

T₃ Premier Principe de la Thermodynamique

PCSI 2023 – 2024

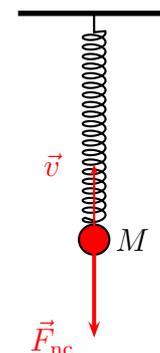
I De la mécanique à la thermodynamique

1. Non conservation de l'énergie mécanique

On a vu en mécanique qu'en présence de forces non conservatives (forces de frottements fluides $\vec{F}_{nc} = -\lambda\vec{v}$ par exemple), l'énergie mécanique $E_m = E_c + E_p$ d'un système ({masse + ressort} par exemple) ne se conserve pas.

$$\Delta E_m = E_m(t + \Delta t) - E_m(t) = W(\vec{F}_{nc})$$

où $W(\vec{F}_{nc})$ est le travail des forces non conservatives agissant sur le système entre t et $t + \Delta t$.



2. Point de vue de la thermodynamique : conversion d'énergie

L'énergie mécanique macroscopique du système ({masse + ressort} par exemple) est convertie en énergie **microscopique** (agitation thermique des particules du système et de l'air au contact).

Remarque : si on englobe l'air dans le système, il y a conservation de l'énergie totale, on a échange d'énergie entre deux parties de ce nouveau système.

II Transformations d'un système

Définition : une transformation amène un système thermodynamique **d'un état d'équilibre thermodynamique (i) à un autre (f)**. **Au moins une des variables d'état varie.**

1. Transformation quasi-statique

Définition : lors d'une transformation quasi-statique, le système passe d'un état d'équilibre initial i à un état d'équilibre final f par une succession d'états d'équilibre intermédiaires **infiniment proches les uns des autres.**

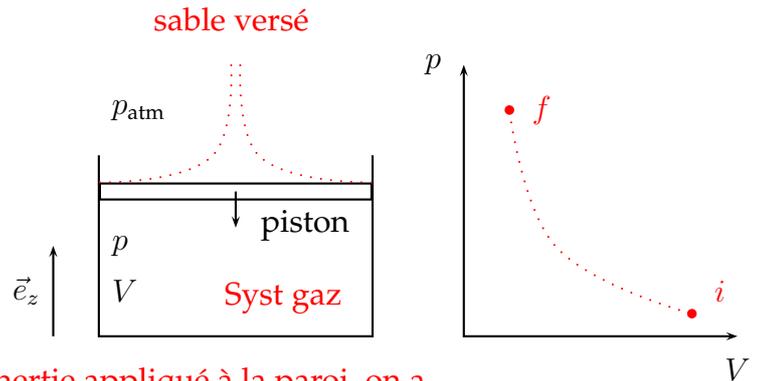
Les paramètres d'état étant définis à chaque instant, on peut tracer l'évolution de p en fonction de V (diagramme de Watt) par exemple.

Exemple : un gaz est contenu dans un récipient dont une paroi, de masse négligeable, est mobile sans frottement.

On verse du sable, grain par grain, sur ce piston de surface S .

Entre deux grains, la paroi est à l'équilibre sous l'action

- de la force de pression du gaz $+pS.\vec{e}_z$,
- celle due à l'atmosphère $-p_{atm}S.\vec{e}_z$ et
- au poids du sable $-mg.\vec{e}_z$.



Par projection sur \vec{e}_z du théorème du centre d'inertie appliqué à la paroi, on a

$$0 = -mg + pS - p_{atm}S \Rightarrow p = p_{atm} + \frac{mg}{S}$$

La surpression $\frac{mg}{S}$ où m est la masse de sable versé va donc augmenter lentement au cours du temps et le gaz va subir une compression quasistatique.

Remarque : en pratique, pour que la pression intérieur soit à chaque instant à l'équilibre il faut que la vitesse du piston soit très inférieure à la célérité des ondes de pression (i.e du son, de l'ordre de 340 m.s⁻¹).

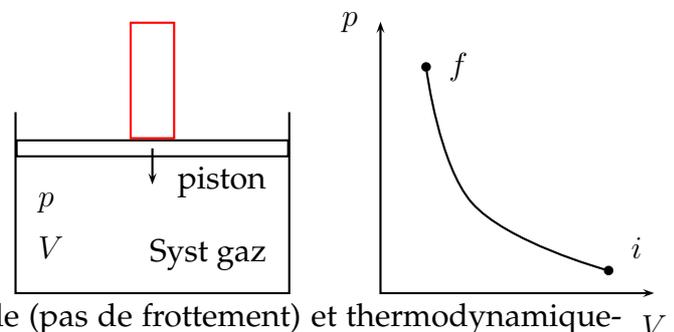
2. Transformation réversible

Définition : une transformation réversible peut être "inversée" c'est-à-dire que le système et le milieu extérieur peuvent revenir de l'état f à l'état i en repassant par **les mêmes états d'équilibre intermédiaires**.

On peut inverser le sens du temps "repasser le film à l'envers" : la loi qui correspond à la transformation reste inchangée si on remplace t par $-t$.

Exemple : un vérin hydraulique effectue une compression lente du gaz dans le piston précédent.

Une transformation réversible est nécessairement **quasi-statique** (le système passe par une infinité d'états d'équilibre successifs) mais l'inverse n'est pas vrai car il faut que le milieu extérieur passe aussi par une succession d'états d'équilibre : la condition d'équilibre concerne aussi bien le système étudié que le milieu extérieur avec lequel il interagit (Cf exemple du sable).



La transformation doit être mécaniquement réversible (pas de frottement) et thermodynamiquement réversible (pas de transfert thermique entre corps de températures différentes ni de diffusion de particules).

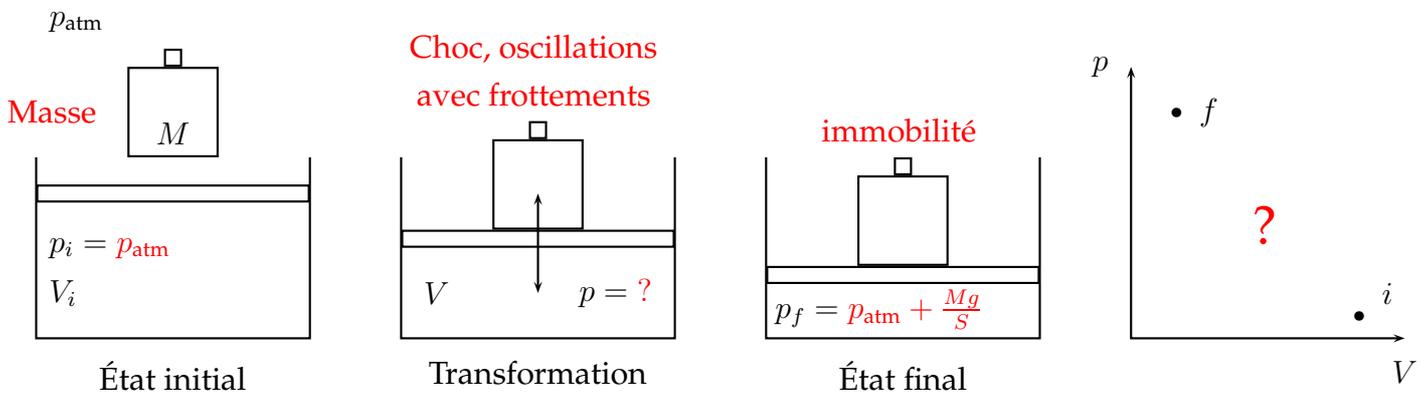
3. Transformation irréversible

Définition : Une transformation irréversible n'est pas "inversible" c'est-à-dire que l'on ne peut plus revenir de l'état f à l'état i en repassant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires.

On peut en général le vérifier en filmant la scène puis en repassant le film à l'envers.

- * Le système passe d'un état d'équilibre initial i à un état d'équilibre final f de façon plus brutale, les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, les paramètres d'état ne sont donc pas définis entre l'état i et l'état f .
- * Une transformation irréversible correspond en général aux transformations réelles : présence de frottements, diffusion de matière, transfert thermique entre deux corps de températures différentes ...

Exemple : compression brutale en lâchant une masse M sur le piston précédent.



Si on filme la scène et qu'on la repasse à l'envers, ce sera visible : mise en mouvement du piston, amplification des oscillations et éjection de la masse !

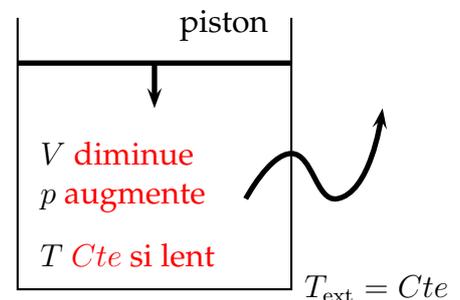
4. Cas particuliers : on fixe un paramètre d'état

Température si la température du système $T = Cte$ à tout instant, la transformation est **Isotherme**.

Exemples du 1. et du 2. si parois du récipient diathermes et contact avec un bain thermostaté.

Si on a seulement $T_{ext} = Cte$ la température du milieu extérieur et des parois diathermes alors $T_f = T_i$ sans que $T = Cte$ à tout instant et la transformation est **monotherme**.

Exemple du 3. avec parois du récipient diathermes et bain thermostaté.



Compression isotherme si **lente**
ou monotherme si plus **rapide**

Pression si la pression du système $p = Cte$ à tout instant, la transformation est **Isobare**.

Si on a seulement $p_{ext} = Cte \Rightarrow p_f = p_i$ à l'équilibre sans que $p = Cte$, la transformation est **monobare**.

Exemple du 3. : lors de la transformation, $p_{ext} = p_f = P_{atm} + \frac{Mg}{S}$.

Volume si le volume du système $V = Cte$ à tout instant, la transformation est **Isochore**.

5. Transformation adiabatique

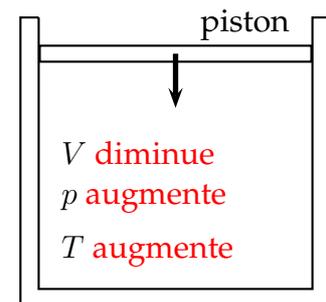
Définition : Une transformation adiabatique s'effectue **sans transfert thermique avec l'extérieur**.

Attention : il ne faut pas la confondre avec une transformation isotherme : erreur courante.

Exemple : si on comprime un gaz dans un récipient calorifugé (adiabatique), sa température augmente car il n'y a pas de transfert thermique vers l'extérieur.

Il faut alors procéder de façon suffisamment rapide pour que le transfert thermique n'ait pas le temps de se faire.

Remarque : pour effectuer une compression adiabatique quasi-statique (ADQS), il faut donc bien choisir la vitesse d'exécution.



Compression **adiabatique**

6. Adiabatique ou isotherme, comment choisir ?

En pratique, il n'est pas possible de fabriquer un récipient parfaitement calorifugé et si on attend « suffisamment longtemps » l'intérieur du récipient **fini par se mettre en équilibre thermique avec l'extérieur**.

Pour savoir si une transformation peut-être considérée comme adiabatique, il faut comparer **le temps mis pour passer de l'état initial à l'état final et le temps caractéristique pour atteindre l'équilibre thermique**.

Si les échanges d'énergies permettent d'atteindre l'équilibre thermique en à peu près 1 s, alors une transformation qui se fait en 1h sera **isotherme** : à chaque instant l'équilibre thermique est atteint.

Réciproquement une transformation qui se fait en 1 ms sera **adiabatique** : pendant la durée de la transformation, les échanges d'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur sont négligeable.

Remarque : Newton a fait une erreur célèbre à ce sujet. Puisque lorsque l'on parle à un thermomètre, ça ne lui fait ni chaud ni froid, il avait postulé que la propagation du son se faisait de façon isotherme. Toutefois, si l'on fait cette hypothèse, la vitesse du son que l'on calcule est complètement fautive par rapport à l'expérience. La propagation du son est en fait adiabatique. Il n'y a pas de « récipient calorifugé », mais la transformation est tellement rapide que les échanges thermiques n'ont le temps d'avoir lieu.

III Premier principe de la thermodynamique

1. Modes de transfert

On se limite pour l'instant au cas de systèmes fermés : pas d'échange de matière avec l'extérieur.

Il existe deux modes de transfert de l'énergie :

- Le travail W défini en mécanique et en électricité.
- Le transfert thermique noté Q .

Ce sont des **grandeurs algébriques (exprimés en J)** positives si le système **reçoit** et négatives sinon.

Ce ne sont pas des fonctions d'état mais des grandeurs d'échanges qui n'apparaissent pas quand le système est au repos. Elles dépendent **du chemin suivi** (revoir l'exemple du travail d'une force de frottement vu dans M_3)

Par exemple, on ne peut pas parler de travail du système à l'équilibre ni de chaleur d'un corps, mais seulement d'un travail ou d'un transfert thermique lors d'une transformation. (Préférez le terme transfert thermique au terme de chaleur qui prête plus à confusion)

2. Énergie totale et énergie interne d'un système

L'énergie totale E d'un système dans \mathcal{R} peut se mettre sous la forme :

$$E = E_c + E_p = \underbrace{E_c(G/\mathcal{R}) + E_c^*}_{\text{Thm de Kœnig}} + E_{p,e} + E_{p,int} = \underbrace{(E_c(G/\mathcal{R}) + E_{p,e})}_{\text{Macroscopique : } E_m} + \underbrace{(E_c^* + E_{p,int})}_{\text{Microscopique } U}$$

Composante macroscopique :

- $E_c(G/\mathcal{R}) = \frac{1}{2}mv^2(G)$ est l'énergie cinétique **macroscopique** due au mouvement d'ensemble du système dans \mathcal{R} (**nulle si le système est au repos macroscopique**).
- $E_{p,e}$ est l'énergie potentielle dont dérivent les forces extérieures conservatives appliquées au système (poids par exemple).

$E_m = E_c(G/\mathcal{R}) + E_{p,e}$ l'énergie mécanique (macroscopique) du système

Composante microscopique : L'énergie interne du système est la somme $U = E_c^* + E_{p,int}$

- $E_c^* = \sum \frac{1}{2}mv_i^{*2}$ est l'énergie **cinétique microscopique** due à l'agitation des particules qui **composent le système**.
- $E_{p,int}$ est l'énergie **potentielle due aux interactions entre les particules qui composent le système**.

3. Énoncés du premier principe

Un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, mais pas en détruire, ni en créer.

Premier principe : à tout système fermé, on peut associer une fonction d'état énergie totale E , dont la variation ΔE entre deux états d'équilibres thermodynamiques est

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta(U + E_c(G/\mathcal{R}) + E_{p,e}) = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f}$$

où $W_{i \rightarrow f}$ est le travail des forces autres que celles dont dérivent $E_{p,e}$ (forces non conservatives) et $Q_{i \rightarrow f}$ le transfert thermique avec l'extérieur lors de la transformation $i \rightarrow f$.

Usuellement, le système est au repos macroscopique ($E_c(G/\mathcal{R}) = 0$) et a une énergie potentielle macroscopique constante ($E_{p,e} = Cte$).

On, a alors $\Delta E_m = \Delta(E_c(G/\mathcal{R}) + E_{p,e}) = 0$ et $\Delta E = \Delta U$ d'où l'énoncé usuel.

Cas usuel : à tout système fermé et au repos macroscopique, on peut associer une fonction d'état extensive, appelée énergie interne, notée U et dont la variation au cours d'une transformation ($i \rightarrow f$) du système, est égale à la somme algébrique du travail $W_{i \rightarrow f}$ des forces non conservatives et du transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$ échangés avec l'extérieur au cours de la transformation :

$$\Delta U = U_f - U_i = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f}$$

Remarque : la somme $W + Q = \Delta U = U_f - U_i$ ne dépend pas du chemin suivi alors que W et Q dépendent du chemin suivi.

Énoncé différentiel : pour une transformation élémentaire,

$$dE = d(U + E_m) = dU + dE_m = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W \text{ dans le cas usuel}$$

W et Q ne sont pas des fonctions d'état mais des grandeurs d'échange.

δQ (transfert thermique élémentaire) et δW (travail élémentaire) ne sont pas les différentielles d'une fonction comme l'est dU , différentielle de la fonction $U(T, V)$.

Remarque : Cet énoncé n'est au programme de cette année, mais il vous sera utile l'an prochain.

4. Calcul direct des variations de U

Il est parfois possible de calculer directement ΔU en connaissant l'état initial et l'état final.

- Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, nous avons vu que $U(T) = \frac{3}{2}nRT \Leftrightarrow U_m(T) = \frac{3}{2}RT$.

On peut en déduire que $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T \Leftrightarrow \Delta u = \frac{3}{2}R\Delta T$

Remarque : pour un GP diatomique, on a $U = \frac{5}{2}nRT$

- Dans le cas d'une phase condensée supposée incompressible et indilatable, nous avons vu que $dU = C dT$ et si de plus C_V ne dépend pas de T alors $\Delta U = C\Delta T = mc\Delta T$
- Dans les autres cas, on peut directement calculer ΔU si l'on a une expression théorique de U en fonction des paramètres d'états ou si u a été tabulé en fonction des paramètres d'états.

Si aucune de ces méthodes n'est possible, il faudra calculer le travail (en particulier dans le cas des transformations adiabatiques) et en déduire ΔU en utilisant le premier principe.

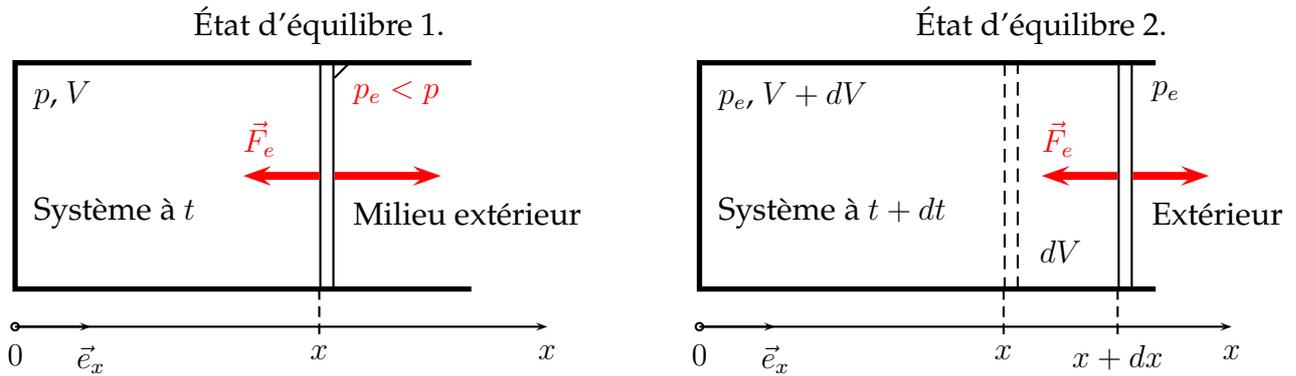
(Pour Q , c'est plus délicat : voir plus loin)

IV Travail des forces de pression

Souvent le système ne sera soumis qu'à des forces de pression, et en général la pression sera uniforme. Les calculs de forces de pression seront donc beaucoup plus simple que dans le chapitre précédent.

1. Travail élémentaire des forces de pression

Exemple : cylindre de section S contenant un fluide de volume V à la pression p .



- **Système :** gaz à l'intérieur du piston.
- Force extérieure exercée par le piston sur le gaz :
force de pression $\vec{F}_e = -p_e S \vec{e}_x$ par définition de la pression, uniforme sur S .
- Travail élémentaire échangé avec le milieu extérieur entre les instants t et $t + dt$:
Seule \vec{F}_e travaille car les autres parois ne se déplacent pas. Le piston se déplace de dx suffisamment faible pour que p_e ne change pas (contrairement à p qui diminue), le volume du système varie alors de
 $dV = S dx$ et $\delta W = \vec{F}_e \cdot d\vec{r} = -p_e S \vec{e}_x \cdot (dx \vec{e}_x) = -p_e S dx = -p_e \cdot dV$ avec dV la variation de volume **du système**.



Généralisation :
on peut généraliser le résultat précédent à tout fluide délimité subissant une variation de volume dV sous une pression extérieure uniforme p_e :

$$\delta W = -p_e \cdot dV$$

Caractère algébrique :

- * si $dV < 0 \iff \delta W > 0$, le fluide est **comprimé** et il **reçoit** effectivement du travail de la part du milieu extérieur.
- * si $dV > 0 \iff \delta W < 0$, le fluide se détend et il fournit du travail au milieu extérieur.

2. Travail fini des forces de pression

2.a. Cas général

Si le volume du fluide passe de V_i à V_f (état i à état f).



$$W = \int_{V_i}^{V_f} \delta W = \int_{V_i}^{V_f} -p_e \cdot dV$$

Pour calculer W , il faudra connaître la loi d'évolution de $p_e(V)$ au cours de la transformation $i \rightarrow f$.

2.b. Transformations isochores

$V = Cte$ et donc $dV = 0$ et $\delta W = 0$ à chaque instant d'où

$$W_{\text{isochore}} = 0$$

Exemple : chauffage d'un liquide à l'aide d'un bec bunzen ...

2.c. Transformations monobares

On a alors $p_e = Cte$ (et pas forcément $p = Cte$ (isobare) avec p est la pression du fluide)

$$W_{\text{monobare}} = \int_{V_1}^{V_2} -p_e dV = -p_e \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_e \Delta V$$

Exemples : réaction chimique à l'air libre ($p_e = p_0$: pression atmosphérique), compression brutale d'un gaz (échelon de force F_e : Cf. T_0).

2.d. Transformations quasi-statiques

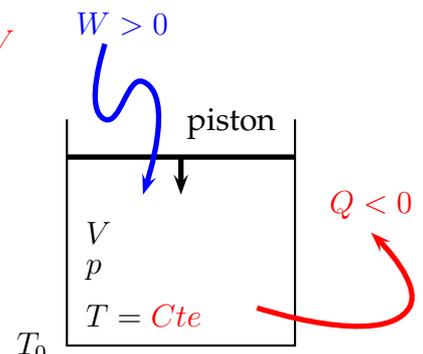
Cette transformation est "lente" (p , la pression du système est alors définie à chaque instant) et on passe par une succession d'états d'équilibres : $p = p_e$ à tout instant et

$$\delta W = -p_e dV = -p dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} -p dV$$

Exemple : en comprimant lentement un gaz parfait à l'aide d'un piston diatherme, on effectue une **compression quasi-statique isotherme** $T = Cte = T_0$ d'un GP et

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

soit $W = nRT_0 \ln \frac{p_f}{p_i}$: on retrouve bien $W > 0$ si compression ($V_f < V_i$).



3. Représentation graphique du travail des forces de pression

Dans le cas d'une transformation quasi-statique, comme p est définie à tout instant, on peut tracer $p = f(V)$: diagramme de Watt.

À tout instant, $p = p_e \Rightarrow \delta W = -p dV$ et $dA = p|dV|$ où dA est la surface élémentaire comprise sous la courbe quand V varie de dV d'où

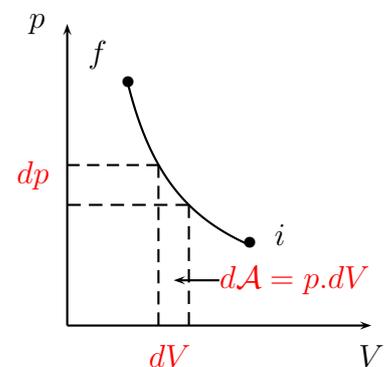
$$|\delta W| = dA \Rightarrow |W| = A$$

où A est la surface comprise sous la courbe reliant i à f dans le diagramme de Watt.

Remarques :

- Si détente $W < 0$ et inversement si compression, $W > 0$
- Cas d'une transformation quasi-statique et cyclique

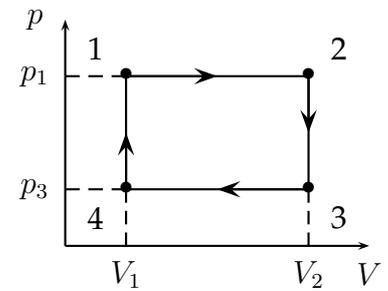
- * $W_{\text{cycle}} = -A < 0$ si le cycle parcouru dans le sens horaire, on a alors un cycle moteur.
- * $W_{\text{cycle}} = A > 0$ si le cycle parcouru dans le sens trigonométrique, on a alors un cycle récepteur.



Exemple : cycle composé d'isobares et d'isochores.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -p_1(V_2 - V_1), W_{2 \rightarrow 3} = 0, W_{3 \rightarrow 4} = -p_3(V_1 - V_2) \text{ et } W_{4 \rightarrow 1} = 0$$

soit
$$W = \sum_{\text{cycle}} W_{i \rightarrow j} = (p_1 - p_3)(V_2 - V_1) < 0$$



4. Travail autre que celui des forces de pression

- En mécanique, le travail élémentaire reçu par le système lorsque le milieu extérieur exerce sur lui une force \vec{F}_e dont le point d'application se déplace de $d\vec{r}$ est

$$\delta W = \vec{F}_e \cdot d\vec{r}$$

Exemple : Calculer le travail nécessaire pour faire passer la longueur d'un ressort de sa longueur à vide l_0 à $2l_0$ de manière isotherme et quasi-statique. On précise que la constante de raideur k est ne dépend que de la température T .



$$W = \int \vec{F}_e \cdot d\vec{r} = - \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int_{l_0}^{2l_0} k(T)(l - l_0) dl = k(T) \left[\frac{1}{2}(l - l_0)^2 \right]_{l_0}^{2l_0} = \frac{1}{2}kl_0^2 \geq 0$$

- Travail de nature électrique : $\delta W = \mathcal{P}_{\text{elec}} \cdot dt = uidt = udq$

Exemple : travail reçu par un résistor de résistance R traversé par un courant I pendant dt

$$\delta W = \mathcal{P}_{\text{elec}} \cdot dt = UI \cdot dt = R \cdot I^2 dt$$

V Transferts thermiques

1. Mode de transfert

On distingue généralement 3 modes de transfert thermique :

- La conduction thermique** : propagation de l'agitation thermique de proche en proche.
Exemple : On chauffe un morceau de métal d'un côté, au bout d'un certain temps l'autre côté devient lui aussi chaud.
- La convection** : dans les fluides, une différence de température entraîne en général une différence de densité et donc des mouvements. Les particules se déplacent donc « avec leur énergie d'agitation thermique ». La convection peut être forcée (ventilateur dans une pièce)
Exemple : eau dans une casserole chaude ou air au dessus d'une bougie.
- Le rayonnement thermique** : tout corps chaud émet des ondes électromagnétiques, ces ondes peuvent se propager (y compris dans le vide) puis être absorbée par d'autres corps.
Exemple : Le soleil chauffe la terre par rayonnement thermique. Les couvertures de survie fonctionne en réfléchissant le rayonnement thermique vers la source. (Garde la chaleur du corps à l'intérieur).



2. Thermostat

Définition : on appelle thermostat un système dont **la température ne varie pas quelques soient les conditions extérieures**.

On utilise en général un thermostat pour **imposer la température d'un autre système thermodynamique**.

En pratique, un système se comporte comme un thermostat si **sa capacité thermique est très grande** devant celle du système dont on cherche à imposer la température. La capacité thermique étant extensive, cela revient en général à prendre un système très grand.

3. Calcul du transfert thermique, cas général

En général, c'est le premier principe qui permet après calcul de W et ΔU de déterminer

$$Q = \Delta U - W$$

4. Cas particuliers

Transformation adiabatique : par définition, $Q = 0$ (et $W = \Delta U = U_f - U_i$ plus facile à calculer que $W = -\int p_e dV$)



Transformation cyclique : l'état initial i est confondu avec l'état final f et U étant une fonction d'état,

$$\Delta U = U_f - U_i = 0 = W + Q \iff Q = -W$$

C'est le principe d'équivalence travail – transfert thermique qui est à la base des machines thermiques : le transfert thermique peut être converti en travail (moteur) et inversement (réfrigérateur).

VI Transformations monobares, fonction enthalpie

1. Établissement d'une nouvelle fonction d'état.

Supposons que l'on ait une transformation monobare $i \rightarrow f$ sous une pression extérieure P_e , alors d'après le premier principe

$$\Delta U = W + Q = W_{\text{pression}} + W_{\text{autre que pression}} + Q$$

La transformation étant monobare, le calcul du travail des forces de pression est facile :

$$W_{\text{pression}} = \int -P_e dV = -P_e \int dV = -P_e \Delta V$$

On en déduit $\Delta U = -P_e \Delta V + W_{\text{autre que pression}} + Q$. D'où

$$\Delta U + P_e \Delta V = U_f + P_e V_f - (U_i + P_e V_i) = W_{\text{autre que pression}} + Q$$

Or à l'équilibre $P_e = P_{\text{int}}$ et l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, donc

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = W_{\text{autre que pression}} + Q$$

Définition : on pose H la fonction d'état enthalpie (**grandeur extensive, s'exprime en joule**) telle que :

$$H = U + pV$$

Dans le cas d'une transformation **monobare** le premier principe peut se réécrire :

$$\Delta H = W_{\text{autre que pression}} + Q$$

Autrement dit, dans le cas d'une transformation monobare, la fonction H « **inclut déjà** » le **travail des forces de pression**.

Remarques :

- La fonction enthalpie est très pratique car de nombreuses transformations ont lieu en contact avec l'atmosphère qui se comporte comme un pressostat.
- Très souvent seules les forces de pression travaillent, on a alors $\Delta H = Q$
- Si de plus la transformation est adiabatique alors $\Delta H = 0$, c'est ce que l'on utilise en général en calorimétrie.
- Il faut faire attention à ce qu'à l'état initial et final, on ait bien équilibre entre la pression intérieure et extérieure (pas de pièce mécanique bloquant un piston). Dans le cas contraire, il suffit de revenir au premier principe et d'utiliser U .

2. Capacité calorifique à pression constante

Nous avons vu comment calculer directement ΔU dans certains cas, en particulier à partir de la capacité thermique à volume constant ($\Delta U = C_v \Delta T$). Il existe l'équivalent pour H .

Définition : on appelle capacité thermique à pression constante la grandeur

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Elle correspond qualitativement à **l'énergie à apporter pour élever la température d'un système de 1°C sous une pression constante**.

On peut définir de même la capacité thermique molaire $C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P$

3. Cas du gaz parfait

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut utiliser l'équation d'état pour montrer que H_m ne dépend que T

$$H_m = U_m(T) + pV_m = U_m(T) + RT$$

Enthalpie d'un GP : L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

On peut en déduire la relation de Mayer pour un gaz parfait :

$$C_{P,m} = \left(\frac{\partial(U_m + RT)}{\partial T} \right)_P = C_{V,m} + R$$

Ainsi $C_{P,m} > C_{V,m}$ ce qui s'interprète de la façon suivante : cela coûte plus « cher » énergétiquement d'augmenter la température de 1°C en maintenant la pression constante qu'en maintenant le volume constant puisqu'il faut non seulement augmenter l'énergie interne du gaz, mais aussi **travailler pour repousser l'atmosphère**.

Expression de H(T) pour un GP : De même, nous avons vu que $U(T) = \frac{3}{2}nRT$ dans le cas d'un gaz parfait monoatomique d'où

$$H(T) = \frac{3}{2}nRT + pV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

Pour un gaz parfait diatomique, on aurait de même $H(T) = \frac{7}{2}nRT$

4. Rapport γ

On définit en thermodynamique le rapport sans dimension

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{c_P}{c_V}$$

- D'après la relation de Mayer $\gamma > 1$
- Pour un GP monoatomique $\gamma = \frac{\frac{5}{2}}{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3}$
- Pour un GP diatomique $\gamma = \frac{\frac{7}{2}}{\frac{5}{2}} = \frac{7}{5} = 1,4$

Dans le cas de l'air (essentiellement constitué de diazote et de dioxygène), on trouve $\gamma = 1,4$. Les capacités thermiques s'expriment alors en fonction de γ . On a deux équations à deux inconnues $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ et $\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \gamma$

On en déduit :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

5. Loi(s) de Laplace

Considérons un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible (donc quasi-statique, à tout instant $p_e = p$)

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 - p_e dV = -pdV \quad dH = dU + pdV + Vdp = Vdp$$

De plus, pour un GP, $dU = C_v dT$ et $dH = C_p dT$ d'où

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{-V dp}{pdV} \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

d'où en intégrant depuis un état initial (p_0, V_0)

$$\Rightarrow \gamma \ln \frac{V}{V_0} = -\ln \frac{p}{p_0} \Rightarrow pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma$$

Ainsi, lors d'une transformation adiabatique réversible d'un GP, **le produit pV^γ est constant**.

En utilisant l'équation d'état du GP, on obtient les relations de Laplace (la première est à connaître, les autres à retrouver à partir de la première)

Relations de Laplace :

$$pV^\gamma = Cte \quad ; \quad TV^{\gamma-1} = Cte' \quad ; \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte''$$

valables pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible.

Remarque : γ est également appelé l'exposant adiabatique ou coefficient isentropique (Cf. prochain chapitre).

6. Cas des phases condensées

Dans le cas des phases condensées, le volume molaire est très faible. On a donc

$$H_m = U_m + pV_m \simeq U_m$$

et ces quantités **ne dépendent que de T** .

Et on en déduit $C_p \simeq C_v$ pour une phase condensée et on l'appelle simplement capacité thermique C sans préciser volume constant ou pression constante.

7. Exemple important : calorimétrie

Un calorimètre contient une masse $m_1 = 95$ g d'eau à 20°C, on ajoute $m_2 = 71$ g d'eau à 50°C. On travaille à pression constante et on donne la capacité thermique massique de l'eau : $c_o = 4,18$ J.g⁻¹.K⁻¹.

1. Quelle serait la température finale T_f si on négligeait la capacité thermique du calorimètre ?

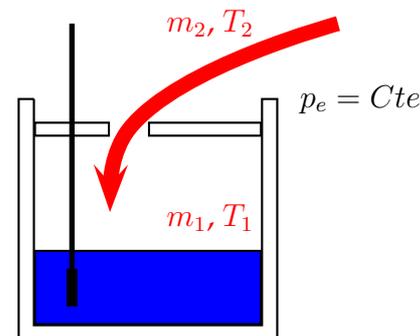
On se ramène toujours à un système isolé (fermé et $Q = 0$).

Système : $\Sigma = \{\text{eau chaude} + \text{eau froide}\}$ isolé et subissant une transformation monobare.

$\Delta H_{\Sigma} = Q_p = 0$ car système isolé et H est extensive donc

$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{e,f} + \Delta H_{e,c} = 0 \iff m_1 c_o (T_f - T_1) + m_2 c_o (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow$

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 305,8 \text{ K soit } 32,2^\circ\text{C}.$$



2. La température d'équilibre observée est de $31,3^\circ\text{C}$. En déduire la valeur de la capacité thermique C du calorimètre.

Nouveau système : $\Sigma' = \{\text{eau chaude} + \text{eau froide} + \text{Calorimètre}\}$ isolé et subissant une transformation monobare.

$\Delta H_{\Sigma'} = Q_p = 0 = \Delta H_{e,f} + \Delta H_{e,c} + \Delta H_{cal} = 0 \iff m_1 c_o (T_f - T_1) + m_2 c_o (T_f - T_2) + C(T_f - T_1) = 0 \Rightarrow$

$$C = \frac{c_o m_2 (T_2 - T_f)}{T_f - T_1} - m_1 c_o \simeq 94 \text{ J.K}^{-1}.$$

3. Le même calorimètre contient maintenant 100 g d'eau à 15°C . On y plonge un échantillon métallique de 25 g à la température de 95°C . La température d'équilibre étant $16,7^\circ\text{C}$, calculer la capacité thermique massique du métal.

Dernier système : $\Sigma'' = \{\text{eau} + \text{Calorimètre} + \text{métal}\}$ isolé et subissant une transformation monobare.

$\Delta H_{\Sigma''} = Q_p = 0 = \Delta H_e + \Delta H_{cal} + \Delta H_{met} = 0 \iff m_e c_o (T_f - T_1) + C(T_f - T_1) + m_m c (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow$

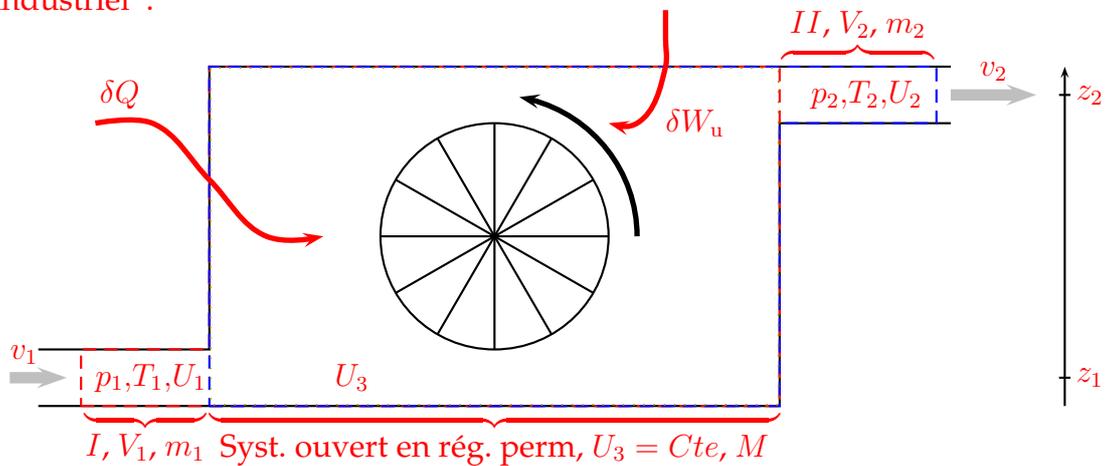
$$c = \frac{(C + m_e c_o)(T_1 - T_f)}{m_m (T_f - T_2)} \simeq 0,44 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

fin

VII Généralisation aux systèmes ouverts

La plupart des machines traversées par des fluides en mouvement sont en fait des systèmes ouverts (compresseurs, détendeurs, chambres de combustion ...).

Le premier principe que nous avons énoncé pour un système fermé va alors prendre une forme un peu différente, ce premier principe, relatif au fluides en écoulement est parfois appelé **“premier principe industriel”**.



Ce système ouvert Σ peut échanger de la matière, un travail utile (nommé également technique) δW_u et un transfert thermique δQ pendant dt où W_u est le travail transféré au système au niveau des parties mobiles d'une machine (nul si pas de partie mobile).



En régime permanent, $U_3 = Cte$ et $m_1 = m_2 = m$. Comme précédemment, on se ramène à la tranche de fluide, de masse $M + m$ en mouvement. Système fermé qui reçoit $W = W_u + W_{trans}$ où W_{trans} le travail de transvasement est égal à $+p_1V_1 - p_2V_2$.

Par application du premier principe,

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = Q + W \Rightarrow (E_{m2} + E_{m3}) - (E_{m1} + E_{m3}) + (U_2 + U_3) - (U_1 + U_3) = Q + W_u + p_1V_1 - p_2V_2$$

$$\Rightarrow \Delta E_m + \Delta H = Q + W_u$$

on se ramène aux grandeurs massiques (indép. de la tranche considérée) en divisant par m : $\Delta e_m + \Delta h = q + w_u$ et pendant la durée Δt ,

$$de_m + dh = \delta q + \delta w_u \Rightarrow \boxed{dh = \delta q + \delta w_u \quad \text{premier principe industriel dans les cas usuels}}$$

Premier principe industriel : Dans un écoulement stationnaire, la variation d'enthalpie massique entre l'entrée et la sortie est égal au travail utile massique plus le transfert thermique massique entre l'entrée et la sortie :

$$h_2 - h_1 = w_u + q$$

Exemple : une conduite forcée fait passer de l'eau de l'altitude z_1 à z_2 tels que $\Delta z = z_1 - z_2 = 100$ m avec un débit $D = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. On place une turbine calorifugée à l'altitude z_2 de façon à récupérer un travail W_u .

L'eau entre dans la conduite avec une vitesse $v_1 = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et à la température $\theta_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle en ressort, après la turbine, à $v_2 = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\theta_2 = 20,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Déterminer w_u le travail massique reçu par la turbine puis la puissance récupérée

$\Delta E_m + \Delta H = Q + W_u$ soit ici, $\frac{1}{2}m\Delta v^2 + mg\Delta z + mc_o\Delta T = 0 + W_u$
et par unité de masse, $\frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + g(z_2 - z_1) + c\Delta T = \frac{W_u}{m} = w_u$

AN : $w_u = \frac{1}{2}(25 - 1) + 9,8(0 - 100) + 4180(20,1 - 20) \simeq -550 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} < 0$
car cédé à l'extérieur par le système.

Cela correspond à la puissance $P_u = \frac{W_{rmt\text{tech}}}{dt} = \frac{dm}{dt}w_u = \rho \frac{dV}{dt}w_u = \rho D w_u = -5,5 \text{ MW}$ et on récupère $P = 5,5 \text{ MW}$.

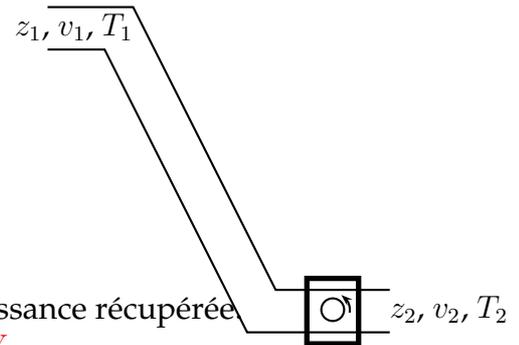


Table des matières

I De la mécanique à la thermodynamique

1. Non conservation de l'énergie mécanique
2. Point de vue de la thermodynamique : conversion d'énergie

II Transformations d'un système

1. Transformation quasi-statique
2. Transformation réversible
3. Transformation irréversible
4. Cas particuliers : on fixe un paramètre d'état
5. Transformation adiabatique
6. Adiabatique ou isotherme, comment choisir ?

III Premier principe de la thermodynamique

1. Modes de transfert
2. Énergie totale et énergie interne d'un système
3. Énoncés du premier principe
4. Calcul direct des variations de U

IV Travail des forces de pression

1. Travail élémentaire des forces de pression
2. Travail fini des forces de pression
 - 2.a. Cas général
 - 2.b. Transformations isochores
 - 2.c. Transformations monobares
 - 2.d. Transformations quasi-statiques
3. Représentation graphique du travail des forces de pression
4. Travail autre que celui des forces de pression

V Transferts thermiques

1. Mode de transfert
2. Thermostat
3. Calcul du transfert thermique, cas général
4. Cas particuliers

VI Transformations monobares, fonction enthalpie

1. Établissement d'une nouvelle fonction d'état.
2. Capacité calorifique à pression constante
3. Cas du gaz parfait
4. Rapport γ
5. Loi(s) de Laplace
6. Cas des phases condensées
7. Exemple important : calorimétrie

VII Généralisation aux systèmes ouverts