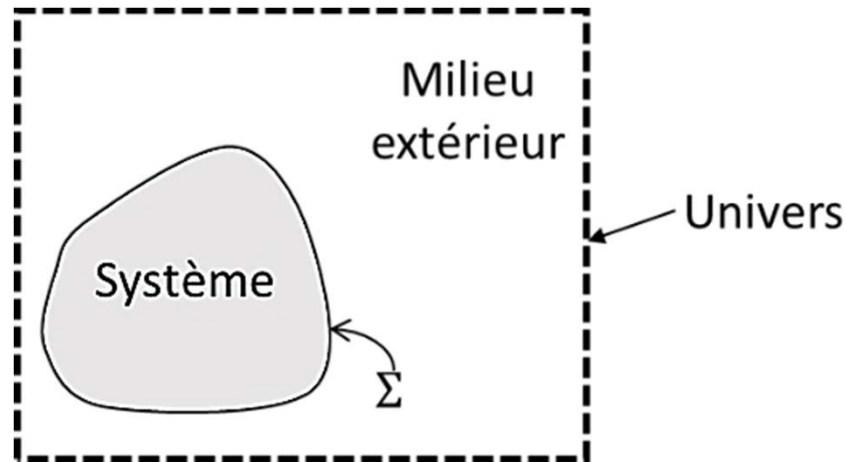
# Transformations d'énergie

Avec 100 kJ:

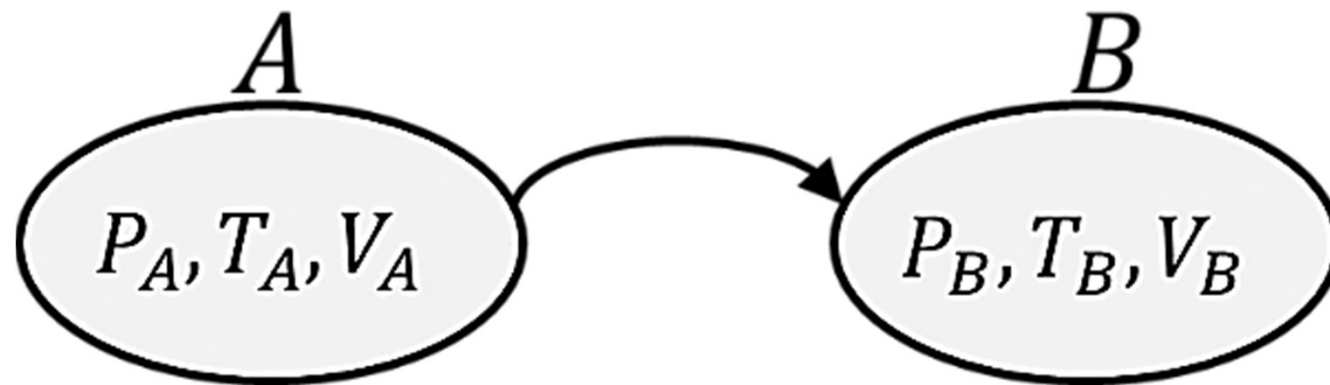


## But du chapitre

Exprimer et utiliser le lien entre  
l'énergie du système et ses  
interactions avec le milieu extérieur



# Transformation thermodynamique



Un transformation thermodynamique a lieu car on libère une contrainte ou on en impose une nouvelle.

# Que se passe-t-il entre l'état initial et l'état final?

Une **transformation quasi-statique** est constituée d'une **succession continue d'états d'équilibre du système**.

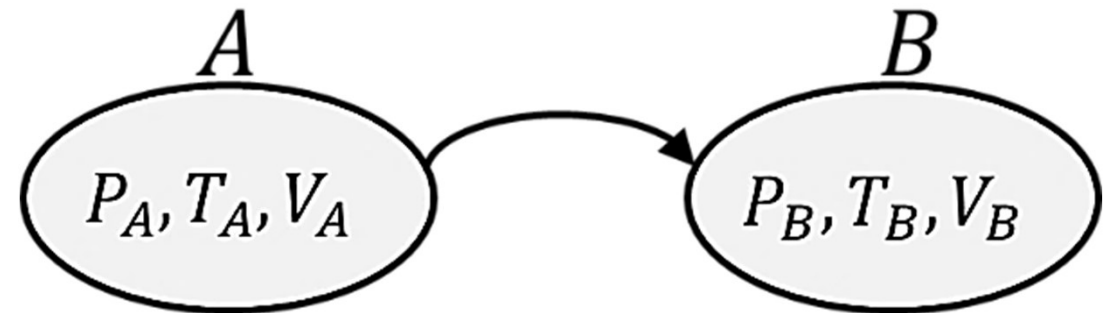
Les variables d'état sont donc définies à chaque instant.

VS.

Pour une **transformation brutale**, les variables d'état sont définies seulement pour l'état initial et l'état final.

Une **transformation réversible** se fait par une **succession continue d'états d'équilibre**.

De plus, il faut que le système puisse repasser par tous les états antérieurs lorsque l'on fait varier en sens inverse les différents paramètres d'états.



# Choix des « contraintes » → type de transformation

## Contrainte associée au milieu extérieur

On peut réaliser des transformations durant lesquelles un paramètre du **milieu extérieur** reste constant :

- Transformation **monotherme** : le système est en relation avec une seule source de température constante  $T_{ext}$  ;
- Transformation **monobare** : le milieu extérieur est à pression constante  $P_{ext}$  ;

En pratique, toute transformation à l'air libre sera considérée comme monobare.

## Contrainte associée au système lui-même

On peut réaliser des transformations durant lesquelles **l'un des paramètres d'état du système** reste constant :

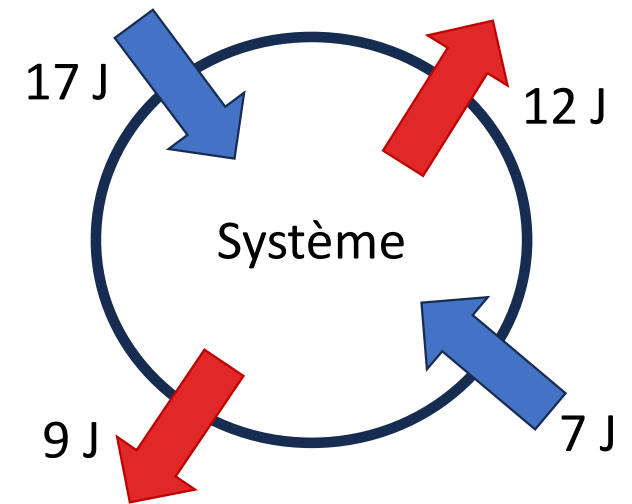
- Transformation **isotherme** : la température du système reste constante et l'équilibre thermodynamique interne du système est vérifié à tout instant ;
- Transformation **isobare** : la pression du système reste constante et l'équilibre thermodynamique interne du système est vérifié à tout instant ;
- Transformation **isochore** : le volume du système reste constant.

# Bilan d'énergie

# Définition de la convention

Les échanges énergétiques sont exprimés en valeur algébrique. Il faut ainsi définir une convention pour leurs signes. On utilise la **convention du comptable** :

- Tout transfert contribuant à faire augmenter l'énergie du système est compté positivement. « Tout ce qui rentre est positif ».
- Tout transfert contribuant à faire diminuer l'énergie du système est compté négativement. « Tout ce qui sort est négatif ».

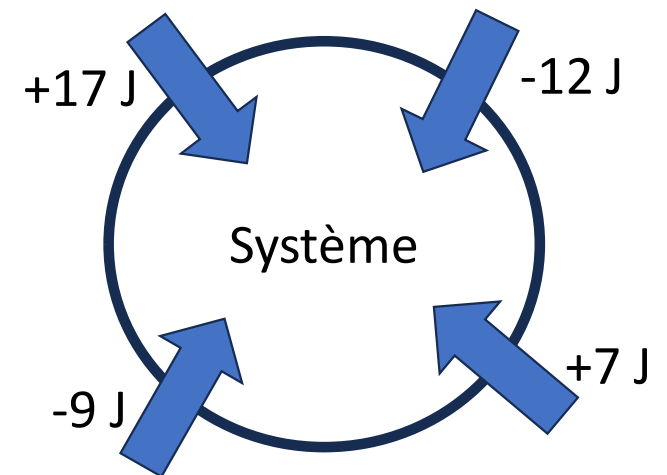
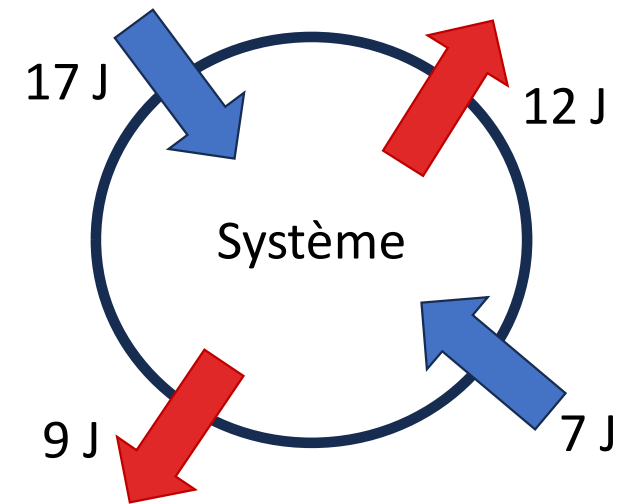




# Définition de la convention

Les échanges énergétiques sont exprimés en valeur algébrique. Il faut ainsi définir une convention pour leurs signes. On utilise la **convention du comptable** :

- Tout transfert contribuant à faire augmenter l'énergie du système est compté positivement. « Tout ce qui rentre est positif ».
- Tout transfert contribuant à faire diminuer l'énergie du système est compté négativement. « Tout ce qui sort est négatif ».



Travail  $W$

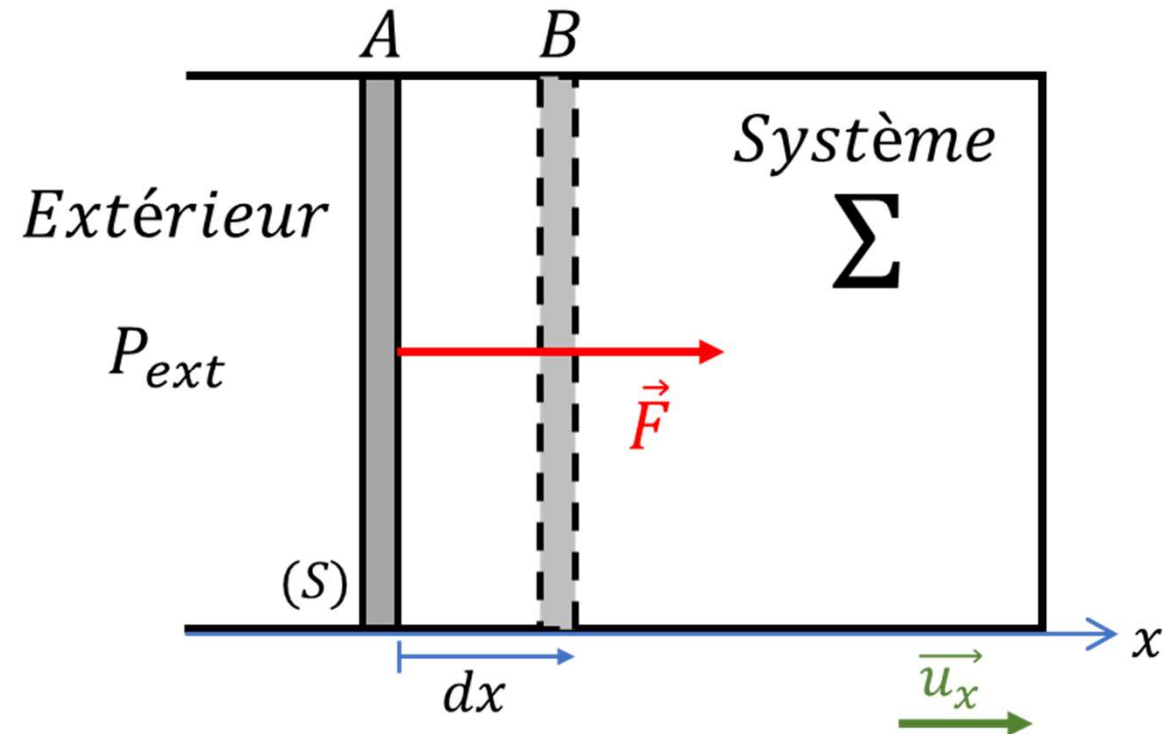
# Travail des forces de pression

Le **travail élémentaire des forces de pression extérieure** agissant sur un système peut s'exprimer par :

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

Ainsi pour une transformation  $A \rightarrow B$ , le travail sur le chemin s'exprime par :

$$W = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} \cdot dV$$



## ***Savoir-faire 1 - Calculer un travail de forces de pression***

On considère un gaz dans une enceinte fermée par un piston (initialement pression  $P_0$ , volume  $V_0$ , température  $T_0$ ). On note  $P_{ext}$  la pression extérieure s'exerçant sur le piston. On modélise le gaz par un gaz parfait.

Dans chacun des cas ci-dessous, exprimer le travail des forces de pression externe reçu par le système {gaz+enceinte+piston}.

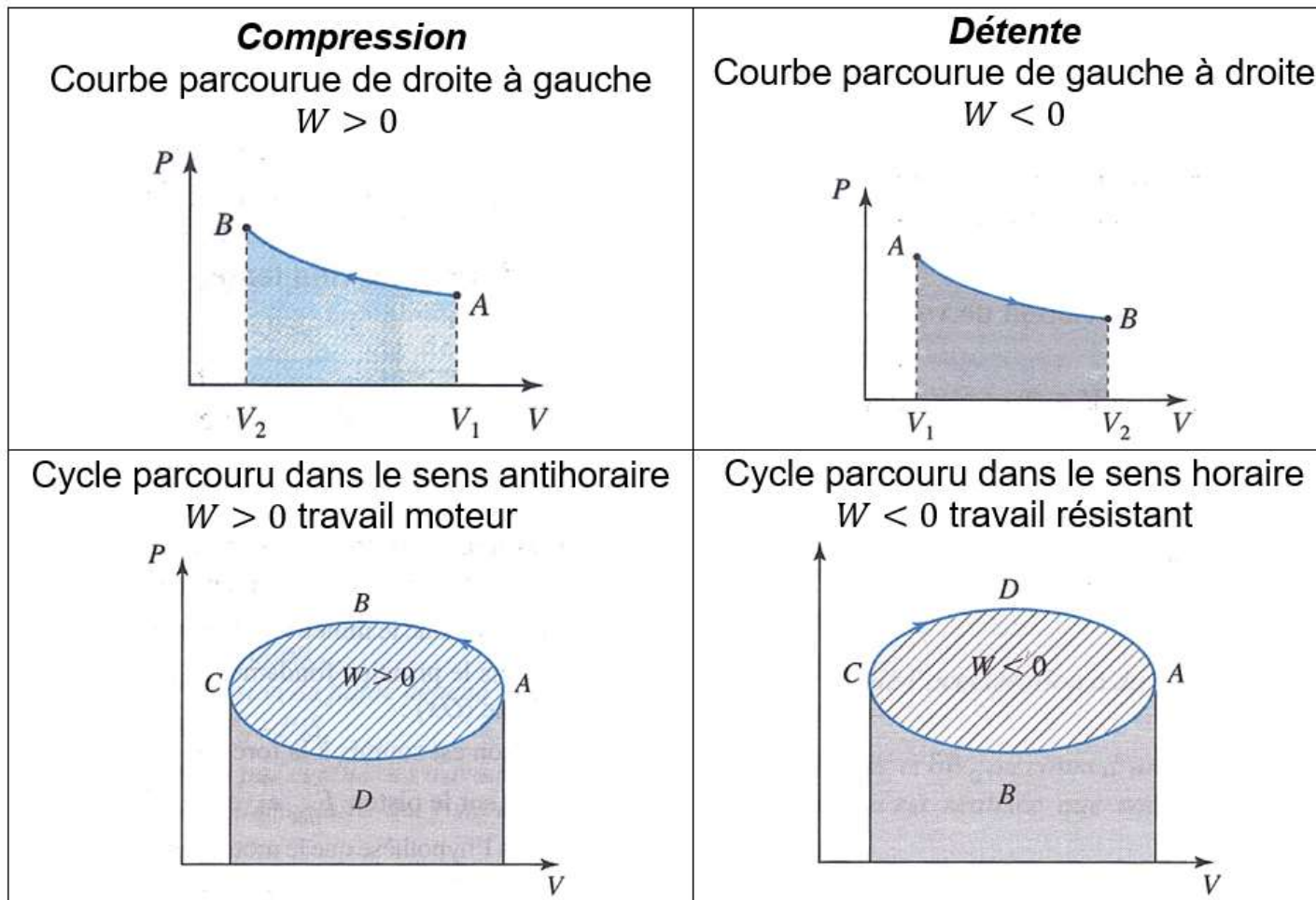
1 - Transformation isochore (le piston ne bouge pas).

Le volume passe de  $V_A$  à  $V_B = V_A/2$ .

2 - La compression est menée de façon monobare.

3 - La compression est menée de façon isotherme et mécaniquement réversible.

# Diagramme de Watt et travail des forces de pression



$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P_{ext} \cdot dV$$

## ***Savoir-faire 2 - Utiliser un diagramme de Clapeyron / de Watt***

Tracer le chemin parcouru dans le diagramme de Clapeyron pour les transformations précédentes en supposant qu'elles sont également quasi-statiques.

1 - Transformation isochore (le piston ne bouge pas).

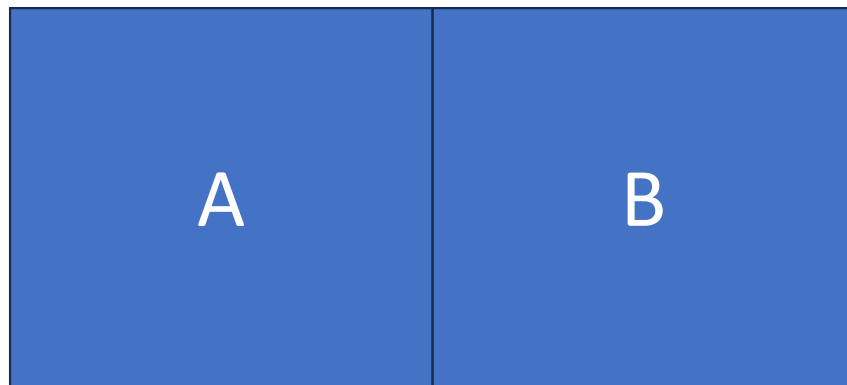
Le volume passe de  $V_A$  à  $V_B = V_A/2$ .

2 - La compression est menée de façon monobare.

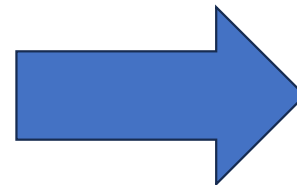
3 - La compression est menée de façon isotherme et mécaniquement réversible.

Chaleur  $Q$

# Principe zéro de la thermodynamique



Equilibre  
thermique

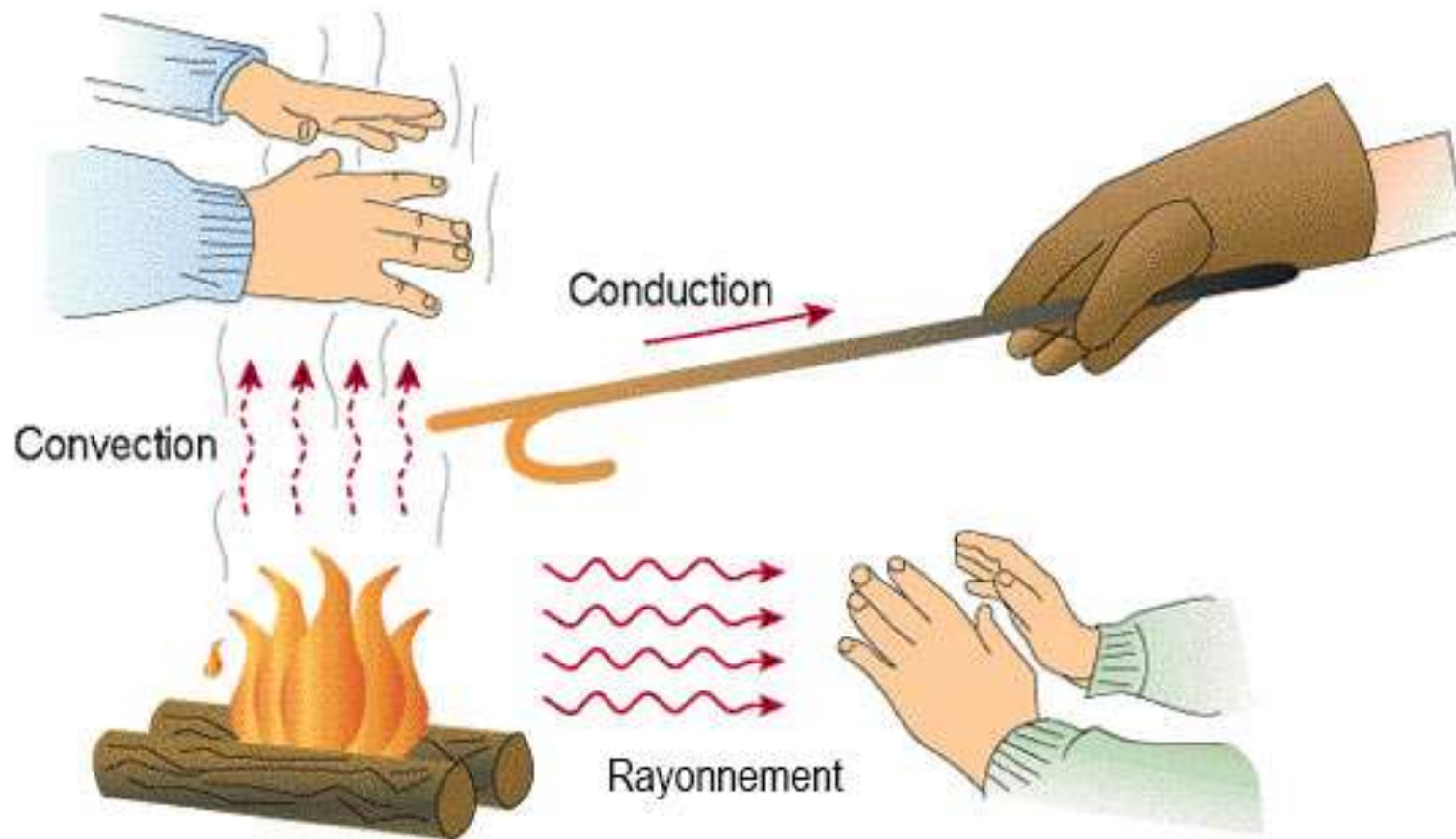


$$T_A = T_B$$

Base de la thermométrie



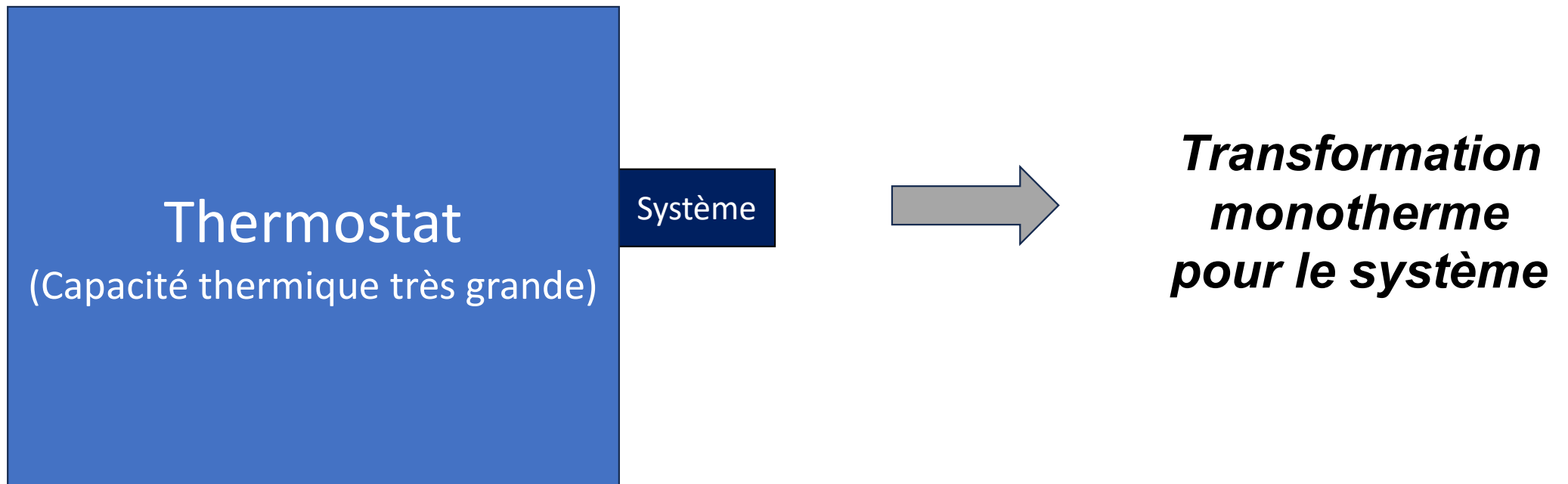
# Modes de transfert thermique



[https://fr.wikipedia.org/wiki/Transfert\\_thermique#/media/Fichier:Heat-transmittance-means1-fr.jpg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Transfert_thermique#/media/Fichier:Heat-transmittance-means1-fr.jpg)

# Définition : Thermostat

Un *thermostat* est un système fermé de température constante



# Définition : Transformation adiabatique

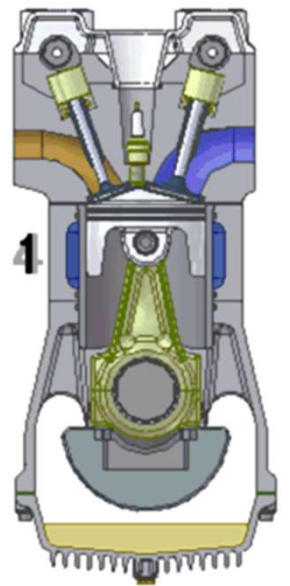
Une *transformation adiabatique* est une transformation au cours de laquelle le système *n'échange pas de chaleur*  $Q$  avec le milieu extérieur :  $Q = 0$ .



Le récipient est *calorifugé*.

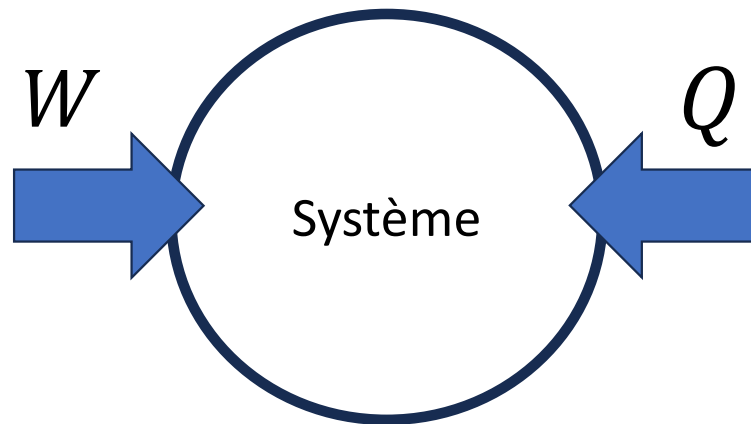
ou

La transformation est rapide par rapport au temps caractéristique pour atteindre l'équilibre thermique.



1<sup>er</sup> principe (enfin...)

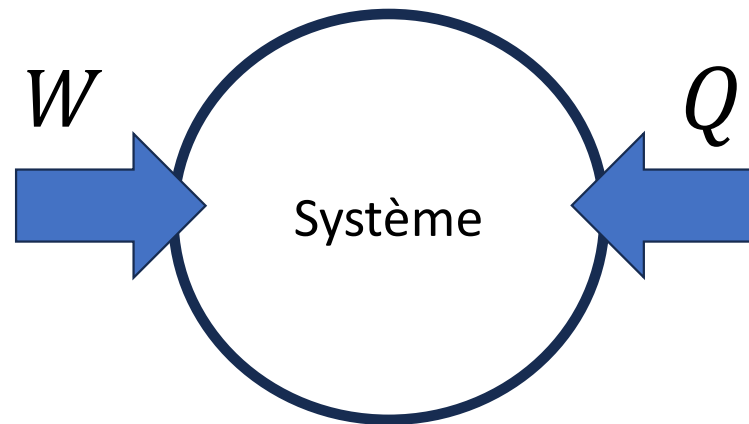
$$\underbrace{E(B) - E(A)}_{\Delta E} = W + Q$$



$$\underbrace{E(B) - E(A)}_{\Delta E} = \underbrace{U(B) - U(A)}_{\Delta U} + \underbrace{E_m(B) - E_m(A)}_{\Delta E_m} = W + Q$$

# 1<sup>er</sup> principe (version la plus utile)

$$\Delta U = W + Q$$



Système  
macroscopiquement  
au repos

$$\underbrace{E(B) - E(A)}_{\Delta E} = \underbrace{U(B) - U(A)}_{\Delta U} + \underbrace{E_m(B) - E_m(A)}_{\Delta E_m} = W + Q$$

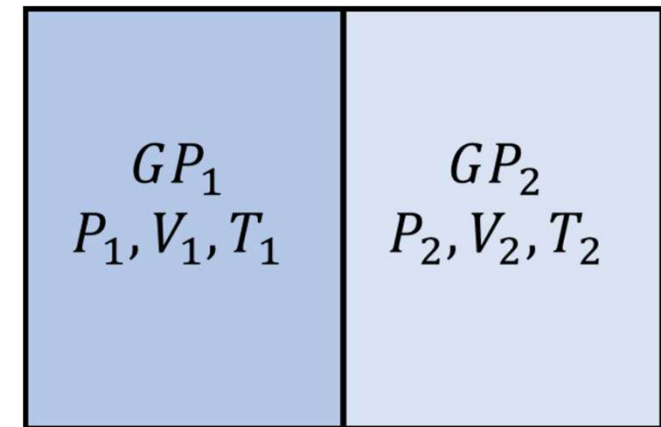
## ***Savoir-faire 3 – Exploiter l'extensivité de l'énergie interne***

Considérons deux gaz parfaits monoatomique situés dans deux enceintes séparées par une paroi. On note  $n_1$  le nombre de mole de gaz 1 et  $n_2$  celui du gaz 2.

L'ensemble est situé dans une enceinte **indéformable**, **calorifugée** et **immobile**.

On retire alors la paroi et les deux gaz se mélangent.

En utilisant l'extensivité de l'énergie interne, déterminer la température finale.



## ***Savoir-faire 4 – Déterminer des transferts thermiques grâce au 1<sup>er</sup> principe***

Calculer le transfert thermique pour :

- 1/ Une transformation isochore d'une phase condensée idéale de  $T_1$  à  $T_2$ .
- 2/ Une transformation isotherme mécaniquement réversible d'un gaz parfait de  $V_1$  à  $V_2$ .
- 3/ Une transformation isobare pour un gaz parfait monoatomique de  $T_1$  à  $T_2$ .

## ***Savoir-faire 5 – Distinguer le statut de $\Delta U$ du statut des termes d'échange.***

On considère trois moles de dioxygène, gaz supposé parfait, qu'on peut faire passer, de manière à conserver l'équilibre thermodynamique interne à tout instant, de l'état initial  $A(P_A, V_A, T_A)$  à l'état final  $B(P_B, V_B, T_B)$ , par trois transformations distinctes :

- transformation  $A \xrightarrow{1} B$  isotherme,
- transformation  $A \xrightarrow{2} B$  représentée par une droite dans le diagramme (P,V),
- transformation  $A \xrightarrow{3} B$  composée d'une transformation à volume constant, suivie d'une transformation à pression constante.

On donne  $P_B = 3.P_A$ ,  $T_A = 300\text{ K}$ ,  $R = 8,31\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

1. Représenter les trois transformations dans le diagramme de Watt ( $P, V$ ).
2. Déterminer la température  $T_B$  et le volume  $V_B$ .
3. Calculer les travaux reçus par le système, pour ces trois transformations. Commenter.
4. Calculer les transferts thermiques reçus par le système, pour ces trois transformations.



# Remarque sur les notations différentielles

**Principe : Premier principe de la thermodynamique** (formulation différentielle)

Pour un système fermé subissant une ***transformation infinitésimale*** entre deux états d'équilibre infiniment proches, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$$

$$W_1 = \int_{\widehat{AB}, \text{chemin 1}} \delta W$$

$$W_2 = \int_{\widehat{AB}, \text{chemin 2}} \delta W$$

## ***Savoir-faire 6 – Détente de Joule-Gay-Lussac***

Un récipient aux parois athermanes est composé de deux parties communiquant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par un gaz de température  $T_0$ , la partie de droite étant vide. On ouvre le robinet et progressivement le gaz occupe l'ensemble du récipient. On attend que l'équilibre thermodynamique se fasse.

1. Appliquer le premier principe de la thermodynamique au gaz. Qu'en déduit-on ?
2. Comment évolue la température du gaz entre l'instant initial et l'instant final si le gaz est parfait ?

## Retour sur la transformation monobare

$$\Delta U_{monobare} = -P_{ext} \cdot \Delta V + Q$$

$$U_B - U_A = -(P_B \cdot V_B - P_A \cdot V_A) + Q$$

## Retour sur la transformation monobare

$$\Delta U_{monobare} = -P_{ext} \cdot \Delta V + Q$$

$$U_B - U_A = -(P_B \cdot V_B - P_A \cdot V_A) + Q$$

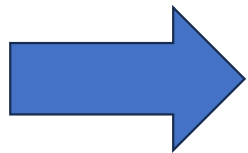
$$(U_B + P_B \cdot V_B) - (U_A + P_A \cdot V_A) = Q$$

## Retour sur la transformation monobare

$$\Delta U_{monobare} = -P_{ext} \cdot \Delta V + Q$$

$$U_B - U_A = -(P_B \cdot V_B - P_A \cdot V_A) + Q$$

$$(U_B + P_B \cdot V_B) - (U_A + P_A \cdot V_A) = Q$$



$$\Delta(U + P \cdot V) = Q$$

Pour une transformation  
monobare

# Enthalpie

On introduit une nouvelle ***fonction d'état extensive***, appelée « ***enthalpie*** » et notée  $H$ , dont l'expression est :

$$H = U + PV$$

Cette fonction d'état est particulièrement adaptée à l'étude des ***transformations monobares***.

# 1<sup>er</sup> principe (version enthalpie H)

Au cours d'une ***transformation monobare*** entre deux états d'équilibre thermodynamique avec l'extérieur, la ***variation d'enthalpie***  $\Delta H$  d'un système fermé et macroscopiquement au repos est égale à la somme des transferts thermiques  $Q$  :

$$\Delta H_{monobare} = Q$$

# Capacité thermique à pression constante

## Loi : Seconde loi de Joule

Si l'**enthalpie** d'un système thermodynamique **ne dépend que de la température**, donc qu'on peut écrire  $H(T)$ , on dit que le système respecte la **seconde loi de Joule**.

Les gaz parfaits respectent la seconde loi de Joule.

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \xrightarrow{\text{2nde loi de Joule}} dH = C_P(T) \cdot dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_A}^{T_B} C_P(T) \cdot dT$$

Si  $C_p$  est indépendante de la température

$$\Delta H_{monobare} = C_P \cdot \Delta T = Q$$



## ***Savoir-faire 7 – Utilisation du 1<sup>er</sup> principe version H***

On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée par un piston libre de se déplacer et que l'on chauffe de  $T_1 = 20 \text{ °C}$  à  $T_2 = 100 \text{ °C}$ . On néglige les capacités thermiques autres que celle du gaz. Le piston mobile est au contact du gaz d'un côté, et de l'atmosphère à  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$  de l'autre.

Les capacités thermiques molaire du gaz sont  $C_{V,m} = 21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $C_{P,m} = 29,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

1. Calculer la chaleur reçue par le gaz nécessaire à cette augmentation de température.

# Capacités thermiques des gaz parfaits

## **Définition : Relation de Meyer**

Pour un gaz parfait, les capacités thermiques vérifient la relation :  $C_P = C_V + nR$

Démo à savoir !

## **Définition : Coefficient de Laplace**

On pose le coefficient de Laplace, noté  $\gamma$  comme le rapport des capacités thermiques :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} > 1$$

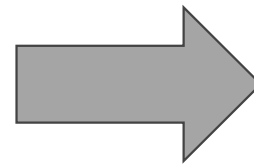
# Capacités thermiques des gaz parfaits

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{Pm} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

Pour un gaz parfait monoatomique :

$$U_{GP}(T) = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} n \cdot R \Rightarrow C_{Vm} = \frac{3}{2} R$$

$$H_{GP}(T) = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \Rightarrow C_P = \frac{5}{2} n \cdot R \Rightarrow C_{Pm} = \frac{5}{2} R$$



$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67$$

# Capacités thermiques des phases condensées

Pour une phase condensée, les capacités thermiques à volume constant et à pression constante se confondent et on parlera simplement de « **capacité thermique de la phase condensée** »  $C(T)$ , fonction de la température  $T$  :

$$C_V(T) \approx C_P(T) \approx C(T)$$

# Application aux changements d'état

Considérons une transformation monobare durant laquelle un système, composé d'un corps pur, change d'état. Une masse  $m$  du corps pur passe alors de l'état (1) vers l'état (2).

Durant cette transformation, on pourra écrire selon le premier principe :

$$\Delta H_{monobare} = Q = m \cdot \ell_{1 \rightarrow 2}$$

où  $\ell_{1 \rightarrow 2}$  est appelée **chaleur latente massique de changement d'état, ou enthalpie massique de changement d'état** (en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

$\ell_{1 \rightarrow 2}$  représente l'énergie qu'il faut fournir à l'unité de masse (1 kg) de corps pur afin de provoquer son changement d'état.

## ***Savoir-faire 8 – Réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases***

On transforme 1 kg d'eau sous forme de glace à 0°C en 1 kg d'eau vapeur à 100°C sous la pression atmosphérique. L'eau vapeur est assimilée à un gaz parfait.

1. Donner l'allure de l'évolution temporelle de la température lors de l'expérience.
2. Calculer  $\Delta U$  et  $\Delta H$ .

Données : Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_p = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- Chaleur latente (enthalpie) de fusion :  $\ell_{fus} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$  à 0°C.
- Chaleur latente (enthalpie) de vaporisation :  $\ell_{vap} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$  à 100°C.
- Masse volumique de la glace :  $\rho_s = 0,918.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  ; de l'eau liquide :  $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .
- Masse molaire de l'eau :  $M(H_2O) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

# Effet thermique des changements d'état

- **Sens solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz : “absorbe de la chaleur” (*endothermique*).**
- Solide  $\rightarrow$  liquide (fusion), il faut briser les liaisons du solide, donc fournir de l'énergie.

Donc  $Q_{reçu} > 0$ . Or  $Q_{reçu} = m \cdot \Delta h_{fus}$  Donc  $\Delta h_{fus} > 0$ . Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.

- Liquide  $\rightarrow$  gaz : idem, il faut briser les liaisons du liquide, donc fournir de l'énergie.

Donc  $Q_{reçu} > 0$ . Or  $Q_{reçu} = m \cdot \Delta h_{vap}$  Donc  $\Delta h_{vap} > 0$ . Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.

- **Sens gaz  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  solide : “libère de la chaleur” (*exothermique*).**

Ici les liaisons se reforment, ce qui libère de l'énergie :  $Q_{reçu} < 0$ . Un tel changement d'état libère de la chaleur