

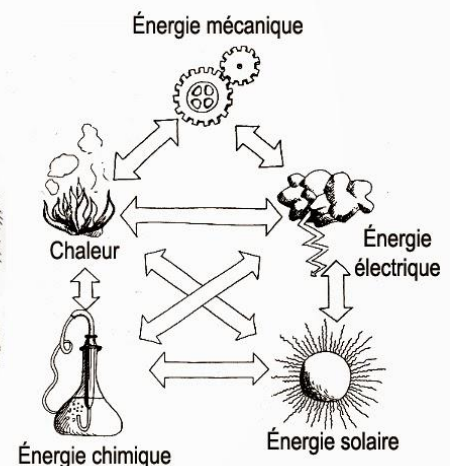
I Transformations d'un système :	2
1.) Définition.....	2
2.) Classification des transformations	2
II De la mécanique à la thermodynamique	3
1.) Non conservation de l'énergie mécanique	3
2.) Les différents échanges d'énergie.....	3
III Le premier principe.....	4
1.) Enoncé	4
2.) Exemple	5
IV Travail des forces de pression.....	5
1.) Transformation lente.....	5
2.) Transformation quelconque	6
3.) Représentation graphique du travail des forces de pression.	7
V Chaleur échangée (ou transfert thermique) Q	8
1.) Modes de transfert thermique	8
2.) Différents types de transformation	8
VI L'enthalpie	8
1.) Définition.....	8
2.) Capacité thermique (ou calorifique) à pression constante	10
VII La calorimétrie expérimentale	11
1.) Principe.....	11
2.) Méthode des mélanges.....	11
3.) Méthode électrique	12
VIII Applications aux différentes transformations.....	13
1.) Cas particuliers	13
2.) Transformations quasistatiques mécaniquement réversibles d'un gaz parfait.....	13
3.) Enthalpie de changement d'état	15
4.) Détente de Joule Gay-Lussac.....	16

Le premier principe de la thermodynamique fut énoncé pour la première fois en 1841 par le médecin allemand Julius von Mayer et stipule que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite mais seulement transformée.

Physicien et médecin allemand, Julius Robert von Mayer s'embarque comme médecin sur le trois-mâts hollandais Java. En Indonésie, il remarque que le sang de ses malades est plus clair qu'en Europe ; il explique cette différence de couleur par la présence, dans le sang veineux des matelots vivant sous le climat des tropiques, d'un excès d'oxygène dû à un abaissement de la combustion des aliments qui fournissent la chaleur au corps humain. Ce phénomène semblait confirmer la théorie selon laquelle la chaleur du corps résulte de l'énergie chimique des aliments. Mayer pense même que l'énergie mécanique des muscles a la même origine : énergie mécanique, énergie chimique et chaleur seraient équivalents et mutuellement convertibles. Revenu en Allemagne, il se fixe comme médecin dans sa ville natale, Heilbronn, et poursuit ses recherches. Il montre qu'il existe une équivalence entre la chaleur et le travail mécanique, et calcule la quantité de chaleur qui équivaut à une quantité donnée d'énergie mécanique ; cette thèse exposée en 1842 dans un premier article est confirmée trois ans plus tard dans un mémoire qui contient la description de la « relation de Mayer ».



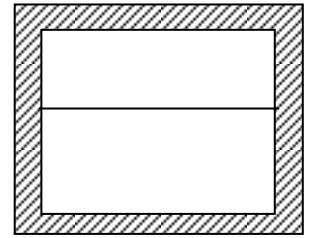
Julius Robert von Mayer
(1814-1878)



Exemple : Calorimètre rempli d'eau, chauffée par une résistance chauffante, alimentée par une pile.

Calorimètre : Système calorifugé (= isolé thermiquement).

Système {calorimètre+eau}



Système {calorimètre+eau+résistance chauffante}

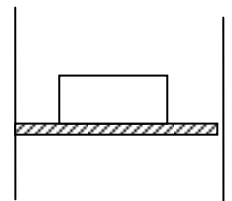
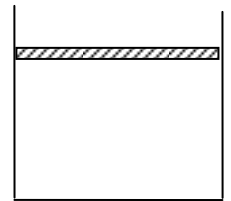
Système {calorimètre+eau+résistance chauffante+pile}

I Transformations d'un système :

1.) Définition

Une transformation produit la variation d'au moins une des variables d'état. Le système évolue d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. Au cours de cette évolution, il peut se produire des échanges de matière ou d'énergie avec l'extérieur.

Exemple : Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}



2.) Classification des transformations

<u>Transformation isochore</u> :	Transformation qui se fait à volume du système stationnaire : $V = \text{Cste}$
<u>Transformation isotherme</u> :	Transformation à température du système uniforme et stationnaire : $T = \text{Cste}$
<u>Transformation isobare</u> :	Transformation à pression du système uniforme et stationnaire : $P = \text{Cste}$.
<u>Transformation monotherme</u> :	La température extérieure est uniforme et stationnaire au cours de la transformation : $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$
<u>Transformation monobare</u> :	La pression extérieure exercée sur le système est uniforme et stationnaire au cours de la transformation : $P_{\text{ext}} = \text{Cste}$
<u>Transformation quasistatique</u> :	Transformation très lente. Chaque état intermédiaire est un état d'équilibre interne, le système n'étant pas en équilibre avec l'extérieur. Les variables d'état restent continues au cours de la transformation.
<u>Transformation mécaniquement réversible</u> :	Il y a équilibre mécanique à tout instant : $P_{\text{ext}} = P$.

Transformation cyclique : L'état final est identique à l'état initial : $E.I. = E.F.$

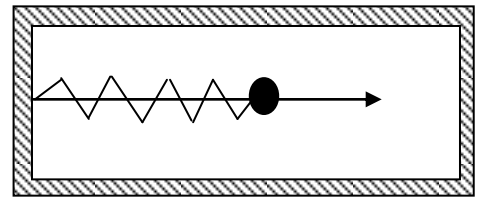
II De la mécanique à la thermodynamique

1.) Non conservation de l'énergie mécanique

Définition : Energie mécanique : Energie cinétique des constituants du système + Energie potentielle des forces conservatives intérieures et extérieures.

Exemple :

Système : {pendule}



2.) Les différents échanges d'énergie

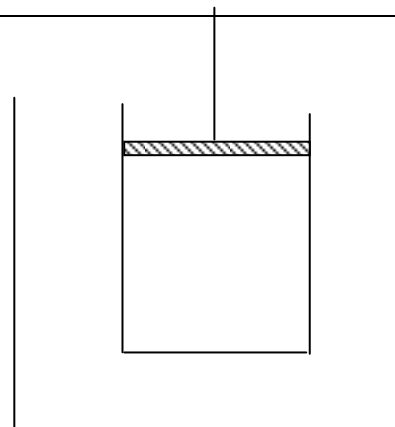
a) Définition

Travail (noté W , en Joule): Travail des forces macroscopiques s'exerçant sur la surface délimitant le système, lorsque leur point d'application se déplace.

Transfert thermique ou chaleur (notée Q , en Joule) : énergie échangée qui n'est pas sous forme de travail. Liée aux interactions microscopiques qui modifient l'agitation thermique des molécules.

b) Exemple

Système : $\{n \text{ moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}\}$



III Le premier principe

1.) Enoncé

1. L'énergie totale $E = U + E_{\text{macro}} + E_{\text{forces ext}}$ se conserve pour un système isolé;
2. Pour tout système fermé évoluant entre deux états quelconques, en échangeant avec l'extérieur un travail W et une quantité de chaleur Q , $\Delta E = W + Q$ où W et Q sont des grandeurs algébriques.
3. Pour un système fermé, d'énergie cinétique macroscopique constante et d'énergie potentielle extérieure constante, ($\Delta E_{\text{macro}} = \Delta E_{\text{forces ext}} = 0$) le premier principe s'écrit $\Delta U = W + Q$ où l'énergie interne $U = E_{\text{micro}} + E_{\text{int}}$ est une fonction d'état extensive et conservative.

- | | |
|---|----------------------------|
| 4. <u>Pour une transformation infinitésimale</u> : | $dE = \delta W + \delta Q$ |
| Si $dE_{\text{macro}} = dE_{\text{forces ext}} = 0$ | $dU = \delta W + \delta Q$ |

2.) Exemple

Un fluide de masse $m = 1 \text{ kg}$, en mouvement de translation, reçoit un travail de 21 J , et fournit une chaleur de 7 cal . Sa vitesse passe de $v_i = 2 \text{ m.s}^{-1}$ à $v_f = 5 \text{ m.s}^{-1}$. Son altitude passe de $z_i = 3 \text{ m}$ à $z_f = 0 \text{ m}$. Déterminer la variation d'énergie interne du fluide.

IV Travail des forces de pression

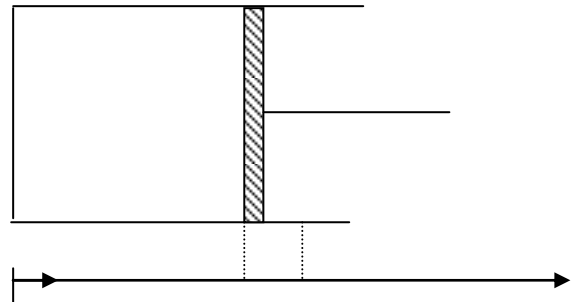
1.) Transformation lente

Système : $\{n \text{ moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}\}$

Transformation quasistatique (et mécaniquement réversible) :

Si la transformation est très lente (et que $P = P_{\text{ext}}$ à tout instant),

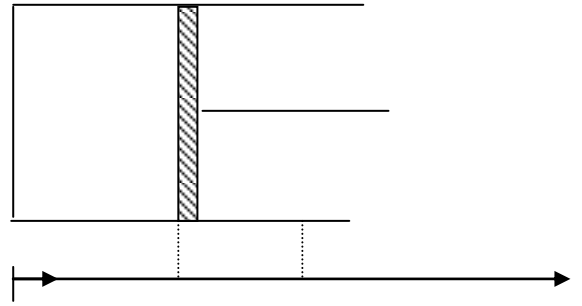
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



2.) Transformation quelconque

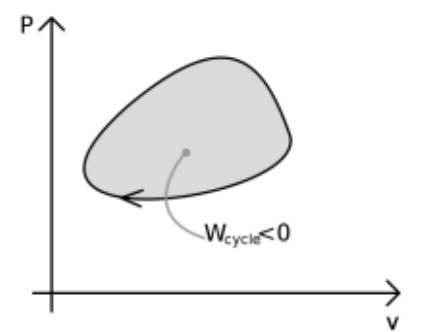
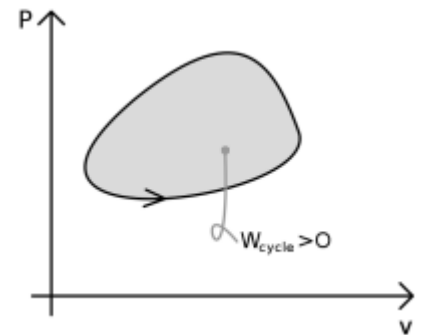
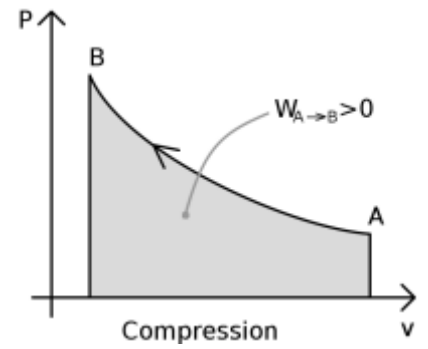
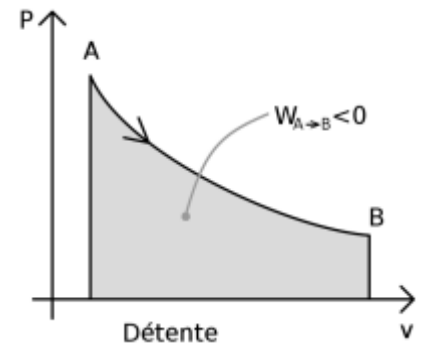
Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}

Pour une transformation quelconque, $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$



3.) Représentation graphique du travail des forces de pression.

Hypothèse : Transformation quasistatique (mécaniquement réversible).



V Chaleur échangée (ou transfert thermique) Q

1.) Modes de transfert thermique

Trois modes de transfert thermique :

- Rayonnement : Un corps chaud émet une onde électromagnétique. Lorsque cette onde arrive sur un corps, il y a agitation microscopique des molécules du corps.
- Conduction : L'agitation des molécules se propage par contact (choc des molécules voisines).
- Convection : Il y a déplacement global des molécules.

2.) Différents types de transformation

Transformation adiabatique : $Q = 0$

Pas d'échange de chaleur avec l'extérieur, si les parois sont calorifugées ou si la transformation est suffisamment rapide.

Thermostat : Système fermé n'échangeant que de la chaleur, sans que sa température varie.

En pratique :

- La transformation sera monotherme si le système n'échange de la chaleur qu'avec un seul thermostat : $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$.
- La transformation sera isotherme si elle est quasistatique, et que le système est en équilibre thermique avec un thermostat : $T = \text{Cste}$.

VI L'enthalpie

1.) Définition

Définition : L'enthalpie d'un système est la fonction d'état $H = U + PV$. Elle est extensive.

L'enthalpie massique est la fonction $h = u + Pv$. L'enthalpie molaire est la fonction $H_m = U_m + PV_m$.

Propriété : Premier principe revisité

Au cours d'une transformation monobare ($P_{\text{ext}} = \text{Cste}$) entre deux états d'équilibre mécanique, la chaleur échangée par le système fermé est égale à la variation d'enthalpie du système : $\Delta H = Q_p$

Pour une transformation isobare (quasistatique) ($P = \text{Cste}$) : $dH = \delta Q_p$ donc $\Delta H = Q_p$

Cas particulier : S'il existe un travail autre que les forces de pression, $dH = \delta Q_p + \delta W_{\text{autre}}$ $\Delta H = Q_p + W_{\text{autre}}$.

Système {n moles de gaz}

Démonstration : Transformation monobare :

Etat initial : Etat final :

2.) Capacité thermique (ou calorifique) à pression constante

a) Définition Pour un fluide quelconque, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Pour un système homogène, on lui associe les grandeurs intensives :

Capacité calorifique molaire à pression constante

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n}$$

Capacité calorifique massique à pression constante

$$c_p = \frac{C_p}{m}$$

b) Gaz parfait

$$H = f(T) \quad C_p = \frac{dH}{dT} \quad dH = C_p dT \quad \text{et} \quad \Delta H = C_p \Delta T \text{ si } C_p \text{ est indépendant de } T$$

$$\text{Relation de Mayer} \quad C_p - C_v = nR \quad \text{Coefficient de Laplace} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$$

Gaz parfait monoatomique $U = \frac{3}{2} nRT$

Gaz parfait diatomique exemple :H₂

Pour $T < T_{\text{rotation}}$ où $T_{\text{rotation}} = 60 \text{ K}$, $U = \frac{3}{2} nRT$ $H = \frac{5}{2} nRT$ $C_v = \frac{3}{2} nR$ $C_p = \frac{5}{2} nR$ $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$

Pour $T_{\text{rotation}} < T < T_{\text{vibration}}$ où $T_{\text{vibration}} = 7000 \text{ K}$, $U = \frac{5}{2} nRT$ $H = \frac{7}{2} nRT$ $C_v = \frac{5}{2} nR$ $C_p = \frac{7}{2} nR$

$$\gamma = \frac{7}{5} \approx 1,40$$

Pour $T > T_{\text{vibration}}$, $U = \frac{7}{2} nRT$ $H = \frac{9}{2} nRT$ $C_v = \frac{7}{2} nR$ $C_p = \frac{9}{2} nR$ $\gamma = \frac{9}{7} \approx 1,29$

c) Phases condensées : Solides et liquides.

VII La calorimétrie expérimentale

1.) Principe

Définition : Ensemble des techniques de mesure des transferts thermiques. Permet d'avoir accès aux capacités thermiques.

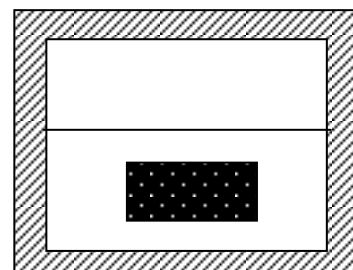
Phases condensées (solides et liquides) :

2.) Méthode des mélanges

But : Déterminer la capacité thermique massique c d'un corps solide de masse m .

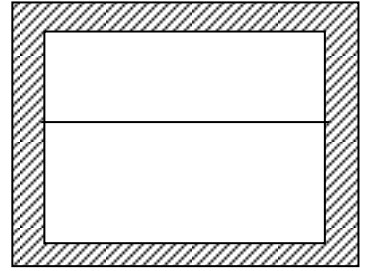
Définition : Valeur en eau du calorimètre μ : masse d'eau qui aurait même capacité thermique que le calorimètre.

Système {calorimètre+eau+solide}



Remarque : Détermination de la valeur en eau du calorimètre

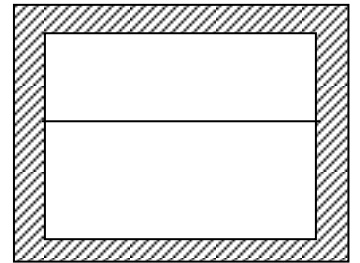
Système {calorimètre+eau}



3.) Méthode électrique

But : Déterminer la capacité thermique massique c d'un liquide de masse m .

Système {calorimètre+liquide}



VIII Applications aux différentes transformations

1.) Cas particuliers

2.) Transformations quasistatiques mécaniquement réversibles d'un gaz parfait

a) Transformation isotherme

b) Transformation adiabatique réversible

3.) Enthalpie de changement d'état

Sous pression constante, le changement d'état d'un corps pur se fait à température constante.

L'échange thermique avec le milieu extérieur ne modifie ni P, ni T, mais permet le passage d'une phase à l'autre pour une certaine quantité de matière.

Définition : Chaleur latente (ou enthalpie massique de changement d'état) à température T

Variation d'enthalpie massique du corps pur lors du changement d'état I→II, sous la pression d'équilibre P(T).

$$\ell_{I,II}(T) = h_{II}(T) - h_I(T) = \Delta h_{I,II}$$

Propriété

L'enthalpie massique de changement d'état représente l'échange de chaleur massique du système avec l'extérieur, lors du changement d'état. $\ell_{I,II}(T) = \Delta h_{I,II} = q_{P I,II}$

Pour un système diphasé : $\Delta H = m(x_{II f} - x_{II i})\Delta h_{I,II}$ ou $\Delta H = n(x_{II f} - x_{II i})\Delta H_{mI,II}$

S→L Enthalpie massique de fusion

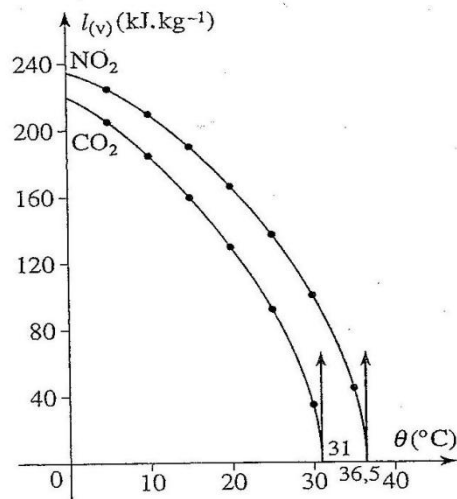
$$\ell_{fus} = \ell_{S \rightarrow L} > 0$$

L→G Enthalpie massique de vaporisation

$$\ell_{vap} = \ell_{L \rightarrow G} > 0$$

S→G Enthalpie massique de sublimation

$$\ell_{sub} = \ell_{S \rightarrow G} > 0$$

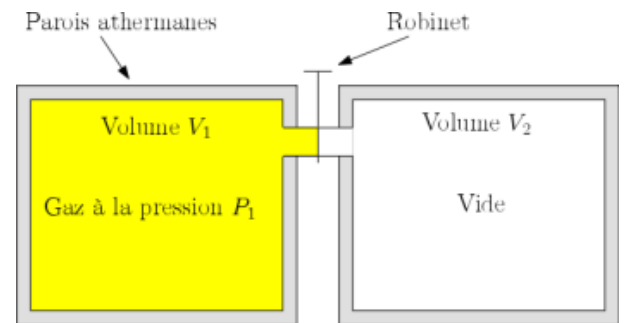


Doc. 6 Évolution de l'enthalpie de vaporisation de CO₂ et de NO₂.

4.) Détente de Joule Gay-Lussac

La détente de Joule Gay-Lussac est isoénergétique : l'énergie interne du gaz reste constante au cours de la transformation.

Un gaz ne subissant pas de variation de température lors de la détente de Joule Gay-Lussac suit la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de sa température



Remarque : Pour un fluide en écoulement, la détente du gaz à travers une paroi poreuse est appelée détente de Joule-Thomson. Elle est utilisée pour la liquéfaction des gaz.

La détente de Joule Thomson est isenthalpique : l'enthalpie du gaz reste constante au cours de la transformation.

Un gaz ne subissant pas de variation de température lors de la détente de Joule Thomson suit la deuxième loi de Joule : son enthalpie ne dépend que de sa température.