CHAP. 21 : Premier principe de la thermodynamique

I Énergie échangée au cours d'une transformation

I.1) Transformations thermodynamiques

a)Definition

L'évolution d'un système thermodynamique Σ , d'un état initiale noté i vers un état final noté f est appelée transformation thermodynamique :

Extérieur :
$P_{ext,i}$
$T_{ext,i}$

| P_i , V_i , T_i , n_i etc... |

Transformation →

| P_f , V_f , T_f, n_f etc... |

Extérieur :
$P_{ext,f}$
$T_{ext,f}$

Rmq :
On note P_{int} ou simplement P la presion à l'intérieur du système

b) exemples

ANNEXE 1. Vocabulaire fondamental en thermo (À emporter partout avec soi et à accrocher à côté de son lit)

VOCABULAIRE	DÉFINITION
Transformation isochore	V = cste lors de la transformation
Transformation monotherme	T_{ext} = cste lors de la transformation mais T peut varier
Transformation isotherme	$T=T_{ext}$ = cste lors de la transfo
Transformation monobare	P_{ext} = cste lors de la transfo mais t peut varier
Transformation isobare	$P=P_{ext}$ = cste lors de la transfo
Transformation quasi-statique	Suite continue d'états d'équilibre. on peut définir Pet T dans le système à tout instant
Transformation mécaniquement réversible	Quasi statique+ à tout instant, équilibre mécanique sans frottement ni forces élastiques donc $P=P_{ext}$ (mais P peut varier)
Transformation réversible	Mécanique réversible et $T= T_{ext}$
Transformation adiabatique	Transformation au cours de laquelle le transfert thermique avec l'extérieur est nulle (soit Q= 0)

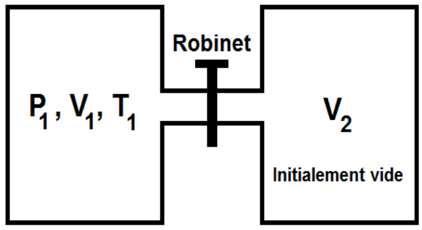
Remarques :

- une transformation est **monotherme** si l'extérieur est un **thermostat**

-Une transformation est **monobare** si l'extérieur est un **Pressiostat :**

-On considère le système ci-contre

- Si ouverture brutale du robinet→ La transformation n'est pas quasi-statique, on ne peut pas définir T et P avant l'équilibre final.
- Si ouverture **lente** (avec un détendeur comme dans les bouteilles de plongée) : transformation quasi-statique, on peut définir P et T dans le système à tout instant



I.2) Travail

a) Def,convention,notation

Le travail est un transfert d'énergie (et pas « de l'énergie ») dont la cause est macroscopique

Rmq voc : on parle d'énergie échangée sous forme de travail et pas de « travail »é changé

Par convention :

- **W >0 si le système reçoit réellement de l'énergie sous forme de travail**
- **W<0 si le système fournit/cède réellement de l'énergie sous forme de travail à l'extérieur ex : moteur**

Remarque **notation** : le travail n'est pas fonction d'état W (ce n'est pas la variation de quelque chose)

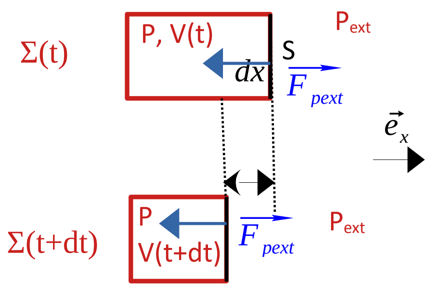
on n'écrit donc jamais ΔW mais W

De même pour un travail élémentaire ou n'écrit pas δW mais dW

b) Travail élémentaire des forces de pression *(Transfo monobare)*

systèmes étudié : volume V en contact avec l'extérieur de pression constante P_{ext} entre t et t+dt le volume varie de dV=dx S =V(t+dt)-V(t) avec dV <0

d x étant algébrique vue l'orientation l'axe $\vec{e}_x$: ici dx<0



-Travail des forces de pression sur S entre t et t+dt

$$\delta W_p = \vec{F}_{pext} \cdot \vec{dl} = -P_{ext} S \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x = -P_{ext} S dx \Leftrightarrow \boldsymbol{\delta W_p = -p_{ext} dV}$$

$\vec{F}_{pext}$ étant la résultante des forces de pression sur la surface de sortie S_s

Rmq : -Si dV <0 (comme ci-dessus) : il y a compression du système ,et $\boldsymbol{\delta W_p > 0}$: le système reçoit réellement du travail de la part des forces pressantes

-Si dV >0: il y détente du système et $\boldsymbol{\delta W_p < 0}$: En réalité c'est le système qui fournit du travail l'extérieur

Rmq : en toute rigueur on peut définir le travail des forces pressantes extérieures avec la formule $\delta W_p = -p_{ext} dV$

Seulement si la pression extérieur **est uniforme** sur la surface qui délimite le système

(par exemple pas possible si le système est en contact avec de l'eau , il faut intégrer

c) Généralisation à une transformation macroscopique

Lors d'un transformation de l'état i vers l'état f, Le travail des forces pressantes extérieures à pour expression :

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \, dV$$

d) Cas particuliers pour l'expression du travail des forces pressantes

TRANSFORMATION	RELATION À APPLIQUER (à retrouver !)
Formule générale	$W=-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV$
Pour une transformation isochore	$W=-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,\cancel{dV}$ 0 car V=cste (transfo isochore) $\boxed{W=0}$
Pour une transformation monobare	On peut sortir P_{ext} de l'intégrale car P_{ext}= **cste** $W=-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV \Leftrightarrow W=-P_{ext}\int_{V_i}^{V_f} dV \Leftrightarrow \boxed{W=-P_{ext}(V_f-V_i)}$
Pour une transformation mécaniquement réversible	$P=P_{ext}$ mais pas constante , elle peut dépendre de V $W=-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV \Leftrightarrow \boxed{W=-\int_{V_i}^{V_f} P(V)\,dV}$
Pour une transformation isobare mécaniquement réversible	$P=P_{ext}$=cste $W=-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV \Leftrightarrow W=-P\int_{V_i}^{V_f} dV \Leftrightarrow \boxed{W=-P(V_f-V_i)}$
Pour une transformation isotherme mec. réversible d'un gaz parfait	$P=P_{ext}$ (mec.rev.) PV=nRT Loi G.P $T=T_{ext}$=cste (isotherme) $W=-\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT\int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V}\,dV$ $W=-nRT[\ln(V)]_{V_i}^{V_f} \Leftrightarrow \boxed{W=nRT\ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)}$ ❤

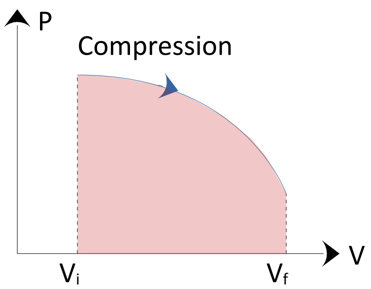
e) Lien avec le diagramme de Clapeyron (P,v) ou de Watt (P,V)

Rappel math : Pour **a** ⩽ **b** deux réels, l'intégrale d'une fonction f continue sur un segment [a ; b] et à valeurs réelles est l' « aire algébrique » entre la courbe de f est l'axe des abscisses :

on compte l'aire positivement sur un intervalle où f ⩾ 0 et négativement sinon.

Application au travail des forces pressantes

On considère une transformation mécaniquement réversible, et on trace la transfo dans le diagramme de Watt



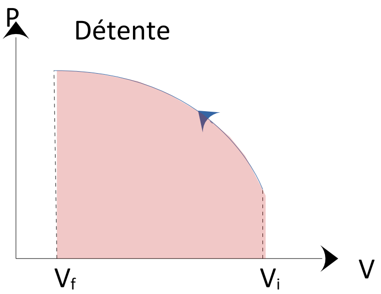
Aire A>0

$A=\int_{V_i}^{V_f} P(V)\,dV$

Aire sous la courbe P(V)

le système passe d'un volume V_i à V_f

Avec $V_i < V_f$



Aire A>0

$A=\int_{V_f}^{V_i} P(V)\,dV$

Il faut inverser les bornes car $V_f < V_i$

le système passe d'un volume V_i à V_f

Avec $V_f < V_i$

Par définition du travail des forces pressantes

$W=-\int_{V_i}^{V_f} P(V)\,dV \Leftrightarrow W=-A$

W<0 : le système cède de l'énergie sous forme de travail à l'extérieur lors d'une compression

Par définition du travail des forces pressantes

$W=-\int_{V_i}^{V_f} P(V)\,dV=-\left(-\int_{V_f}^{V_i} P(V)\,dV\right) \Leftrightarrow W=A$

W>0 : le système cède de l'énergie sous forme de travail à l'extérieur

à retenir : Lors d'une transformation mécaniquement réversible, **La valeur absolue du travail des forces pressantes** $|W|$ **est égale à l'aire sous la courbe représentant la transformation dans un diagramme de Watt**

- W=-A <0 si la transformation est une compression
- W= +A >0 si la transformation est une détente

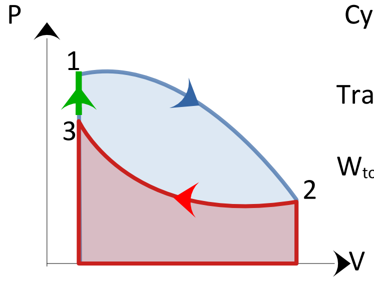
Rmq : Dans le diagramme de Clapeyron (P,v) on a $A_{clapeyron} = \pm\int_{v_i}^{v_f} P(v)\,dv = \int_{v_i}^{v_f} P(V)\frac{dV}{m} \Leftrightarrow |W| = A_{clapeyron} \times m$

Masse du système

cas d'un cycle dans le diagramme de Watt

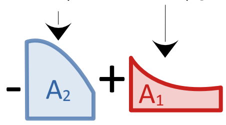
Def : un cycle thermodynamique est une succession de transformation, à la fin desquelles le système revient dans son état initial

Cycle = 1→ 2 + 2→ 3 + 3→ 1



Travail total échangé pendant le cycle

$W_{tot} = W_{1\to 2} + W_{2\to 3} + W_{3\to 1}$

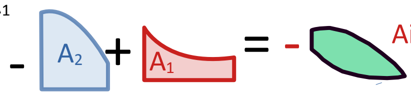


0 car transformation isochore

Compte tenu du sens $W_{tot} = -A_2 + A_1$

2→3 est une détente donc $W_{1\to 2}<0$

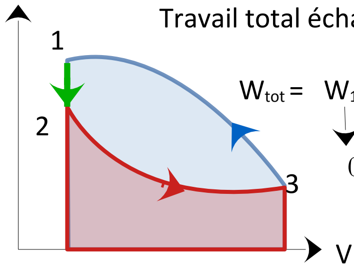
W_{tot} =



Aire à l'intérieur du cycle

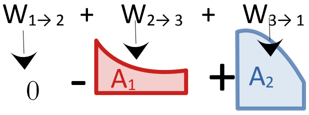
Cycle = 1→ 2 + 2→ 3 + 3→ 1

Travail total échangé pendant le cycle



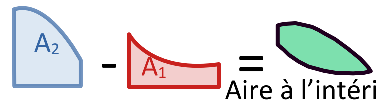
$W_{tot} = W_{1\to 2} + W_{2\to 3} + W_{3\to 1}$

0



Compte tenu du sens $W_{tot} = A_2 - A_1$

W_{tot} =



Aire à l'intérieur du cycle

W_{tot} **<0** si le cycle est parcouru dans le **sens horaire**
Le système fourni réellement du travail à l'extérieur sur un cycle:
on parle **de cycle moteur**

W_{tot} **>0** si le cycle est parcouru dans **le sens trigo :**
Le système reçoit réellement du travail à l'extérieur sur un cycle :
on parle de **cycle récepteur**

I.3) Transfert thermique

a) Définition

Le transfert thermique noté Q correspond à une énergie transférée sous forme de chaleur au système étudié
- La cause de ce transfert est microscopique (par exemple agitation thermique et chocs entre molécules)

b) 3 types de transferts thermiques

Conduction thermique	Convection thermique	Rayonnement
-Nécessite un milieu matériel -Pas de déplacement macroscopique -énergie transférée par des chocs microscopiques	-Nécessite un milieu matériel déplacement macroscopique d'un fluide qui transporte l'énergie d'un système à l'autre	-Pas besoin d'un milieu matériel -le champ électromagnétique d'un système à l'autre

c) algébrisation du transfert

De la même façon que pour le travail :

- **Q >0 si le système reçoit réellement de l'énergie sous forme de transfert thermique.**
- **Q<0 si le système fournit/cède réellement de l'énergie sous forme de transfert thermique à l'extérieur**

d) Transformation adiabatique

Def : c'est une transformation au cours de laquelle aucune énergie n'est échangée sous forme de chaleur :

on a alors Q=0 lors de la transformation adiabatique

Propriétés d'une transformation adiabatique :

- **elle est souvent très rapide c'est à dire :**

  La durée de la transformation est très courte devant la durée caractéristiques des échanges thermiques (cette durée des échanges sera étudiée l'année prochaine)
- **elle peut être lente si le système est entouré de parois athermanes (ou calorifugée)**

comme pour un calorimètre

e) Différence entre chaleur et température

Attention ***chaleur ≠ température***

- la température (thermodynamique) est une mesure de l'agitation microscopique des constituants de la matière
- la chaleur Q est une mesure de l'énergie d'origine microscopique transférée à un système

Rmq (voc) : Dans le langage courant on associe la chaleur à une augmentation de température mais c'est une erreur ! (« mais quelle chaleu » « Attention à la vague de chaleur qui va frapper la France », « la chaleur augmente dans la voiture quand elle est au soleil » « l'eau à 15°C est plus froide que l'air à 20°C »)
de plus le mot « chaud »à la même origine étymologique que le mot « chaleur »

Attention *chaleur ≠ chaud*

La sensation de froid ou de chaud est liée au signe de Q,donc au sens des échanges d'énergie sous forme de chaleur entre le système et l'extérieur

On considère le système { personne }, on note Q est le transfert thermique algébriquement reçue par la personne :

- **Si la personne a froid : alors Q<0 (l'énergie sous forme de chaleur va vers l'extérieur}**
- **si la personne a chaud : alors Q>0 (l'énergie sous forme de chaleur va vers la personne}**

Pour une différence de température $T-T_{ext}$ donnée , on a plus froid dans l'eau que dans l'air car $Q_{eau} > Q_{air}$

la sensation est d'autant plus forte que $|Q|$ ***est importante***

II Premier principe de la thermodynamique

II.1) Énoncé

Pour tout système thermodynamique Σ, on peut définir une fonction d'état U extensive appelée énergie interne, telle que pour un système fermé subissant une transformation de l'état d'équilibre $_i$ vers l'état d'équilibre f :

$U_f - U_i$
Variation d'énergie interne

$$\Delta U_{i\to f} + \Delta E_{m,macro} = W_{i\to f}(\vec{F}_{nc,ext}) + Q_{i\to f}$$

Variation énergie mécanique macro

Travail des forces non conservatives extérieures

Transfert thermique échangé lors de la transfo

Ressemble au TEM avec Q et ΔU en plus

Rmq 1 (notation) : On peut aussi écrire le premier principe de la thermodynamique sous la forme

$$\Delta U_{i\to f} + \Delta E_{c,macro} = W_{i\to f}(\vec{F}_{ext}) + Q_{i\to f}$$

Variation énergie cinétique macro

Travail de toutes Les forces extérieures

Rmq 2

Très souvent dans les transformations étudiées :

- **le système est au repos macroscopique** $\rightarrow \Delta E_{c,macro} = 0$
- **Les seules forces extérieures qui travaillent sont les forces pressantes** $\rightarrow$ $W_{i\to f}(\vec{F}_{ext}) = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV$

Le premier principe s'écrit alors :

$$\boxed{\Delta U = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV + Q_{i\to f}}$$

Rmq : les forces pressantes sont non conservatives, (la pompe fait chauffer même si retour dans l'état initial)

II.2) Conséquences du premier principe

- U est une fonction d'état (Elle ne dépend que de P,T V,n)

$\Delta U_{i\to f} = U_f - U_i$; Peut importe les transformions qui ont lieu entre l'état i et l'état f , la variation d'énergie interne ne dépend que de l'état de départ et de l'état d'arrivée

- si on a $1 \xrightarrow{\Delta U_{1\to 2}} 2 \xrightarrow{\Delta U_{2\to 3}} 3$:

$$\boxed{\Delta U_{1\to 3} = \Delta U_{1\to 2} + \Delta U_{2\to 3} = U_3 - U_1 \quad \text{(peu importe l'état 2)}}$$

- Si on a un cycle : 1 → 2 ↙ 3 ↖ 1

$\Delta U_{1\to 1} = \Delta U_{1\to 2} + \Delta U_{2\to 3} + \Delta U_{3\to 1} = U_1 - U_1 = 0$

$$\boxed{\Delta U = 0 \quad \text{pour un cycle}}$$

Mais pas sur chaque transformation du cycle !

Rmq très importante :

même si ΔU ne dépend pas de la transformation Q et W eux dépendent de la transformation !

II.3) Application au calcul de Q

TRANSFORMATION	RELATION À APPLIQUER
Cas général	$Q_{i\to f} = \Delta U + \Delta E_{c,macro} - W_{i\to f}(\vec{F}_{ext})$
Transformation adiabatique	$Q_{i\to f} = 0$
Transformation isochore + repos macro+seul fdp travaillent	$Q_{i\to f} = \Delta U + \overbrace{\Delta E_{c,macro}}^{0 \text{ repos macro}} - \overbrace{W_{i\to f}(\vec{F}_p)}^{\text{Transfo isochore}} \Leftrightarrow \quad Q_{i\to f} = \Delta U$
Transformation à pression constante **(isobare mec. réversible ou monobare avec, à l'EI et l'EF, $p_{int}=p_{ext}$) + repos macro**	$Q_{i\to f} = \Delta U - W_{i\to f}(\vec{F}_p)$ avec $W_{i\to f}(\vec{F}_p) = -p_{int}\Delta V$ $Q_{i\to f} = \Delta U + p_{int}\Delta V$

cas classique : Transfo isochore +repos macro + seul fdp 'un solide de capacité thermique C

1^{er} pp (+repos macro + seulement fdp) $\Delta U = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV + Q_{i\to f}$ **pour un solide :** $\Delta U = C\Delta T$

Transfo isochore : $W_p = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\,dV = 0$

Finalement : $C\Delta T = Q_{i\to f} \Leftrightarrow (T_f - T_i)C = Q_{i\to f}$

III Enthalpie d'un système thermodynamique

III.1) Intérêt ,Définition ,Expressions

a) Intérêt : réécriture du premier principe

Historiquement , les physiciens ont voulu exprimer le transfert thermique lors des transformations des gaz (donc avec V variable) **comme la variation d'une fonction H**

Le premier principe s'écrit simplement pour des transformations isobare, mécaniquement réversible avec un système macroscopiquement au repos :

$$\boxed{Q_{i\rightarrow f}=\Delta H_{i\rightarrow f}} \qquad \Delta H_{i\rightarrow f}=H_f-H_i$$

Rmq : cette définition reste valide pour une transformation monobare avec, à l'EI et l'EF, $p_{int}=p_{ex}$

b) expression de H en fonction de U

dans cette situation $Q_{i\rightarrow f}=\Delta U+P\Delta V=U_f+PV_f-(U_i+PV_i)$ voir II.3 (p_{int} est noté p ici)

par identification avec $Q_{i\rightarrow f}=\Delta H_{i\rightarrow f}=H_f-H_i$ on en déduit $\boxed{H=U+PV}$

H est un fonction d'état exprimée en Joule telle que si le système subit une transformation à P constante , que Σ est au repos et que seulement les forces pressantes peuvent travailler alors $Q_{i\rightarrow f}=\Delta H_{i\rightarrow f}=H_f-H_i$

c) Enthalpie de changement d'état

On appelle **enthalpie molaire de changement d'état** $\Delta_{(\text{état 1}\rightarrow \text{état 2})}H_m$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état 1 vers l'état 2. **Elle s'exprime en J.mol^{-1}**

On appelle enthalpie **massique** de changement d'état $\Delta_{(\text{état 1}\rightarrow \text{état 2})}h$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état 1 vers l'état 2. **Elle s'exprime en J.kg^{-1}**

à P_{atm} et à 100°C : pour l'eau $\Delta_{(\text{liquide}\rightarrow \text{vapeur})}h=2257\ kJ\cdot kg^{-1}$ **(on note aussi cette grandeur ℓ_{vap})**

Il faut donc fournir 2257 kJ à un kilogramme d'eau (initialement à 100°C) pour le faire passer intégralement à l'état de vapeur si cette eau est macroscopiquement au repos et que la pression qu'elle subit est constante

d) Deuxième loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la **Deuxime loi de Joule** :
Leur enthalpie molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire : **$H_m = H_m(T)$.**

avec $H_m(T)=\dfrac{H(T)}{n}$ Énergie interne / Quantité de matière du système

Preuve : 1ère Loi de Joule $U_m = U_m(T)$ or $H = U + PV = U + nRT$ donc $\boxed{H_m = U_m + RT}$: bien fonction que de T

III .3) Capacité thermique à pression constante

a) Définition

On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système *fermé* Σ la grandeur
C_p telle que la variation dH d'enthalpie de Σ lorsque la température varie de dT, *la pression restant constante,* est :

$$dH = C_p\, dT$$ (variation infinitésimale) Autre définition $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

C_p se mesure en joules par kelvin : $J \cdot K^{-1}$ à priori H dépend de T,P,V et C_p peut dépendre de T

Rmq : Si la température passe de T_i à T_f (et le volume reste constant) $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T)\, dT$

b) Propriétés

La capacité thermique a pression constante est une grandeur **extensive** et **additive**.
Pour un échantillon de corps pur, dont la ≪ taille ≫ est donnée (dans un énoncé) par la quantité de matière n elle se calcule par :

$$C_p = nC_{pm}$$

ou C_{Vm} est la **capacité thermique molaire à pression constante** qui s'exprime en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Si la ≪ taille ≫ est donnée(dans un énoncé) par la masse m, on la calcule par :

$$C_p = m\, c_p$$

ou c_V est la **capacité thermique massique à pression constante** qui s'exprime en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$.
En notant M la masse molaire du corps pur, on a $m = nM$, donc :

$$C_{pm} = Mc_p$$

c) Relation de Mayer

Rappel $dU = C_V\, dT = C_V\, dT$

Avec $C_V = 3/2\ nR$ pour un GP monoatomique
$C_V = 5/2\ nR$ pour un GP diatomique (N_2, O_2 etc..)

Or pour un gaz parfait $H_m = U_m + RT$ donc $H = U + nRT$

Relation de Meyer

en dérivant par rapport à T à P fixé : $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial}{\partial T}(nRT)\right)_P \Leftrightarrow C_P = C_V + nR$ soit $\boxed{C_P - C_V = nR}$

On écrit aussi avec les capacité thermiques molaires en divisant par n : : $\boxed{C_{Pm} - C_{Vm} = R}$

d) Expression de C_p et C_{pm} pour un G.P

Pour un GP monoatomique $C_p = 3/2\ nR + n\ R = 5/2\ nR$ donc $C_{pm} = 5/2\ R$
Pour un GP diatomique $C_p = 5/2\ nR + n\ R = 7/2\ nR$ donc $C_{pm} = 7/2\ R$

Rmq importante :

Souvent on exprime C_{pm} et C_{vm} en fonction du coefficient de compressibilité adiabatique $\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}$

Pour un Gaz parfait monoatomique :

$C_{vm} = 3/2$ R et avec la relation de Mayer : $C_{pm} = 5/2\ R$ donc $\gamma_{G.Pmono.at.} = \frac{5}{3}$

Pour un G.P diatomique :

C_{vm} = 5/2 R et avec la relation de Mayer : $C_{pm} = 7/2\ R$ donc $\gamma_{G.Pdi.at.} = \frac{7}{5}$

De manière générale pour un G.P

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} \quad \text{donc} \quad C_{Pm} - C_{Pm}\left(\frac{C_{Vm}}{C_{Pm}}\right) = R \Leftrightarrow C_{Pm} - C_{Pm}\left(\frac{1}{\gamma}\right) = R \Leftrightarrow C_{Pm}\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R$$

Finalement $\boxed{C_{pm} = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} R}$

À savoir retrouver

Et comme $C_{Pm} - C_{Vm} = R$ on a $C_{Vm} = C_{Pm} - R = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} - 1\right) R \Leftrightarrow \boxed{C_{Vm} = \frac{1}{\gamma - 1} R}$

e) Extension pour des systèmes qui ne sont pas des gaz (phase condensée indilatable et indéformable)

On a aussi $H_m = H_m(T)$

Exemple : **liquides et solides**

On considère souvent que C est indépendant de T pour les domaines de température étudiés donc

Pour liquides et solides : $\boxed{\Delta U = \Delta H = C \Delta T = n C_m \Delta T = m c \Delta T}$

J/K J/K/mol J/K/kg

Avec $C_p \approx C_v$

Odg

c_{beton} = 880 J/K/kg et $c_{eau\ liquide} = c_{p\ eau\ liquide} = c_{v\ eau\ liquide}$ = **4,15 kJ/K/kg**

Pour un gaz (parfait ou non) on n'a pas ΔU= ΔH