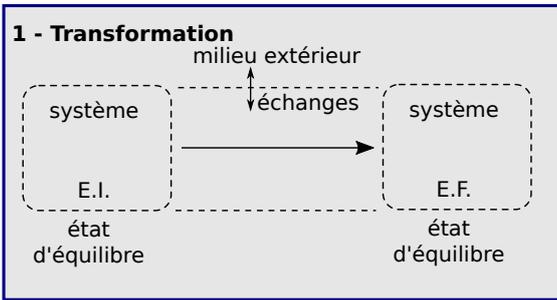


Échanges d'énergie – le premier principe

I Caractéristiques des transformations



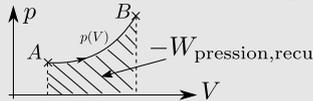
2 - Types de transformation

- a/ Différents types** iso-X \longrightarrow X = cst
mono-X \longrightarrow X_{ext} = cst
adiabatique \rightarrow Q = 0
- b/ Adiabatique** (si rapide) **VS isotherme** (si lent)
- c/ "Quasi-statique"** = lent = assure la définition de p, T, ...
- d/ Réversible** \rightleftharpoons petites modif. milieu ext.
E.I. \rightleftharpoons E.F.
- \rightleftharpoons rév. mécanique : p uniforme et p = p_{ext}
rév. thermique : T uniforme et T = T_{ext}
- (et pas de frottements, d'inhomogénéité de matière, d'effet Joule...)

II Échanges d'énergie : travail et chaleur

1 - Travail

- a/ Cas général**
- b/ Cas des forces de pression** $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$
calcul cas isochore, monobare, isotherme+GP, $pV^\gamma = \text{cst}$
- c/ Diagramme p-V**



2 - Transfert thermique (ou chaleur)

- a/ Trois types** : conduction, convection, rayonnement
- b/ Modèle du thermostat**
-

III Le premier principe

1 - Énoncé

$$\Delta E_e + \Delta E_p + \Delta U = W + Q$$

(la plupart du temps) $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{reçu}} \quad (>0 \text{ si reçu} \\ <0 \text{ si cédé})$

IV Enthalpie H et 1^{er} principe "version H"

1 - Définition $H = U + pV$

2 - 1^{er} principe "version H"

monobare et $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ ou isobare et $p = p_{\text{ext}} \Rightarrow \Delta H = W' + Q$

3 - Capacité thermique à pression constante

$$H = H(T, p, n) \xrightarrow{\text{dér}} C_p = \frac{dH}{dT}$$

↑ constants

a/ Gaz parfait

$$H_m = H_m(T) \\ \Delta H = C_p \Delta T$$

b/ Phase condensée

$$H_m = H_m(T) \\ C_V \simeq C_p = C \\ \Delta H \simeq \Delta U = C \Delta T$$

4 - Coefficient de Laplace ou indice adiabatique

a/ Définition $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

b/ Gaz parfait : relation de Mayer et expressions de C_p et C_V

c/ Gaz parfait : loi de Laplace

adiabatique+réversible+GP $\Rightarrow pV^\gamma = \text{cst}$

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Qu'est ce qui caractérise une transformation isobare ? isotherme ? isochore ? monobare ? monotherme ? adiabatique ?
- ₂ Qu'est-ce qu'implique une transformation réversible en termes de relation entre p, p_{ext}, T, T_{ext} ?
Donner des exemples de causes d'irréversibilité.
- ₃ Une transformation lente est-elle plutôt modélisable par une transformation adiabatique ou isotherme ?
Et une transformation rapide ? La température peut-elle varier dans une transformation adiabatique ?

_____ (cours : II)

- ₄ Comment s'écrit le travail des forces de pression reçu par un système ?
- ₅ Quelle est la propriété importante d'un thermostat ?

- ₆ Énoncer les trois grands types de mode de transfert thermique.

_____ (cours : III)

- ₇ Comment s'énonce le premier principe de la thermodynamique ?

_____ (cours : IV)

- ₈ Quelle est la définition de l'enthalpie H ?
- ₉ Pour un gaz parfait : de quelle variable dépend-elle ? comment s'exprime la variation d'enthalpie ΔH ?
- ₁₀ Pour une phase condensée : de quelle variable dépend-elle ? comment s'exprime la variation d'enthalpie ΔH ?
- ₁₁ Comment s'énonce le premier principe "version H ", et sous quelles hypothèses ?

Ce qu'il faut savoir faire

- _____ (cours : II)
- ₁₂ Calculer le travail des forces de pression dans le cas d'une transformation isochore, ou monobare, ou isotherme d'un gaz parfait (avec $p = p_{\text{ext}}$), ou polytropique (du type $pV^\gamma = \text{cst}$ avec $p = p_{\text{ext}}$). → **EC1**
- ₁₃ Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans le diagramme p - V .
_____ (cours : III)
- ₁₄ Définir un système adéquat et utiliser le 1^{er} ppe pour mener un bilan d'énergie, calculer un transfert thermique, etc. → **EC2**
_____ (cours : IV)
- ₁₅ Utiliser le 1^{er} principe "version H " dans le cas d'une transformation monobare avec $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$. → **EC3**
- ₁₆ Utiliser la loi de Laplace pour un gaz parfait. → **EC4**

Exercices de cours

Exercice C1 – Calculer un travail de forces de pression (en colle on peut ne demander qu'un ou deux cas)

On considère un gaz dans une enceinte fermée par un piston (initialement pression p_0 , volume V_0 , température T_0). On note p_{ext} la pression extérieure s'exerçant sur le piston. On modélise le gaz par un gaz parfait.

Dans chacun des cas ci-dessous, exprimer le travail des forces de pression externe reçu par le système {gaz+enceinte+piston}. Sauf dans le cas 1/, le volume passe de V_0 à $V_0/2$.

- 1 - Transformation isochore (le piston ne bouge pas).
- 2 - La compression est menée de façon monobare.
- 3 - La compression est menée de façon isotherme et mécaniquement réversible.
- 4 - La compression est menée de façon adiabatique et réversible (on a donc la loi de Laplace $pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$).

On note i l'état initial et f l'état final.

- 1 - Transformation isochore : V est constant donc $dV = 0$.

On a donc $\delta W = -p_{\text{ext}}dV = 0$.

On a donc $W = \int \delta W = 0$.

- 2 - La compression est menée de façon monobare : $p_{\text{ext}} = \text{cst}$.

$$W = - \int_i^f p_{\text{ext}} dV \underset{p_{\text{ext}}=\text{cst}}{=} -p_{\text{ext}} \int_i^f dV = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

$$\boxed{W = p_{\text{ext}}(V_i - V_f)}$$

Soit donc ici : $W = p_{\text{ext}}(V_0 - V_0/2)$, soit $\boxed{W = \frac{p_{\text{ext}} V_0}{2}}$.

- 3 - La compression est menée de façon isotherme ($T_0 = \text{cst}$) et mécaniquement réversible ($p = p_{\text{ext}}$).

$$\begin{aligned} W &= - \int_i^f p_{\text{ext}} dV \underset{p=p_{\text{ext}}}{=} - \int_i^f p dV \underset{p=n_0RT_0/V}{=} - \int_i^f \frac{n_0RT_0}{V} dV \underset{T_0=\text{cst}}{=} -n_0RT_0 \int_i^f \frac{1}{V} dV = -n_0RT_0 [\ln V]_i^f \\ &= -n_0RT_0 (\ln V_f - \ln V_i) \end{aligned}$$

$$\boxed{W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}} = -n_0RT_0 \ln \frac{V_0/2}{V_0} = -n_0RT_0 \ln \frac{1}{2}$$

$$\boxed{W = n_0RT_0 \ln 2}$$

- 4 - La compression est menée de façon adiabatique et réversible (on a donc la loi de Laplace $pV^\gamma = p_0V_0^\gamma$, et $p = p_{\text{ext}}$ car réversible).

$$W = - \int_i^f p_{\text{ext}} dV \underset{p=p_{\text{ext}}}{=} - \int_i^f p dV \underset{p=p_0V_0^\gamma/V^\gamma}{=} - \int_i^f \frac{p_0V_0^\gamma}{V^\gamma} dV = -p_0V_0^\gamma \int_i^f V^{-\gamma} dV$$

Il faut trouver une primitive de $V^{-\gamma}$. C'est du type x^n (avec $n = -\gamma$), dont une primitive est $\frac{x^{n+1}}{n+1}$ (on vérifie bien que si on le dérive on retombe sur x^n).

La primitive est donc $\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}$. Poursuivons :

$$W = -p_0V_0^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_i^f$$

$$W = -\frac{p_0V_0^\gamma}{-\gamma+1} \left(V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma} \right) = -\frac{p_0V_0^\gamma}{-\gamma+1} \left(\frac{V_0^{1-\gamma}}{2^{1-\gamma}} - V_0^{1-\gamma} \right)$$

$$W = \frac{p_0V_0}{\gamma-1} (2^{\gamma-1} - 1)$$

(on n'est pas obligé d'aller jusqu'à la dernière ligne)

Exercice C2 – Utilisation du 1^{er} principe pour déterminer un transfert thermique

- On considère un volume d'eau de masse $m = 0,50 \text{ kg}$ et capacité thermique massique $c_V = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, modélisée comme une phase condensée idéale, chauffée de $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100^\circ\text{C}$. Calculer le transfert thermique reçu par l'eau nécessaire à cette augmentation de température.
- On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée et indéformable, initialement à $T_1 = 20^\circ\text{C}$, et que l'on chauffe jusqu'à $T_2 = 100^\circ\text{C}$. La capacité thermique molaire à volume constant du gaz est $C_{V,m} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz lors de cette transformation.

- 1 - Système : {masse m d'eau}. On note 1 l'état initial et 2 l'état final. Premier principe : $\Delta U = W + Q$.

Or $W = 0$ car le volume reste constant.

Et $\Delta U = mc_V \Delta T = mc_V(T_2 - T_1)$.

Le transfert thermique reçu par l'eau est donc $Q = \Delta U = mc_V(T_2 - T_1) = 1,7 \times 10^5 \text{ J}$.

- 2 - Système : {volume de gaz}. On note 1 l'état initial et 2 l'état final. Premier principe : $\Delta U = W + Q$.

Or $W = 0$ car le volume reste constant.

Et $\Delta U = nC_{V,m} \Delta T = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$.

Le transfert thermique reçu par le gaz est donc $Q = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 3,36 \times 10^3 \text{ J}$.

Exercice C3 – Utilisation du 1^{er} principe version H

- On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée par un piston libre de se déplacer et que l'on chauffe de $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100^\circ\text{C}$. On néglige les capacités thermiques autres que celle du gaz. Le piston mobile est au contact du gaz d'un côté, et de l'atmosphère à $p_0 = 1,0 \text{ bar}$ de l'autre.

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

Calculer le transfert thermique reçu par le gaz nécessaire à cette augmentation de température.

Exercice C4 – Utiliser la loi de Laplace pour un gaz parfait

Un gaz d'indice adiabatique $\gamma = 1,4$ est injecté dans un cylindre fermé de volume $V = 1,0 \text{ L}$ avec une pression $p_0 = 1,0 \text{ bar}$. Le gaz est comprimé de façon assez rapide pour que les échanges thermiques avec l'extérieur ne soient pas significatifs, jusqu'à un volume final $V_f = V_0/10$.

- Proposer une modélisation du système et de la transformation qui permet d'obtenir une expression de la pression finale du gaz (relire le titre de l'exercice peut aider). Faire l'A.N.

On suppose la transformation adiabatique (car les échanges thermiques n'ont pas le temps d'avoir lieu), réversible, et le gaz est modélisé par un gaz parfait : ceci est nécessaire pour pouvoir appliquer la relation de Laplace : $p_f V_f^\gamma = p_0 V_0^\gamma$.

On a donc $p_f = p_0 \times \left(\frac{V_0}{V_f} \right)^\gamma = p_0 \times 10^\gamma = 25 \text{ bar}$.

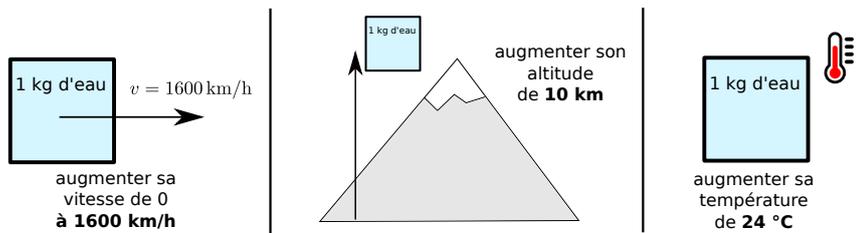
Cours

Considérons un litre d'eau (donc 1 kg d'eau), et transférons lui **100 kJ d'énergie**.

Cette énergie peut servir, au choix, à trois scénarios (ci-contre).

→ Écrire à chaque fois la formule qui donne l'énergie du kg d'eau.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2; E_p = mgh; \Delta U = mc_V \Delta T.$$



⇒ On constate que l'énergie sous forme thermique est très "concentrée"! Comment passer d'une forme d'énergie à l'autre? C'est ce à quoi répond (entre autres!) ce chapitre.

I – Caractéristiques des transformations

1 – Transformation

Définition : transformation

La transformation est l'évolution du système entre l'état initial et l'état final, qui sont tous deux des états d'équilibre.

Elle a lieu car on libère une contrainte ou on en impose une nouvelle.

Au cours de la transformation :

- le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur,
- les grandeurs d'état du système peuvent évoluer.

2 – Types de transformations

a/ Différents types de transformations

Considérons un système dont on note p la pression, T la température, V le volume. Pour le milieu extérieur on note ces grandeurs p_{ext} , T_{ext} .

Vocabulaire des types de transformations

Une transformation subie par un système peut être :

Conditions sur le milieu extérieur

- ▶ Monobare : $p_{\text{ext}} = \text{cst}$
- ▶ Monotherme : $T_{\text{ext}} = \text{cst}$

Conditions sur les grandeurs d'état du système

- ▶ Isobare : $p = \text{cst}$
- ▶ Isotherme : $T = \text{cst}$
- ▶ Isochore : $V = \text{cst}$
- ▶ Isenthalpique : $H = \text{cst}$
- ▶ etc...

Conditions sur les échanges avec l'extérieur

- ▶ Adiabatique : $Q = 0$

Conditions sur l'évolution

- ▶ Quasi-statique : "lente"
- ▶ Réversible : $S_{\text{créée}} = 0$

On retiendra que : - Isobare ⇒ monobare - Isotherme ⇒ monotherme

Remarque : (non présent dans le poly élève) On peut trouver des contre-exemples, mais avec lesquels on ne se trompera pas. Par exemple un gaz dans une enceinte qui reçoit un transfert thermique du milieu extérieur à T_{ext} et d'une résistance interne, peut être en évolution isotherme alors que T_{ext} diminue et que ceci est compensé par la résistance... Ou pour la pression, on peut imaginer une paroi mobile soumise à p_{ext} , p et une autre composante qui fait que p reste constante alors que p_{ext} varie...

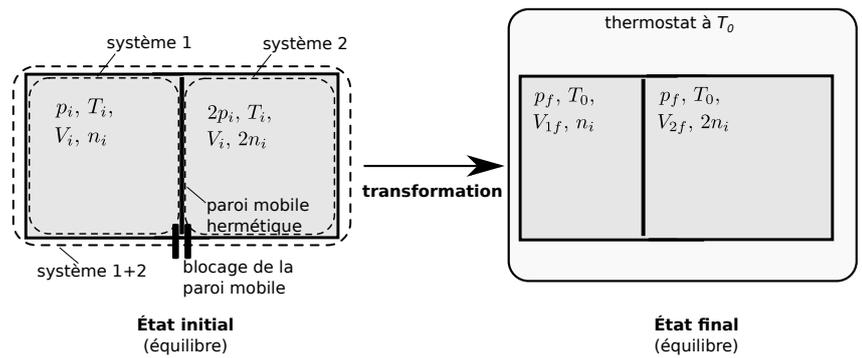
Autre vocabulaire concernant les parois des dispositifs :

- ▶ Paroi **calorifugée** : isolée afin de ne pas laisser passer la chaleur → la transformation tend à être **adiabatique**

► Paroi **diatherme** : laisse facilement passer la chaleur → si elle est assez lente, la transformation sera telle que $\forall t, T = T_{\text{ext}}$

► Enceinte indéformable → la transformation est **isochore**

Exemple : Soit une enceinte séparée en deux par une paroi mobile (sans frottements solide). Les grandeurs initiales sont notées ci-contre. On retire le taquet qui bloque la paroi, et on place le tout au contact d'un thermostat à T_0 . La paroi mobile est *calorifugée*.



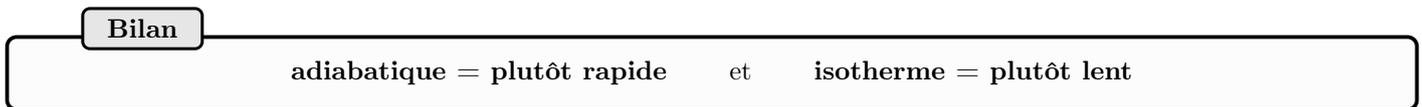
→₂ Comment peut-on qualifier la transformation pour le système 1 ou pour le système 2? **monotherme**

Et pour le système {1+2}? **monotherme et isochore**

b/ Adiabatique VS isotherme

Pour qu'une transformation soit adiabatique il faut qu'elle soit plutôt rapide, car ainsi la chaleur n'a pas le temps d'être transférée vers l'extérieur du système.

À l'inverse, pour qu'une transformation soit isotherme il faut qu'elle soit plutôt lente, car ainsi toute variation de température a le temps de redevenir uniforme par échange thermique avec le milieu extérieur.



Exemples :

Soit τ le temps caractéristique mis par le système pour atteindre l'équilibre thermique avec le milieu extérieur (donc pour que sa température T deviennent environ égale à T_{ext}).

→₃ Pour un calorimètre bien isolé, τ est de l'ordre de plusieurs heures. Que peut-on dire de la transformation pour une expérience qui dure quelques minutes?

Le transfert thermique avec l'extérieur n'a pas le temps de s'établir : elle est adiabatique.

→₄ Pour le cylindre en acier d'un moteur, d'épaisseur 0,5 cm, τ est de l'ordre de quelques minutes. La vitesse de rotation du moteur est de quelques milliers de tours par minutes. Que peut-on dire de la transformation du gaz dans les cylindres du moteur?

Le transfert thermique avec l'extérieur n'a pas le temps de s'établir : elle est adiabatique.

→₅ On prend le même ensemble cylindre+piston que ci-dessus, mais on réalise une compression très lentement (sur une heure). Que peut-on dire de la transformation?

Le transfert thermique avec l'extérieur a le temps d'imposer $T = T_{\text{ext}}$: elle est isotherme.

Attention : une erreur courante est de dire que pour une transformation adiabatique, $Q = 0$ (c'est vrai), donc la température n'évolue pas (c'est faux!).

Tout au contraire, une compression adiabatique chauffe beaucoup le gaz puisque la chaleur ne s'évacue pas.

c/ Transformations quasi-statiques

Une transformation est dite quasi-statique si elle est "suffisamment lente" pour que les grandeurs d'état du système soient définies et uniformes au sein du système.

Ceci prend un certain temps, différent pour p , T ou n , et ce qui pousse le système à changer doit donc être plus lent que ces temps de relaxation. Lorsqu'un énoncé indique "lent" ou "quasi-statique", c'est que les grandeurs voulues sont uniformes et définies.

Revoir III.1 du chapitre 1.

d/ Transformations réversibles : une première définition (suite au prochain chapitre)

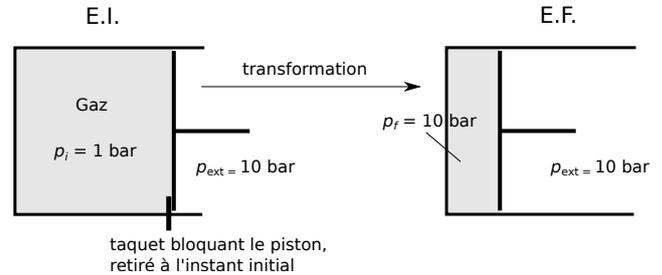
Une transformation est réversible si on peut à tout moment inverser le sens de la transformation en modifiant très peu les conditions externes.

Exemples :

- Un verre tombe au sol et se brise : on comprend bien qu'il va falloir beaucoup modifier le milieu extérieur pour retrouver l'état initial! → la transformation est irréversible.
- Une compression (cf schéma), initialement $p_i = 1 \text{ bar}$ et $p_{\text{ext}} = 10 \text{ bar}$, puis on relâche le piston. Le piston se stabilise à nouveau, tel que $p_f = 10 \text{ bar}$.

Pour revenir à l'état initial il faut changer p_{ext} : le faire passer de 10 bar à 1 bar. Ce n'est pas un changement infinitésimal. *La transformation n'est pas réversible.*

→₆ Il y a donc une condition sur p_{ext} pour que la transformation soit réversible, laquelle?



Il faut qu'initialement, p_{ext} soit supérieur mais très proche de p_i

→₇ Imaginer alors un protocole pour réaliser une compression de $p_i = 1 \text{ bar}$ à $p_f = 10 \text{ bar}$ de façon réversible.

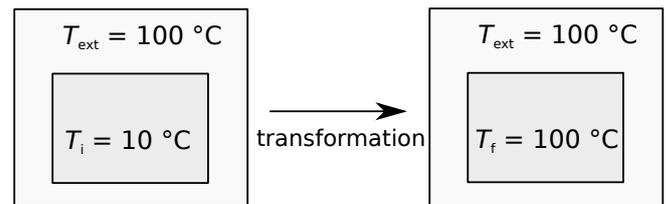
Faire une succession de petites transformations réversibles : mettre en contact avec $p_{\text{ext}} = 1,1 \text{ bar}$, $1,2 \text{ bar}$, etc. On peut alors bien à tout instant changer le sens de la TF par une petite modification du milieu extérieur.

Bilan : il faut avoir $p \simeq p_{\text{ext}}$ à tout instant pour avoir une transformation mécanique réversible.

- On place un solide de température $T_i = 10^\circ\text{C}$ au contact d'un thermostat à $T_{\text{ext}} = 100^\circ\text{C}$.

Dans l'état final, la température du solide est $T_f = 100^\circ\text{C}$.

Pour revenir à l'état initial, il faut changer la température du thermostat et la faire descendre à 10°C : ce n'est pas un petit changement, la transformation est irréversible.



→₈ Il y a donc une condition sur T_{ext} pour que la transformation soit réversible, laquelle?

Il faut qu'initialement, T_{ext} soit supérieure mais très proche de T_i

→₉ Imaginer alors un protocole pour réaliser un passage de $T_i = 10^\circ\text{C}$ à $T_f = 100^\circ\text{C}$ de façon réversible.

Faire une succession de petites transformations réversibles : mettre en contact avec $T_{\text{ext}} = 10,01^\circ\text{C}$, puis $10,02^\circ\text{C}$, etc.

Bilan : un transfert thermique est réversible si et seulement si $T \simeq T_{\text{ext}}$ à tout instant.

Bilan général : transformation réversible (1^{re} définition)

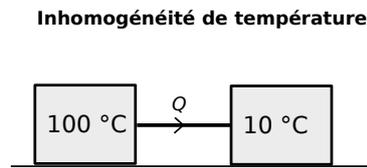
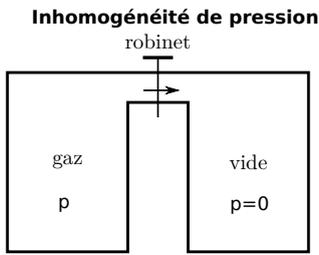
Soit un système fermé de composition constante. Il suit une transformation **réversible** si la transformation est :

- **mécaniquement réversible** : $\forall t, p$ uniforme et $p = p_{\text{ext}}$
(concerne les parties mobiles, et impossible si frottements non négligeables);
- **thermiquement réversible** : $\forall t, T$ uniforme et $T = T_{\text{ext}}$
(concerne les transferts thermiques : ils doivent donc avoir lieu avec une source de même température).

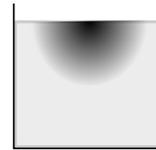
Attention, p_{ext} tient compte de toutes les forces extérieures au système. Cf partie II.1.

Remarque : on a supposé la composition constante. Si elle ne l'est pas (changement d'état, réactions chimiques, diffusion de matière), alors il peut y avoir d'autres causes d'irréversibilité. Nous verrons plus tard.

Les principales causes d'irréversibilité :



Inhomogénéité de concentration

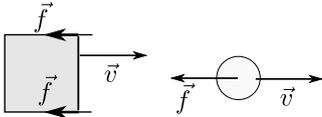


Un colorant diffuse dans un liquide.

Frottements

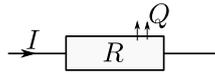
solides ou visqueux

Transforment de l'énergie mécanique en énergie interne, et le contraire ne peut pas être fait sans d'importantes modifications (utiliser un moteur par ex.)



Effet Joule

n'est jamais réversible car la chaleur produite ne peut pas être retransformée en puissance électrique sans de grosses modifications du milieu extérieur !



Réactions chimiques

sauf si exploitées par une pile



cf l'an prochain

Changement d'état

sauf s'il a lieu à T et p tels que $p = p_{\text{sat}}(T)$

cf chapitre 4



Remarques hors-programme (partie non présente dans le poly élève). Même s'il y a réversibilité mécanique et thermique, il peut y avoir irréversibilité physico-chimique :

- S'il y a échange de matière avec l'extérieur : réversible si $\forall t, \mu = \mu_{\text{ext}}$. Ou encore entre sous-systèmes, par exemple du colorant diffuse dans un verre d'eau : réversible si $\mu_{\text{colorant}} = \mu_{\text{eau}}$ en tout point (ce qui n'est pas possible s'il y a diffusion). Idem si on mélange deux gaz différents : irréversible. Seul le phénomène d'osmose peut rendre un mélange réversible.
- S'il y a un changement d'état dans le système. Il est réversible si, en plus d'être mécaniquement et thermiquement réversible, il a lieu à p et T tels que $p = p_{\text{sat}}(T)$ (c'est équivalent à $\forall t, \mu_{\text{phase 1}} = \mu_{\text{phase 2}}$).
Exemple : l'eau d'un verre qui s'évapore dans une pièce n'est pas une transformation réversible ; un glaçon qui fond dans une pièce à 20 °C peut-être physico-chimiquement réversible car les zones fondues sont à 0 °C, mais ne sera pas thermiquement réversible à cause de zones de gradients de température ; vaporisation d'une goutte d'eau placée dans une enceinte initialement sous vide : non réversible.
- S'il y a une réaction chimique : la transformation n'est alors jamais réversible (sauf si de l'énergie est récupérée/injectée dans le système par exemple via une pile ou une électrolyse).

→₁₀ Quel est le problème avec les exemples de transformations réversibles envisagées plus haut ?

Elles sont infiniment lentes...

Remarque : On peut se demander s'il est toujours possible de rendre une transformation réversible en la menant suffisamment lentement.

La réponse est non : dans la figure ci-dessus le transfert thermique entre solides de 100 °C à 0 °C est toujours irréversible, de même pour la détente envisagée entre p et $p_{\text{ext}} = 0$, etc...

II – Échanges d'énergie : travail et chaleur

Un système a deux moyens d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur : via un travail ou via un transfert thermique.

1 – Travail

a/ Cas général

Rappel : travail d'une force (déjà vu en mécanique)

Soit un système sur lequel s'applique une force \vec{F} en un point d'application M .

Soit $d\vec{l}$ le déplacement du point d'application.

Alors le travail élémentaire *algébriquement reçu* par le système s'écrit $\delta W(\vec{F}) = \vec{F} \cdot d\vec{l}$

Pour un déplacement entre A et B du point M , le travail s'écrit : $W(\vec{F}) = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l}$

Le travail dépend du chemin suivi entre A et B .

Attention : "Algébriquement reçu" signifie que le travail est compté comme reçu.

- Si $W > 0$ c'est que le système reçoit effectivement un travail.
- Si $W < 0$ c'est que le système cède en fait un travail $|W|$.

⇒ C'est la "convention du banquier" : ce qui est reçu est positif.

b/ Cas important du travail des forces de pression

Travail des forces de pression

Soit un système soumis à une pression extérieure p_{ext} .

Le travail des forces de pression *algébriquement reçu* par le système s'écrit

- ▶ Pour une variation infinitésimale dV de son volume :

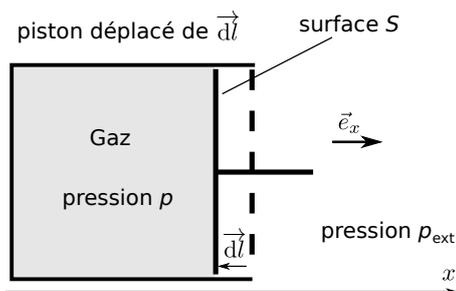
$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV.$$

- ▶ Pour une variation entre deux états A et B :

$$W = \int_A^B \delta W = \int_A^B -p_{\text{ext}} dV.$$

→₁₁ **Cas important** : que vaut ce travail des forces de pression si le volume reste constant ? $dV = 0$ donc $W = 0$.

→₁₂ Démontrons l'énoncé ci-dessus. Considérons pour cela un cylindre fermé par un piston, ce dernier se déplaçant (schéma).



Système : {piston+enceinte+gaz} (c'est bien lui qui est soumis à p_{ext}).

Travail élémentaire reçu :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = p_{\text{ext}} \underbrace{S(-\vec{e}_x)}_{=\vec{F}} \cdot \underbrace{dx\vec{e}_x}_{=d\vec{l}} = -p_{\text{ext}} \underbrace{Sdx}_{=dV} = -p_{\text{ext}} dV.$$

Remarque : On a bien dans tous les cas $d\vec{l} = dx\vec{e}_x$ (pas de signe moins !). En revanche dx est négatif sur le schéma considéré, et donc $d\vec{l}$ est bien dirigé de la droite vers la gauche.

Remarque : On a considéré le travail reçu par le système {piston+enceinte+gaz}. Peut-on dire que c'est aussi, plus simplement, le travail reçu par le système {gaz}? On admettra que c'est bien le cas pour toutes les applications du premier principe que nous ferons.

Remarque : (paragraphe non présent sur le poly élève) En réalité le système {gaz} reçoit un travail $-pdV$ et non pas $-p_{\text{ext}}dV$ (puisque le gaz exerce une force pS sur le piston, alors via la 3^e loi de Newton le piston exerce une force pS sur le gaz (en norme)). Ceci implique une différence uniquement dans les cas où $p \neq p_{\text{ext}}$ (compression monobare, ou avec frottements), ou encore si p n'est pas définie et uniforme pour le gaz. Dans ces cas là, dès qu'on peut négliger les variations d'énergie interne du piston et de l'enceinte (donc si $\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{gaz}}$), et si la variation d'énergie cinétique du piston est nulle (immobile dans l'EI et l'EF), alors le 1^{er} principe appliqué à l'ensemble {piston+enceinte+gaz} donne bien aussi $\Delta U_{\text{gaz}} \stackrel{\text{hyp}}{=} \Delta U_{\text{tot}} \stackrel{\text{1er ppe}}{=} -p_{\text{ext}}\Delta V + Q_{\text{ext}}$, donc c'est bon. (Les seuls cas problématiques sont pour une application infinitésimale, car alors $dE_{c,\text{piston}} \neq 0$ et on n'a pas à chaque instant $dU_{\text{gaz}} = -p_{\text{ext}}dV + \delta Q_{\text{ext}}$: on a seulement l'égalité une fois intégré entre EI et EF.)

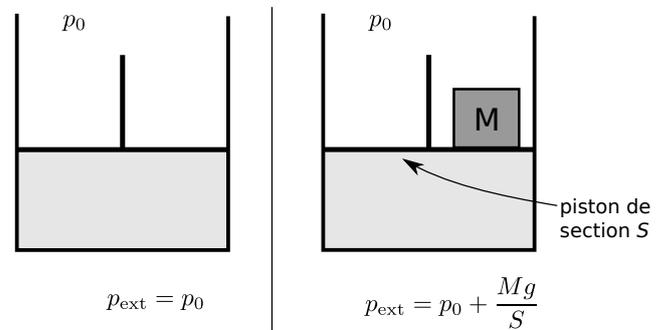
→₁₃ Signe du travail des forces de pression :

- ▷ Lors d'une compression : V diminue, donc $dV < 0$, donc $\delta W > 0$: le système reçoit effectivement un travail. Logique : pour comprimer un gaz il faut fournir un travail.
- ▷ Lors d'une détente : V augmente, donc $dV > 0$, donc $\delta W < 0$: le système cède en fait un travail. Logique : lors d'une détente, il est possible de récupérer un travail.

Signification de p_{ext} :

Il peut être pratique de prendre en compte dans p_{ext} toute pression qui s'exerce sur le système, et pas uniquement la pression du gaz extérieur.

Mais ce n'est pas obligatoire. Ci-contre on peut aussi calculer de façon habituelle le travail de la force de pesanteur.



Remarque : (paragraphe non présent sur le poly élève) Ci-dessus le système doit comprendre la masse, car c'est sur elle que s'exerce la pesanteur terrestre (et de plus, la masse n'exerce pas une force Mg sur le piston car son accélération n'est pas nulle).

→₁₄ Il faut savoir calculer le travail des forces de pression dans différents cas. Faire l'**EC1**.

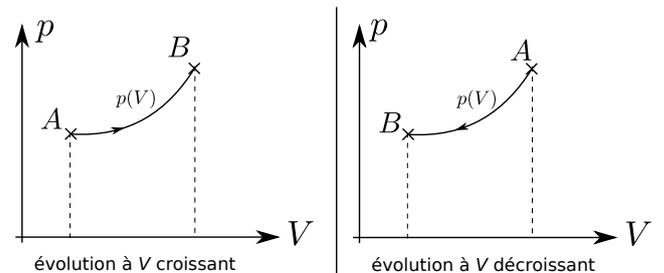
c/ Tracé dans le diagramme p - V

Pour une transformation mécaniquement réversible on a : $\forall t, p = p_{\text{ext}}$. Donc le travail des forces de pression est $\delta W = -p_{\text{ext}}dV = -pdV$.

- Le **diagramme de Watt** consiste à tracer la pression p du système en fonction de son volume V .
- Le **diagramme de Clapeyron** trace p en fonction du volume massique v .

→₁₅ Que représente, géométriquement dans la figure 1 ci-contre, l'intégrale $\int_A^B pdV$? **L'aire sous la courbe**

→₁₆ Conclusion : sur la figure 1, à quoi s'identifie le travail des forces de pression reçu par le système, entre A et B ? Et sur la figure 2? **Fig 1 : À l'opposé de l'aire sous la courbe.**
Fig 2 : Ici l'aire sous la courbe = +le travail des forces de pression.



Aire sous la courbe dans le diagramme p - V

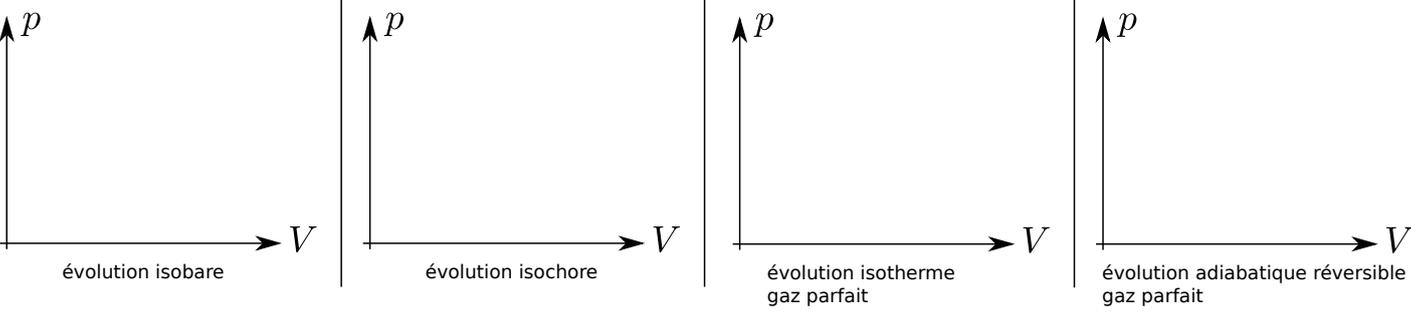
Pour une transformation mécaniquement réversible ($\forall t, p = p_{\text{ext}}$), l'aire sous la courbe dans un diagramme p - V s'identifie au

- ▶ $-W_{\text{pression}}$ si le sens de parcours est vers les V croissant,

► $+W_{\text{pression}}$ sinon,
avec W_{pression} le travail algébriquement reçu par le système de la part des forces de pression.

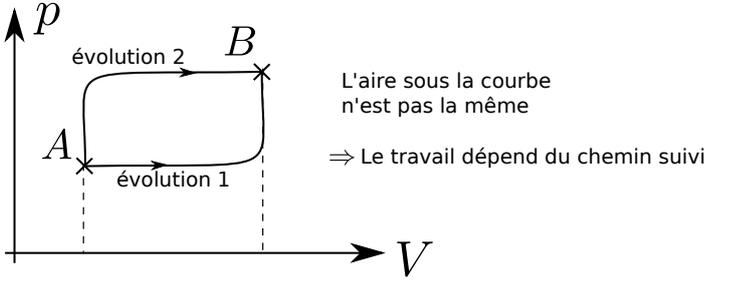
Dans le cas du diagramme $p-v$ la conclusion est la même, en remplaçant travail par travail massique $w = W/m$.

→₁₇ Compléter les diagrammes ci-dessous avec un exemple pour chaque cas.



Enfin, ceci permet de bien visualiser le fait que W n'est pas une grandeur d'état mais un terme d'échange, dont la valeur entre deux états A et B fixes dépend de la transformation effectuée pour aller de A à B .

C'est la même chose pour le transfert thermique Q .



2 – Transfert thermique Q (aussi appelé chaleur)

Le transfert thermique correspond à tout transfert d'énergie autre que via un travail. Contrairement au travail qui met en jeu le plus souvent des mouvements macroscopiques, le transfert thermique se fait à l'échelle microscopique.

a/ Trois types de transferts thermiques (à connaître)

- **Par conduction** au sein d'un solide : les molécules du solide oscillent autour de leur position d'équilibre, plus fortement si T est élevé. Cette énergie thermique se communique ainsi dans le solide par collisions, de proche en proche.
Ce mode de transfert a lieu sans mouvement macroscopique de matière.
Exemple : transfert à travers un mur de maison en hiver.
- **Par convection** au sein d'un gaz ou d'un liquide : le fluide se déplace au niveau macroscopique, et les parties chaudes ou froides en déplacement permettent un transport d'énergie.
Exemple : courant d'air par une fenêtre ouverte.
- **Par rayonnement** : un corps émet un rayonnement électromagnétique qui est d'autant plus énergétique que sa température est élevée. Ce rayonnement se propage et peut être absorbé plus loin, transportant ainsi de l'énergie thermique.
Exemple : le Soleil chauffant la Terre.

→₁₈ Attribuer un type de transfert thermique à chacune des situations suivantes : (a) Je me réchauffe derrière la vitre de ma cheminée. (b) La fourchette que j'ai laissé dans la casserole d'eau bouillante est maintenant chaude de bout en bout. (c) L'air au dessus d'un radiateur est chaud et a un mouvement ascendant.

(a) : rayonnement, (b) : conduction, (c) : convection.

b/ Modèle du thermostat

Définition d'un thermostat

Il s'agit d'un système dont la capacité thermique est infinie.
Il est entièrement caractérisé par sa température.

- ▶ Lorsqu'il est mis en contact avec un objet, il y a transfert thermique Q , mais la température du thermostat ne varie pas.

Remarque : On suppose aussi que la conductivité thermique du thermostat est infinie (il conduit très bien la chaleur), ce qui implique qu'il n'y a pas de gradient de température ni d'entropie créée au sein du thermostat.

Par exemple si on jette un caillou de température 0°C dans un lac dont l'eau est à 20°C , alors la température finale du lac sera inchangée, et celle du caillou sera de 20°C .

C'est dans cette limite là que l'on peut *modéliser* l'objet 1 comme un thermostat.

L'atmosphère joue également le rôle de thermostat. Ainsi que tout objet dont C_V est suffisamment grand.

III – Le premier principe

1 – Énoncé

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie totale ($E_{\text{tot}} = E_c + E_p + U$) lors d'échanges entre systèmes, et indique que le travail W et le transfert thermique Q sont tous les deux des formes de transfert d'énergie.

Énoncé du 1^{er} principe

- ▶ Il s'applique à un **système fermé**.
- ▶ L'énergie totale du système est la somme de :
 - ▷ L'énergie cinétique macroscopique des pièces mobiles du système ou de tout le système si celui-ci bouge, du type $E_c = \frac{1}{2}mv^2$.
 - ▷ L'énergie interne U (cf chapitre 1 : énergie d'agitation thermique et énergie d'interactions microscopiques).
 - ▷ L'énergie potentielle du système E_p s'il est dans un champ de force extérieur qui dérive d'un potentiel. Exemple dans un champ de pesanteur : $E_p = mgz$ où z est l'altitude et m la masse du système.

U , E_c et E_p sont des **fonctions d'états extensives**.

- ▶ Le système peut céder ou recevoir de l'énergie de deux façons :
 - ▷ Sous forme de travail. On note W le travail **reçu algébriquement** par le système.
 - ▷ Sous forme de transfert thermique. On note Q le transfert thermique **reçu algébriquement** par le système.

W et Q **ne sont pas** des fonctions d'état : elles dépendent du chemin suivi.

Toutes ces précisions rendent clair le fait que la conservation de l'énergie pour le système considéré s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

On omet souvent ΔE_c et ΔE_p parce que ces variations d'énergie sont négligeables ou nulles.

Si on vous demande d'énoncer le premier principe, il faut être plus bref que ci-dessus. On peut dire :

Énoncé bref du 1^{er} principe

Pour tout système fermé il existe une grandeur d'état U extensive appelée énergie interne, telle que pour une évolution entre deux états d'équilibre on a $\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$.

↪₁₉ Comment s'écrit le premier principe pour un système isolé ?

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = 0$$

↪₂₀ Application dans l'EC2.

IV – Enthalpie H et 1^{er} principe “version H ”

1 – Définition de l'enthalpie

Définition : enthalpie d'un système

L'enthalpie d'un système dont l'énergie interne est U , la pression p et le volume V est définie comme :

$$H = U + pV.$$

C'est une grandeur d'état → on note sa variation ΔH , indépendante du chemin suivi.

→₂₁ Quelle est l'unité SI de H ? **Le joule.**

→₂₂ H est-elle extensive? Intensive? Ni l'un ni l'autre? **Extensive**

On définit également l'enthalpie massique $h = \frac{H}{m}$ et l'enthalpie molaire $H_m = \frac{H}{n}$.

2 – 1^{er} principe version H

L'intérêt de l'enthalpie est qu'elle permet de traiter facilement les transformations monobares et isobares.

1^{er} principe

Pour un système fermé qui suit une transformation :

– monobare ($p_{\text{ext}} = \text{cst}$) et – telle que $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$.

$$\text{Alors } \Delta H = W' + Q,$$

avec W' les travaux autres que ceux des forces de pression.

Remarques :

- ▶ Ce principe s'applique aussi si la transformation est **isobare** avec $p = p_{\text{ext}}$: car ceci implique que $p_{\text{ext}} = \text{cst}$ (donc monobare) et que $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$.
- ▶ Exemples de travaux autre que ceux des forces de pressions : travail électrique $W' = U \times I \times t$.
- ▶ S'il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces de pression, on a simplement $\Delta H = Q$.
- ▶ On a négligé ΔE_c et ΔE_p , mais on peut les rajouter si besoin.

Démonstration de cette version du premier principe (n'est pas à connaître) :

Considérons un système fermé. Considérons une transformation monobare (pression extérieure p_{ext} constante), où dans l'état initial A et dans l'état final B la pression du système est $p_A = p_B = p_{\text{ext}}$.

La variation d'enthalpie entre A et B s'écrit alors :

$$\Delta H = H_B - H_A = U_B - U_A + p_B V_B - p_A V_A = W + Q + p_{\text{ext}}(V_B - V_A).$$

On décompose le travail : $W = W_{\text{pression}} + W'$.

Or pour une transformation monobare, $W_{\text{pression}} = -p_{\text{ext}}(V_B - V_A)$.

Il reste donc $\Delta H = W' + Q$.

3 – Capacité thermique à pression constante

Définition : capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante est définie par :

$$C_p = \frac{dH}{dT},$$

où on a pris le jeu de grandeurs d'état suffisant T, p, n : $H = H(T, p, n)$, et où on observe la variation de H en

gardant p et n fixés.

Ainsi si p et n sont constants et que T varie de dT , alors H varie de $dH = C_p dT$.

On définit aussi :

- Capacité thermique massique à pression constante : $c_p = \frac{C_p}{m}$
- Capacité thermique molaire à pression constante : $C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$ lien : $c_p = \frac{C_{p,m}}{M}$

Remarque : Avec le formalisme des dérivées partielles que vous verrez l'an prochain, on peut écrire $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n}$.

Expressions de l'enthalpie

► Pour un gaz parfait :

▷ L'enthalpie molaire ne dépend que de T : $H_m = H_m(T)$.

▷ La variation infinitésimale d'enthalpie est $dH = C_p dT \xrightarrow{\text{si } C_p = \text{cst}} \Delta H = C_p \Delta T$.

► Pour une phase condensée idéale :

▷ L'enthalpie molaire ne dépend que de T : $H_m = H_m(T)$.

▷ $C_V \simeq C_p$ que l'on note C sans préciser "pression constante" ou "volume constant".

▷ $\Delta H \simeq \Delta U \simeq C \Delta T$.

On démontre ces résultats dans les deux sous-parties ci-dessous.

↪₂₃ D'abord un exemple. Considérons 2 L d'eau, que l'on fait passer de $T = 10^\circ\text{C}$ à 60°C . Calculer la variation d'enthalpie du liquide. On donne $c_p = 4.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

↪₂₄ Application dans l'EC3.

a/ Démonstration dans le cas d'un gaz parfait

↪₂₅ En partant de la définition de H , montrer que H_m ne dépend que de T .

$$H_m = \frac{H}{n} = \frac{U}{n} + \frac{pV}{n} = U_m(T) + RT, \text{ ne dépend que de } T.$$

Prenons un système fermé ($n = \text{cst}$). Comme H ne dépend alors que de T , on a $dH = C_p dT$.

Enfin, si $C_p = \text{cst}$, on a :

$$\Delta H = \int dH = \int C_p dT = C_p \int dT = C_p \Delta T.$$

b/ Cas des phases condensées

Nous sommes intéressé par les variations de H :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \simeq \Delta U + \underbrace{V \times \Delta p}_{\text{car } V \text{ cst}}$$

Le second terme ci-dessus est en général négligeable devant le premier. Par exemple pour l'eau on peut montrer que $\frac{\Delta(pV)}{\Delta U} = 0.02 \times \frac{\Delta p_{\text{en bar}}}{\Delta T_{\text{en K}}}$. Ce dernier terme est en général petit, on a donc bien $\Delta(pV) \ll \Delta U$.

On a donc $\Delta H \simeq \Delta U$ et aussi $\Delta H_m \simeq \Delta U_m$. Or $U_m = U_m(T)$ (phase condensée idéale), donc $H_m = H_m(T)$.

4 – Coefficient de Laplace ou indice adiabatique

a/ Définition

Définition : coefficient de Laplace ou indice adiabatique

On définit

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

La valeur de γ est tabulée pour les différents corps purs. Il existe des expressions théoriques dans les cas simples, par exemple le gaz parfait monoatomique ($\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$) et diatomique ($\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ à température usuelle). Pour une phase condensée idéale $\gamma = 1$.

b/ Pour un gaz parfait : relation de Mayer et expressions de C_V et C_P

(n'est pas à connaître)

→₂₆ Montrer que pour un gaz parfait avec $n = \text{cst}$, on a la relation de Mayer $C_p - C_V = nR$. Partir pour cela de la définition de H .

$H = U + pV = U + nRT$, donc $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$, donc $C_p\Delta T = C_V\Delta T + nR\Delta T$.
D'où la relation voulue.

→₂₇ De Mayer et de la définition de γ , en déduire les expressions de C_V et C_p en fonction de γ .

Deux équations et deux inconnues :

$$\begin{cases} C_p = \gamma C_V \\ C_p - C_V = nR \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_V \\ \gamma C_V - C_V = nR \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_V \\ C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \end{cases}$$

Remarque : On a donc $C_p > C_V$, et donc $\gamma > 1$.

c/ Pour un gaz parfait : loi de Laplace

Loi de Laplace

Pour un gaz parfait subissant une évolution adiabatique et réversible, le produit pV^γ reste constant tout au long de la transformation : $pV^\gamma = \text{cst}$.

Deux façons d'exploiter ceci :

- ▶ Notons p_0 et V_0 la pression et le volume initiaux. On a

$$\forall t, \quad p(t) \times V(t)^\gamma = p_0 V_0^\gamma.$$

- ▶ Entre un état A et un état B :

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma.$$

Démonstration : dans le chapitre suivant. De même, les autres formes de la loi de Laplace seront abordées dans le chapitre suivant.

→₂₈ Application dans l'**EC4**.