

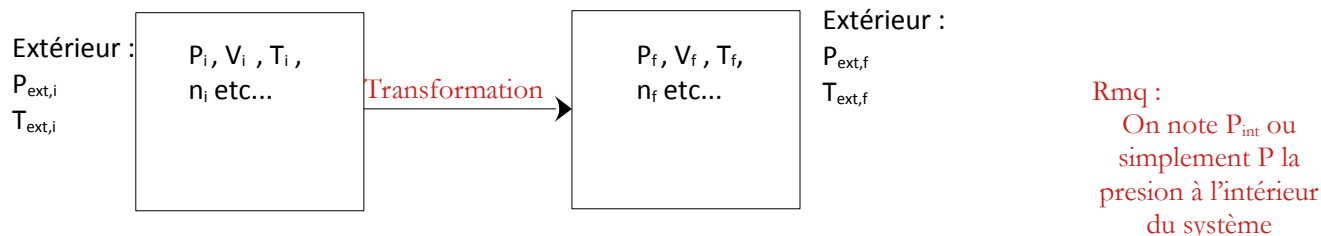
CHAP. 21 : Premier principe de la thermodynamique

I Énergie échangée au cours d'une transformation

I.1) Transformations thermodynamiques

a) Définition

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



b) exemples

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

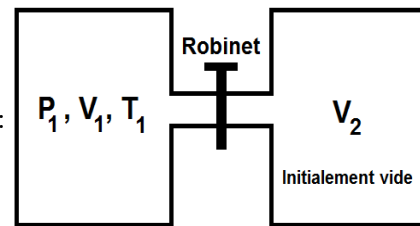
VOCABULAIRE	DÉFINITION
Transformation isochore	$V = \text{cste}$ lors de la transformation
Transformation monotherme	$T_{\text{ext}} = \text{cste}$ lors de la transformation mais T peut varier
Transformation isotherme	$T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$ lors de la transfo
Transformation monobare	$P_{\text{ext}}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

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)

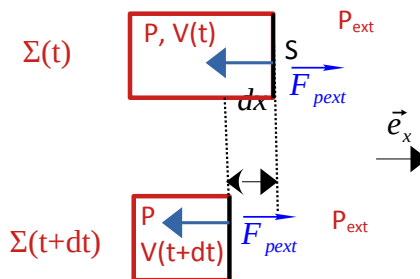
on n'écrit donc jamais ΔW mais W ❤️
De même pour un travail élémentaire on n'écrit pas δW mais dW

b) Travail élémentaire des forces de pression

(Transfo monobare)

système 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

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

\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 $\delta W_p > 0$: le système reçoit réellement du travail de la part des forces pressantes

-Si $dV > 0$: il y **détente** du système et $\delta W_p < 0$: 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

Rmq 2 : parfois le poids du piston est inclu dans la pression extérieure $P_{ext} = P_{atm} + m \frac{g}{S}$

c) Généralisation à une transformation macroscopique

Lors d'une transformation de l'état i vers l'état f, Le travail des forces pressantes extérieures a 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	$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$ <p>0 car V=cste (transfo isochore)</p> <div style="border: 1px solid red; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">W=0</div>
Pour une transformation monobare	<p>On peut sortir P_{ext} de l'intégrale car $P_{ext} = cste$</p> $W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \Leftrightarrow W = - P_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV \Leftrightarrow W = - P_{ext} (V_f - V_i)$
Pour une transformation mécaniquement réversible	<p>$P = P_{ext}$ mais pas constante, elle peut dépendre de V</p> $W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \Leftrightarrow W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$
Pour une transformation isobare mécaniquement réversible	<p>$P = P_{ext} = cste$</p> $W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \Leftrightarrow W = - P \int_{V_i}^{V_f} dV \Leftrightarrow W = - P (V_f - V_i)$
Pour une transformation isotherme mec. réversible d'un gaz parfait	<p>$P = P_{ext}$ (mec.rev.) $PV = nRT$ Loi G.P $T = T_{ext} = cste$ (isotherme)</p> $W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \stackrel{P=P_{ext}}{=} - \int_{V_i}^{V_f} P dV \stackrel{PV=nRT}{=} - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \stackrel{T=T_{ext}}{=} - nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$ $W = - nRT [\ln(V)]_{V_i}^{V_f} \Leftrightarrow W = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$

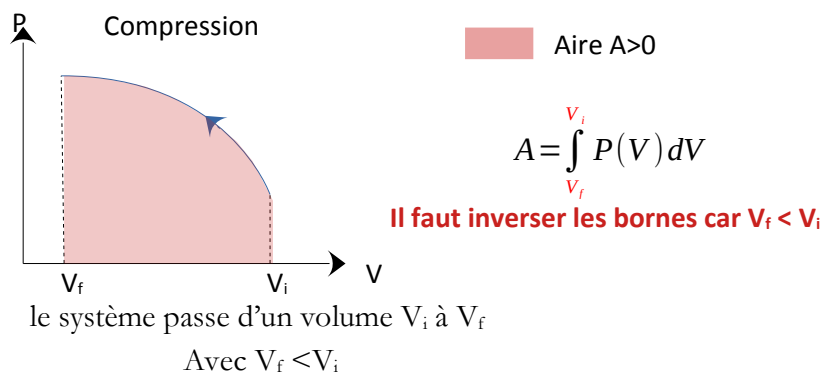
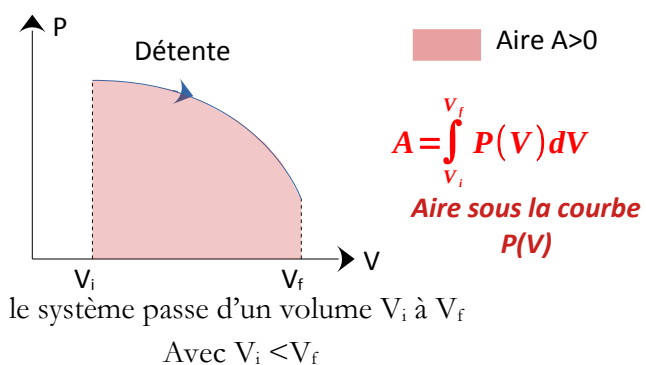
e) Lien avec le diagramme de Clapeyron (P,v) ou de Watt (P,V)

Rappel math : Pour $a \leq b$ 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 et l'axe des abscisses :

on compte l'aire positivement sur un intervalle où $f \geq 0$ 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



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 détente

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 **reçoit de l'énergie** sous forme de travail de la part de l'extérieur lors d'une compression

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

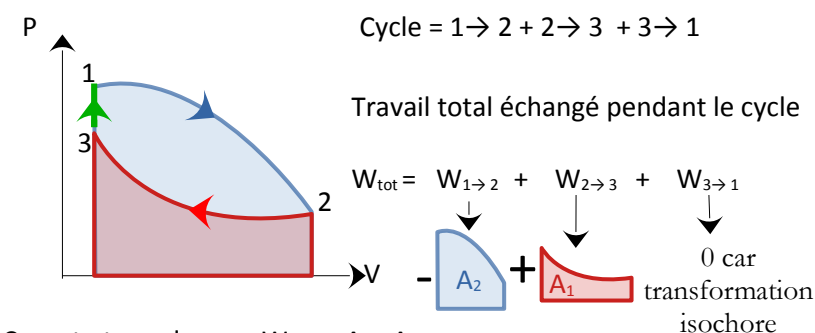
Rmq : Dans le diagramme de Clapeyron (P,v) on a

$$A_{clapeyron} = \pm \int_{v_i}^{v_f} P(v) dv = \int_{v_i}^{v_f} P(V) \frac{dV}{m} \Leftrightarrow |W| = A_{clapeyron} \times m$$

↓
Masse du système

cas d'un cycle dans le diagramme de Watt

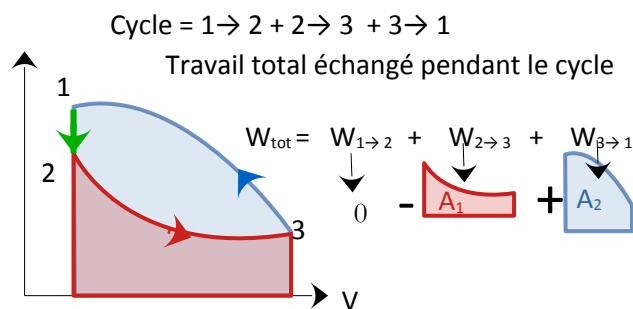
Def : un cycle thermodynamique est une succession de transformation, à la fin desquelles le système revient dans son état initial



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

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

$W_{tot} = -A_2 + A_1 = -$ Aire à l'intérieur du cycle



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

$W_{tot} = A_2 - A_1 =$ Aire à l'intérieur du cycle

$W_{tot} < 0$ si le cycle est parcouru dans le **sens horaire**

Le système fournit 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 avec l'extérieur 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 chaleur » « 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 :

$$\begin{array}{c}
 U_f - U_i \\
 \text{Variation d'énergie interne} \longrightarrow \Delta U_{i \rightarrow f} + \Delta E_{m, macro} = W_{i \rightarrow f} (\vec{F}_{nc, ext}) + Q_{i \rightarrow f} \longleftarrow \text{Transfert thermique échangé lors de la transfo} \\
 \begin{array}{ccc}
 \uparrow & \uparrow & \\
 \text{Variation énergie mécanique macro} & \text{Travail des forces non conservatives extérieures} &
 \end{array}
 \end{array}$$



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

$$\begin{array}{c}
 \Delta U_{i \rightarrow f} + \Delta E_{c, macro} = W_{i \rightarrow f} (\vec{F}_{ext}) + Q_{i \rightarrow f} \\
 \begin{array}{cc}
 \text{Variation énergie cinétique macro} & \text{Travail de toutes Les forces extérieures}
 \end{array}
 \end{array}$$



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 $\rightarrow W_{i \rightarrow f}(\vec{F}_{ext}) = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$

Le premier principe s'écrit alors :

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

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

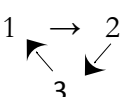
II.2) Conséquences du premier principe

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

$\Delta U_{i \rightarrow f} = U_f - U_i$; 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 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$: $\Delta U_{1 \rightarrow 2} \Delta U_{2 \rightarrow 3}$

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

- Si on a un cycle : 

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

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

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

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

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

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

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

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 :

$$Q_{i \rightarrow f} = \Delta H_{i \rightarrow f}$$



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

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

Elle n'est valable que si **seulement les forces pressantes travaillent**

b) expression de H en fonction de U

dans cette situation $Q_{i \rightarrow f} = \Delta U + P \Delta V = U_f + P V_f - (U_i + P V_i)$ 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

$$H = U + PV$$



c) Enthalpie de changement d'état

On appelle **enthalpie molaire de changement d'état** $\Delta_{(\text{état1} \rightarrow \text{état2})} H_m$ 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 $\Delta_{(\text{état1} \rightarrow \text{état2})} h$ 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 $\Delta_{(\text{liquide} \rightarrow \text{vapeur})} h = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (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 **Deuxième loi de Joule** :

Leur enthalpie molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire : $H_m = H_m(T)$.

$$\text{avec } H_m(T) = \frac{H(T)}{n} \quad \begin{array}{l} \text{Énergie interne} \\ \text{Quantité de matière du système} \end{array}$$

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

G.P



III .2) 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 :

$$dH = C_p dT \quad \text{(variation infinitésimale)} \quad \text{Autre définition} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

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 à 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 :

$$C_p = n C_{pm}$$

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 :

$$C_{pm} = M c_p$$

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 Mayer

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

$$C_p - C_v = nR$$

On écrit aussi avec les capacités thermiques molaires en divisant par n :

$$C_{pm} - C_{vm} = R$$

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

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

Pour un GP diatomique $C_p = 5/2 nR + nR = 7/2 nR$ 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 $\gamma_{G.P.mono.at.} = \frac{5}{3}$


Pour un G.P diatomique :

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

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 $C_{Pm} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R$  À savoir retrouver

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

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 :

$$\Delta U = \Delta H = C \Delta T = n C_m \Delta T = m c \Delta T$$

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



Avec $C_p \approx C_v$

Odg

$$c_{\text{beton}} = 880 \text{ J/K/kg} \quad \text{et} \quad c_{\text{eau liquide}} = c_p \text{ eau liquide} = c_v \text{ eau liquide} = 4,15 \text{ kJ/K/kg}$$

Pour un gaz (parfait ou non) on n'a pas $\Delta U = \Delta H$