

# Premier principe de la thermodynamique

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

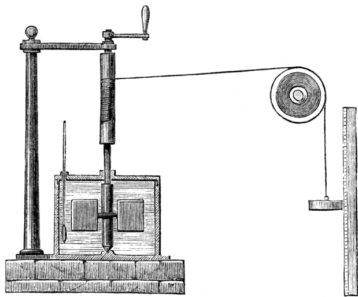
11 mai 2018

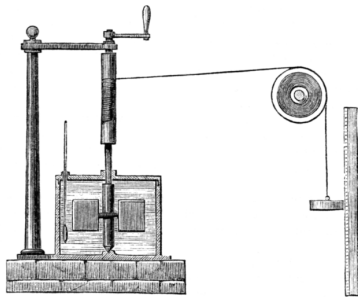
# Premier principe de la thermodynamique

Julien Cubizolles

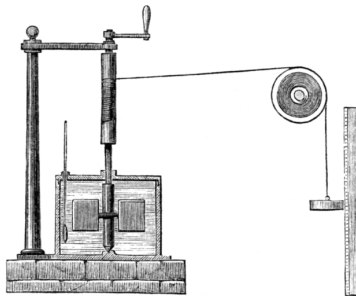
Lycée Louis le Grand

11 mai 2018

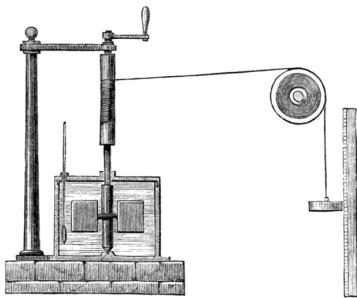




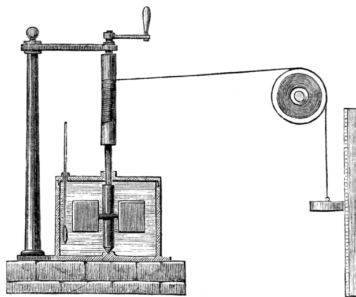
- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet



- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet
- ▶ on peut également élever cette température par un travail (frottement mécanique, effet Joule électrique)



- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet
- ▶ on peut également élever cette température par un travail (frottement mécanique, effet Joule électrique)
- ▶ En 1845, Joule mesure le travail mécanique/électrique pour chauffer de l'eau : détermination de la calorie (unité d'énergie thermique jusque là) en Joule (unité de travail)



- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet
- ▶ on peut également élever cette température par un travail (frottement mécanique, effet Joule électrique)
- ▶ En 1845, Joule mesure le travail mécanique/électrique pour chauffer de l'eau : détermination de la calorie (unité d'énergie thermique jusque là) en Joule (unité de travail)
- ▶ il obtient une valeur comparable que le travail soit mécanique ou électrique : **la chaleur (transfert thermique) a la même « nature » que le travail**





- ▶ on postule de plus qu'on peut définir pour chaque système une énergie qui peut varier par chaleur ou travail : elle devra aussi prendre en compte **l'agitation microscopique**

- ▶ on postule de plus qu'on peut définir pour chaque système une énergie qui peut varier par chaleur ou travail : elle devra aussi prendre en compte **l'agitation microscopique**
- ▶ quelles propriétés cette énergie doit-elle posséder ?

- ▶ on postule de plus qu'on peut définir pour chaque système une énergie qui peut varier par chaleur ou travail : elle devra aussi prendre en compte **l'agitation microscopique**
- ▶ quelles propriétés cette énergie doit-elle posséder ?
- ▶ on verra quelle énergie apporter pour chauffer un gaz/liquide, pour dilater un gaz, pour faire fondre un glaçon...

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

### 1.1 Travail et transfert thermique

### 1.2 Travail des forces de pression

### 1.3 Transfert thermique

## 2. Premier principe de la thermodynamique

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

## 6. Feynman

# Distinction

un système peut recevoir de l'énergie par **travail** (mécanique/électrique...)  
ou par **transfert thermique** (chaleur)

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,



# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté  $Q$ .

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté  $Q$ .
  - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté  $Q$ .
  - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
  - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté  $Q$ .
  - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
  - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**
  - ▶ il s'effectue **spontanément** du chaud vers le froid

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté  $Q$ .
  - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
  - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**
  - ▶ il s'effectue **spontanément** du chaud vers le froid

# Distinction

## Définition (Travail et transfert thermique)

Un système  $S$  fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté  $W$ .
  - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
  - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté  $Q$ .
  - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
  - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**
  - ▶ il s'effectue **spontanément** du chaud vers le froid

Ces deux grandeurs, de **même dimension**, s'expriment en joules. Elles sont algébriques, comptées **positives** par convention si la **variation** d'énergie de  $S$  correspondante est **positive**.

## Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à  $\mathcal{S}$ ) par un déplacement macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$



## Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à  $\mathcal{S}$ ) par un déplacement macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$

## Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à  $\mathcal{S}$ ) par un déplacement macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'une tension (imposée de l'extérieur) par la charge qui traverse  $\mathcal{S}$

## Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à  $\mathcal{S}$ ) par un déplacement macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'une tension (imposée de l'extérieur) par la charge qui traverse  $\mathcal{S}$
- ▶ le travail  $W$  reçu par un moteur est **négatif** car il fournit du travail à l'extérieur

## Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à  $\mathcal{S}$ ) par un déplacement macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de  $\mathcal{S}$
- ▶ produit d'une tension (imposée de l'extérieur) par la charge qui traverse  $\mathcal{S}$
- ▶ le travail  $W$  reçu par un moteur est **négatif** car il fournit du travail à l'extérieur
- ▶ un réfrigérateur **reçoit** un travail électrique **positif** de l'extérieur

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

- 1.1 Travail et transfert thermique
- 1.2 Travail des forces de pression**
- 1.3 Transfert thermique

## 2. Premier principe de la thermodynamique

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

## 6. Feynman

à toute variation de volume d'un système thermoélastique est associé un travail, puisqu'il faut exercer une force contre la pression du gaz

# Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)

# Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse  $m$  et d'aire  $S$  lié à un ressort de raideur  $k$



## Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse  $m$  et d'aire  $S$  lié à un ressort de raideur  $k$
- ▶ pression atmosphérique  $P_0$  surplombant le piston

## Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse  $m$  et d'aire  $S$  lié à un ressort de raideur  $k$
- ▶ pression atmosphérique  $P_0$  surplombant le piston

à l'équilibre mécanique :

$$P = P_0 + \frac{mg}{S} - \frac{k\Delta l}{S}$$

## Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse  $m$  et d'aire  $S$  lié à un ressort de raideur  $k$
- ▶ pression atmosphérique  $P_0$  surplombant le piston

à l'équilibre mécanique :

$$P = P_0 + \frac{mg}{S} - \frac{k\Delta l}{S}$$

### Gaz à l'équilibre mécanique

On détermine la pression dans un gaz à l'équilibre mécanique en écrivant l'équilibre mécanique des parois mobiles de l'enceinte qui le contient.

## Pression « extérieure »

le travail des forces de contact exercées sur la (les) frontière mobile de  $\mathcal{S}$  peut s'exprimer à l'aide de la variation du **volume** de  $\mathcal{S}$  et de l'action exercée par l'extérieur

## Pression « extérieure »

### Expression du travail des forces de pression

Le travail **élémentaire**  $\delta W$  reçu par un système compressible peut se mettre sous la forme :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}\delta V,$$

où  $\delta V$  représente le **volume élémentaire balayé** par une frontière mobile de l'enceinte du gaz et  $P_{\text{ext}}$  est la « **pression extérieure** » exercée. La transformation est une :

**compression** si  $\delta W > 0$ ,

**détente** si  $\delta W < 0$ .

## Pression « extérieure »

Cas d'une seule paroi mobile sur laquelle  $P_{ext}$  est uniforme

Le volume  $\delta V$  est alors la **variation** élémentaire de volume  $dV$  du fluide et on a  $\delta W = -P_{ext} dV$  et on a **compression** si et seulement si  $dV < 0$ .

Le travail total lors d'une transformation est alors

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

## Pression « extérieure »


- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre

## Pression « extérieure »


- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre
- ▶ valable aussi pour l'atmosphère résistant au gonflage d'un ballon



## Pression « extérieure »

- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre
- ▶ valable aussi pour l'atmosphère résistant au gonflage d'un ballon
- ▶  cas d'une masse sur un piston : c'est toujours la force **de contact** qui travaille, jamais directement la force **à distance** (poids de la masse)

## Pression « extérieure »

- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre
- ▶ valable aussi pour l'atmosphère résistant au gonflage d'un ballon
- ▶  cas d'une masse sur un piston : c'est toujours la force **de contact** qui travaille, jamais directement la force **à distance** (poids de la masse)

toute la « difficulté » sera de déterminer quoi prendre pour  $P_{\text{ext}}$

# Transformation brutale

## Travail lors d'une transformation brutale

On considère un gaz **initialement à l'équilibre thermodynamique**, brutalement mis hors d'équilibre par l'application d'une contrainte extérieure **stationnaire et uniforme**.

On désigne par  $P_f$  la pression **du gaz** à l'équilibre thermodynamique à **l'issue de la transformation** et  $\Delta V$  la variation de volume jusqu'au retour à l'équilibre. Le travail des forces de pression reçu par le gaz s'exprime selon :

$$W = -P_f \Delta V$$

# Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant  $F_{op}$  horizontalement sur un piston :

## Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant  $F_{op}$  horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression  $P$  n'est pas définie à chaque instant

## Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant  $F_{op}$  horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression  $P$  n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta\mathcal{E}_m = \Delta\mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

## Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant  $F_{op}$  horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression  $P$  n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta\mathcal{E}_m = \Delta\mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

- ▶  $P_{op} = F_{op}/S$  et  $P_{atm}$  uniformes et stationnaires donc :

$$W_{op \rightarrow pist} = -P_{op}\Delta V \text{ et } W_{atm \rightarrow pist} = -P_{atm}\Delta V$$

## Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant  $F_{op}$  horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression  $P$  n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta\mathcal{E}_m = \Delta\mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

- ▶  $P_{op} = F_{op}/S$  et  $P_{atm}$  uniformes et stationnaires donc :

$$W_{op \rightarrow pist} = -P_{op}\Delta V \text{ et } W_{atm \rightarrow pist} = -P_{atm}\Delta V$$

- ▶ à l'équilibre :  $P = P_{atm} + P_{op} \equiv P_f$



## Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant  $F_{op}$  horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression  $P$  n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \Delta \mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

- ▶  $P_{op} = F_{op}/S$  et  $P_{atm}$  uniformes et stationnaires donc :

$$W_{op \rightarrow pist} = -P_{op} \Delta V \text{ et } W_{atm \rightarrow pist} = -P_{atm} \Delta V$$

- ▶ à l'équilibre :  $P = P_{atm} + P_{op} \equiv P_f$
- ▶ finalement :

$$W_{piston \rightarrow gaz} = -W_{gaz \rightarrow piston} = W_{op \rightarrow piston} + W_{atm \rightarrow piston} = -P_f \Delta V$$

# Transformation brutale

- ▶ expression de  $P_f$  à adapter : pour un déplacement vertical  
$$P_f = P_{atm} + (m_{piston} + m_1)g/S$$
- ▶ ~~Non~~ en présence de frottements solides entre le piston et le cylindre  
$$P_f \neq P_{atm} + P_{op}$$
- ▶ le résultat n'est valable que globalement :  $P \neq P_{atm} + P_{op}$  au cours du mouvement, quand le piston accélère

# Transformation quasistatique

## Définition (Transformation quasistatique)

Une transformation est dite **quasistatique** si le système passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique infiniment voisins. Il est en particulier à chaque instant :

- ▶ à l'équilibre mécanique,
  - ▶ à l'équilibre thermique,
  - ▶ et en équilibre thermodynamique avec l'extérieur.
- 
- ▶ elle est nécessairement infiniment lente, mais la réciproque n'est pas vraie
  - ▶ réalisable en rajoutant une infinité de masses  $dm$  ou en exerçant une force  $F_{op}$  accrue par incréments infinitésimaux, et en attendant l'équilibre à chaque étape

# Travail lors d'une transformation quasistatique

## Travail lors d'une transformation quasistatique

Lors d'une transformation quasistatique,



- ▶ le travail élémentaire des forces de pression est :

$$\delta W = -PdV,$$

- ▶ le travail au cours d'une transformation finie est :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV.$$

avec  $P$  la pression du gaz, définie à chaque instant.

- ▶  on ne connaît pas  $P(V)$  a priori, son expression sera différente pour une isobare, une isotherme
- ▶  a priori le travail sera **différent** pour une transformation entre les mêmes états selon que la transformation est brutale ou quasistatique

# Représentation graphique d'un cycle

## Définition (Cycle thermodynamique)

Un cycle thermodynamique est une transformation à l'issue de laquelle tous les paramètres d'état du système reprennent leur valeur initiale.

# Représentation graphique d'un cycle

## Définition (Cycle thermodynamique)

Un cycle thermodynamique est une transformation à l'issue de laquelle tous les paramètres d'état du système reprennent leur valeur initiale.

## Lecture graphique

On considère un système parcourant de manière **quasistatique** un cycle thermodynamique. En notant  $\mathcal{A}$  l'aire de la trajectoire dans le diagramme de Clapeyron et  $W_{\odot}$  le travail des forces mécaniques reçu au cours d'un cycle, on a :

- ▶  $\mathcal{A} = |W_{\odot}|$ ,
- ▶  $W_{\odot} > 0$  si le cycle est parcouru dans le sens **trigonométrique**, il est alors dit **récepteur**,
- ▶  $W_{\odot} < 0$  si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**, il est alors dit **moteur**.

# Représentation graphique d'un cycle

## Lecture graphique

On considère un système parcourant de manière **quasistatique** un cycle thermodynamique. En notant  $\mathcal{A}$  l'aire de la trajectoire dans le diagramme de Clapeyron et  $W_{\odot}$  le travail des forces mécaniques reçu au cours d'un cycle, on a :

- ▶  $\mathcal{A} = |W_{\odot}|$ ,
  - ▶  $W_{\odot} > 0$  si le cycle est parcouru dans le sens **trigonométrique**, il est alors dit **récepteur**,
  - ▶  $W_{\odot} < 0$  si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**, il est alors dit **moteur**.
- 
- ▶ sur un cycle les variations des fonctions d'état ( $P, V, T$ ),  $U$  (voir plus tard) sont nulles mais  $W_{\odot}$  peut être non nul
  - ▶ si la transformation n'est **pas quasistatique**,  $W_{\odot} = - \int P_{ext} dV$

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

- 1.1 Travail et transfert thermique
- 1.2 Travail des forces de pression
- 1.3 Transfert thermique

## 2. Premier principe de la thermodynamique

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

## 6. Feynman



# Nature

## Modes de transfert thermique

Le transfert thermique entre deux objets (gaz, liquide, solide) à des températures initialement différentes s'effectue :

- ▶ par **conduction** : statistiquement, les plus agités perdent de l'énergie au profit des moins agités quand ils sont en contact
- ▶ par **convection** : brassage et uniformisation par mouvement relatif des zones chaudes à différentes températures
- ▶ par **rayonnement** : un corps émet d'autant plus d'énergie par rayonnement qu'il est chaud

# Nature

## Modes de transfert thermique

Le transfert thermique entre deux objets (gaz, liquide, solide) à des températures initialement différentes s'effectue :

- ▶ par **conduction** : statistiquement, les plus agités perdent de l'énergie au profit des moins agités quand ils sont en contact
- ▶ par **convection** : brassage et uniformisation par mouvement relatif des zones chaudes à différentes températures
- ▶ par **rayonnement** : un corps émet d'autant plus d'énergie par rayonnement qu'il est chaud

## Sens du transfert thermique

- ▶ le transfert thermique s'effectue **spontanément du corps le plus chaud vers le plus froid**
- ▶ il faut une **machine thermique** pour inverser ce sens spontané

# Nature

## Sens du transfert thermique

- ▶ le transfert thermique s'effectue **spontanément du corps le plus chaud vers le plus froid**
- ▶ il faut une **machine thermique** pour inverser ce sens spontané

par exemple, un réfrigérateur transfère de l'énergie thermique de son intérieur (froid) vers la pièce (plus chaude)

# Transformations adiabatiques

## Définition (Transformations adiabatiques)

Une transformation d'un système  $\mathcal{S}$  est dite **adiabatique** si le transfert thermique de l'extérieur vers  $\mathcal{S}$  est nul ( $Q = 0$ ).

Une paroi **athermane** (resp. **diathermane**) empêche (resp. permet) les transferts thermiques. Un système est dit **calorifugé** si ses parois sont athermanes.

$Q = 0$  n'est possible que si  $\mathcal{S}$  est **isolé**. On aura cependant  $Q$  négligeable si :

- ▶ on utilise un **isolant thermique** : vide (contre la conduction), laine de verre (contre la conduction/convection), feuille métallique (contre le rayonnement), isolant de toit (métallique + laine de verre)
- ▶ la transformation est **très rapide** devant le temps caractéristique de  $Q$  (pompe à vélo, allumage d'une allumette)

# Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de  $T$  constante  
sa température  $T_{th}$  ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

# Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de  $T$  constante

## Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température  $T_{th}$  ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

# Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de  $T$  constante

## Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température  $T_{th}$  ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

- ▶ on prendra un **gros** corps (piscine, atmosphère)

# Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de  $T$  constante

## Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température  $T_{th}$  ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

- ▶ on prendra un **gros** corps (piscine, atmosphère)
- ▶ on peut aussi fixer  $T_{th}$  par la coexistence liquide/glace à  $0^\circ\text{C}$  par exemple



# Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de  $T$  constante

## Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température  $T_{th}$  ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

- ▶ on prendra un **gros** corps (piscine, atmosphère)
- ▶ on peut aussi fixer  $T_{th}$  par la coexistence liquide/glace à  $0^\circ\text{C}$  par exemple
- ▶ on peut utiliser un système d'asservissement de la température du corps par chauffage/refroidissement actif

# Transformation réelle

- ▶ les transformations de tout système en contact avec l'atmosphère seront monothermes **aux temps longs**, on pourra les considérer adiabatiques **aux temps courts** si on utilise un bon isolant thermique

## Transformation réelle

- ▶ les transformations de tout système en contact avec l'atmosphère seront monothermes **aux temps longs**, on pourra les considérer adiabatiques **aux temps courts** si on utilise un bon isolant thermique
- ▶ les équilibres mécaniques (égalisation des pressions) seront le plus souvent établis beaucoup plus rapidement que les équilibres thermiques : dans une pompe à vélo la pression dans la chambre à air est toujours (soupape ouverte) celle dans la pompe mais la température de la pompe est transitoirement très supérieure à celle de l'atmosphère

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

- ▶ en mécanique du point/solide, le travail fait varier l'énergie cinétique

- ▶ en mécanique du point/solide, le travail fait varier l'énergie cinétique
- ▶ on souhaite définir pour tout système une grandeur énergétique dont les variations ne seront données que par le travail et/ou le transfert thermique

- ▶ en mécanique du point/solide, le travail fait varier l'énergie cinétique
- ▶ on souhaite définir pour tout système une grandeur énergétique dont les variations ne seront données que par le travail et/ou le transfert thermique
- ▶ cette grandeur aura alors la propriété de **conservativité** : elle ne variera pas spontanément, mais uniquement par l'énergie introduite de l'extérieur dans le système

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

## 2. Premier principe de la thermodynamique

### 2.1 Grandeurs conservatives

### 2.2 Énoncé

### 2.3 Propriétés de l'énergie interne

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

## 6. Feynman



# Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

# Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur  $X_e$

## Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur  $X_e$
- ▶ à une création interne  $X_c$

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

## Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur  $X_e$
- ▶ à une création interne  $X_c$

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

## Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur  $X_e$
- ▶ à une création interne  $X_c$

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

- ▶  $dX$  et  $\Delta X$  car ils correspondent à des variations (final - initial) d'une grandeur

## Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur  $X_e$
- ▶ à une création interne  $X_c$

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

- ▶  $dX$  et  $\Delta X$  car ils correspondent à des variations (final - initial) d'une grandeur
- ▶  $\delta X_e$  car il ne s'agit pas d'une telle variation

## Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif**  $X$  d'un système  $\mathcal{S}$ .  
Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur  $X_e$
- ▶ à une création interne  $X_c$

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

### Définition (Grandeur conservative)

$X$  est dite **conservative** si elle ne peut varier que par **transferts** avec l'extérieur. Elle est alors **conservée** pour un système **isolé**.

# Définition

- ▶ le nombre d'animaux dans une basse cour n'est pas une grandeur conservative (reproduction)
- ▶ leur masse l'est en revanche : elle croît avec l'alimentation nourriture amenée et décroît par des fonctions biologiques
- ▶ une force **conservative** permet de définir une énergie mécanique conservée
- ▶ l'énergie mécanique est-elle toujours conservative ?



# Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse  $m$  lancé à une vitesse  $v_0$  sur un plan incliné immobile

# Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse  $m$  lancé à une vitesse  $v_0$  sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à  $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$  et redescend

# Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse  $m$  lancé à une vitesse  $v_0$  sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à  $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$  et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue

# Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse  $m$  lancé à une vitesse  $v_0$  sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à  $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$  et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue
- ▶ augmentation de  $T$  donc de l'énergie microscopique : on postulera que l'**énergie totale** est conservative

# Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse  $m$  lancé à une vitesse  $v_0$  sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à  $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$  et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue
- ▶ augmentation de  $T$  donc de l'énergie microscopique : on postulera que l'**énergie totale** est conservative

Non conservation de  $\mathcal{E}_{mM}$

L'énergie mécanique macroscopique n'est pas conservée en présence de forces dissipatives.

# Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse  $m$  lancé à une vitesse  $v_0$  sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à  $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$  et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue
- ▶ augmentation de  $T$  donc de l'énergie microscopique : on postulera que l'**énergie totale** est conservative

Non conservation de  $\mathcal{E}_{mM}$

L'énergie mécanique macroscopique n'est pas conservée en présence de forces dissipatives.

cas des frottements fluides, solides

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

## 2. Premier principe de la thermodynamique

### 2.1 Grandeurs conservatives

### 2.2 Énoncé

### 2.3 Propriétés de l'énergie interne

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

## 6. Feynman

## Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système  $\mathcal{S}$ , on peut définir une **fonction d'état  $U$  additive**, nommée **énergie interne du système** telle que l'énergie totale  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{mM}} + U$ , avec  $\mathcal{E}_{\text{mM}} = \mathcal{E}_{\text{cM}} + \mathcal{E}_{\text{pot}_{\text{ext}}}$  l'énergie mécanique macroscopique, soit **conservative**. Si  $\mathcal{S}$  est fermé, sa variation  $\Delta (\mathcal{E}_{\text{mM}} + U)$  au cours d'une transformation **finie** est due **aux seuls transferts avec l'extérieur**. En notant :

- ▶  $W$  le travail de toutes les forces **non-conservatives** exercées par l'extérieur,
- ▶  $Q$  le transfert thermique reçu **de l'extérieur au niveau de l'interface**.

$$\text{on a: } \Delta (\mathcal{E}_{\text{mM}} + U) = W + Q.$$

Au cours d'une transformation **infinitésimale**, on a de même :

$$d (\mathcal{E}_{\text{mM}} + U) = \delta W + \delta Q.$$

- ▶  $\mathcal{E}_{\text{cM}}$  décrit le mouvement à l'échelle macroscopique : quantité de mouvement et rotation pour un solide, **mais pas** l'agitation microscopique
- ▶  $\mathcal{E}_{\text{pot}_{\text{ext}}}$  prend en compte le poids, les interactions avec des ressorts, des champs électriques, **mais pas** les interactions **entre constituants du système**



## Conditions usuelles

on distinguera souvent

- ▶  $W_p$  travail des forces de pression, dû aux variations de volume de  $\mathcal{S}$
- ▶  $W_a$  travail des autres forces (travail électrique dans une turbine, chimique dans une pile ou électrolyseur)

## Conditions usuelles

on distinguera souvent

- ▶  $W_p$  travail des forces de pression, dû aux variations de volume de  $\mathcal{S}$
- ▶  $W_a$  travail des autres forces (travail électrique dans une turbine, chimique dans une pile ou électrolyseur)

### Expression usuelle

$$\Delta(\mathcal{E}_{mM} + U) = W_p + W_a + Q \quad \text{et} \quad d(\mathcal{E}_{mM} + U) = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q.$$

## Conditions usuelles

### Expression usuelle

$$\Delta(\mathcal{E}_{mM} + U) = W_p + W_a + Q \quad \text{et:} \quad d(\mathcal{E}_{mM} + U) = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q.$$

### Cas particuliers

- Pour un système **macroscopiquement au repos**, cette relation s'écrit :

$$\begin{cases} \Delta U &= W + Q = W_p + W_a + Q \\ dU &= \delta W + \delta Q = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q \end{cases}$$

- Pour un système **isolé** :  $\mathcal{E}_{mM} + U = \text{cste.}$

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

## 2. Premier principe de la thermodynamique

### 2.1 Grandeurs conservatives

### 2.2 Énoncé

### 2.3 Propriétés de l'énergie interne

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

## 6. Feynman

Les propriétés qu'on prête à  $U$  sont essentielles pour que le premier principe soit « utile ».

# $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer

# $U$ fonction d'état


- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final

# $U$ fonction d'état


- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation




## $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation
- ▶  le travail  $W_{i \rightarrow f}$  et le transfert thermique  $Q_{i \rightarrow f}$  **dépendent du chemin suivi** : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :


# $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation
- ▶  le travail  $W_{i \rightarrow f}$  et le transfert thermique  $Q_{i \rightarrow f}$  **dépendent du chemin suivi** : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
  - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :  $W \neq 0 ; Q = 0$


# $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation
- ▶  le travail  $W_{i \rightarrow f}$  et le transfert thermique  $Q_{i \rightarrow f}$  **dépendent du chemin suivi** : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
  - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :  $W \neq 0 ; Q = 0$
  - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz)  $W = 0 ; Q \neq 0$


# $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation
- ▶  le travail  $W_{i \rightarrow f}$  et le transfert thermique  $Q_{i \rightarrow f}$  **dépendent du chemin suivi** : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
  - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :  $W \neq 0$  ;  $Q = 0$
  - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz)  $W = 0$  ;  $Q \neq 0$
  - ▶ les deux en même temps

# $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation
- ▶  le travail  $W_{i \rightarrow f}$  et le transfert thermique  $Q_{i \rightarrow f}$  **dépendent du chemin suivi** : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
  - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :  $W \neq 0$  ;  $Q = 0$
  - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz)  $W = 0$  ;  $Q \neq 0$
  - ▶ les deux en même temps
  - ▶ un travail mécanique (bon courage avec 400 W)

# $U$ fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états  $(T_i, V_i \dots)$  et  $(T_f, V_f, \dots)$  **ne dépend pas du chemin suivi** pour aller de  $i$  à  $f$  mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer  $\Delta U = U_f - U_i$  même si  $\mathcal{S}$  est **hors d'équilibre** durant la transformation
- ▶  le travail  $W_{i \rightarrow f}$  et le transfert thermique  $Q_{i \rightarrow f}$  **dépendent du chemin suivi** : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
  - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :  $W \neq 0$  ;  $Q = 0$
  - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz)  $W = 0$  ;  $Q \neq 0$
  - ▶ les deux en même temps
  - ▶ un travail mécanique (bon courage avec 400 W)
- ▶  $dU$  est une **différentielle exacte** : elle s'exprime à l'aide des dérivées partielles de  $U$  au contraire de  $\delta W$  et  $\delta Q$

# $U$ additive

- ▶ on peut traiter des systèmes **non-uniformes, hétérogènes** : connaître l'équation d'état d'un gaz, d'un métal, d'un plastique...permettra de connaître l'énergie d'une machine thermique
- ▶ valable uniquement dans l'hypothèse de **couplage faible** : faux pour l'énergie gravitationnelle, faux si les interactions de surface ne sont pas négligeables.

# Détermination de $U$ et $Q$

on ne peut **mesurer** que  $W$  :

Établissement de  $U(T, V, \dots)$  on établira  $U(T, V, \dots)$  en mesurant  $W$   
sur des transformations adiabatiques :

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{mM}) = W$$



## Détermination de $U$ et $Q$

on ne peut **mesurer** que  $W$  :

Établissement de  $U(T, V, \dots)$  on établira  $U(T, V, \dots)$  en mesurant  $W$   
sur des transformations adiabatiques :

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{mM}) = W$$

Détermination de  $Q$  au cours d'une transformation pour un système dont  
 $U(T, V, \dots)$  est connue :

$$Q = \underbrace{\Delta(U + \mathcal{E}_{mM})}_{\text{calculée}} - \underbrace{W}_{\text{mesurée}}$$

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
  - 3.1 Énergie interne du gaz parfait
  - 3.2 Capacité thermique à volume constant
  - 3.3 Énergie interne d'une phase condensée idéale
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

# 1<sup>re</sup> loi de Joule

on admet :

## 1<sup>re</sup> loi de Joule

L'énergie interne  $U$  de tout gaz parfait (**quelle que soit son atomicité**) est une fonction d'état **additive** ne dépendant **que de la température** et croissante avec elle. Pour un système fermé de nombre de moles  $n$  et de masse  $m$ , on a :

$$U = nU_m(T) = mu(T),$$

avec  $U_m$  l'énergie interne molaire et  $u$  l'énergie interne massique.

- ▶  $U$  est une grandeur **additive**
- ▶  $U_m$  et  $u$  sont les grandeurs **intensives** associées

# Rôle de l'atomicité

## Gaz mono et polyatomiques

L'énergie interne molaire d'un gaz parfait **monoatomique** est

$$U_m = 3RT/2.$$

Celle d'un gaz parfait **polyatomique** vérifie  $U_m \geq \frac{3}{2}RT$ .

- ▶ gaz monoatomique  $He, Ne, Ar, Kr \dots$
- ▶ gaz diatomique  $O_2, N_2, Cl_2$
- ▶ gaz triatomique  $CO_2, H_2O$

# Interprétation statistique de la température

## Interprétation statistique de la température

- ▶ pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie microscopique d'une particule de masse  $m$  est l'énergie cinétique de translation
$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

## Interprétation statistique de la température

- ▶ pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie microscopique d'une particule de masse  $m$  est l'énergie cinétique de translation  
 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$
- ▶ l'énergie interne sera alors :

$$U = \frac{nm\mathcal{N}_A}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3nm\mathcal{N}_A}{2} \langle v_x^2 \rangle$$

$$U_m = \frac{3m\mathcal{N}_A}{2} \langle v_x^2 \rangle$$

avec  $\langle v_x^2 \rangle$  la moyenne du carré de la vitesse selon  $x$   
(= $\langle v_y^2 \rangle$  =  $\langle v_z^2 \rangle$  par **isotropie**)



## Interprétation statistique de la température

- ▶ pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie microscopique d'une particule de masse  $m$  est l'énergie cinétique de translation  
 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$
- ▶ l'énergie interne sera alors :

$$U = \frac{nm\mathcal{N}_A}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3nm\mathcal{N}_A}{2} \langle v_x^2 \rangle$$
$$U_m = \frac{3m\mathcal{N}_A}{2} \langle v_x^2 \rangle$$

avec  $\langle v_x^2 \rangle$  la moyenne du carré de la vitesse selon  $x$   
(= $\langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  par **isotropie**)

- ▶ avoir  $U_m = 3RT/2$  équivaut à :

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{RT}{2\mathcal{N}_A} = \frac{k_B T}{2}$$

la température décrit **l'énergie cinétique moyenne**

# Interprétation statistique de la température

- ▶ pour un gaz **polyatomique**,  $U_m > 3RT/2$  car une molécule polyatomique possède des degrés de liberté de rotation et de vibration
- ▶ pour un gaz **diatomique**  $U_m = 5RT/2$  aux températures usuelles car on rajoute  $RT/2$  pour la **rotation** autour des **2** axes de rotation possibles
- ▶ il faut des températures très élevées ( $\geq 3000$  K pour  $N_2$ ) pour voir apparaître les énergies correspondant à la **vibration**

# Interprétation statistique de la pression

- ▶ la relation des gaz parfaits donne :

$$\frac{RT}{2\mathcal{N}_A} = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{6} = \frac{PV}{2\mathcal{N}_A} \rightarrow P = n^* m \langle v^2 \rangle / 3,$$

avec  $n^*$  le nombre de molécules par unité de volume.

- ▶ cette relation reste valable pour **un gaz polyatomique**

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
  - 3.1 Énergie interne du gaz parfait
  - 3.2 Capacité thermique à volume constant
  - 3.3 Énergie interne d'une phase condensée idéale
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

- ▶ quelle énergie thermique faut-il apporter pour augmenter l'agitation thermique sans travail ?

- ▶ quelle énergie thermique faut-il apporter pour augmenter l'agitation thermique sans travail ?
- ▶ on considère des transformations **isochores** pour que le travail des forces de pression soit nul

# Transformations isochores

# Transformations isochores

- ▶ pour  $\mathcal{S}$  thermoélastique fermé, les paramètres d'état sont  $P$ ,  $T$ ,  $V$ ,  
reliés par une fonction d'état



# Transformations isochores

- ▶ pour  $\mathcal{S}$  thermoélastique fermé, les paramètres d'état sont  $P$ ,  $T$ ,  $V$ , reliés par une fonction d'état
- ▶ on peut donc décrire une transformation à l'aide des **seules** variations de  $T$ ,  $V$ , ou  $P$ ,  $T$ , ou  $P$ ,  $V$ , la variation du 3<sup>e</sup> paramètre étant donnée par l'équation d'état

## Transformations isochores

- ▶ pour  $\mathcal{S}$  thermoélastique fermé, les paramètres d'état sont  $P, T, V$ , reliés par une fonction d'état
- ▶ on peut donc décrire une transformation à l'aide des **seules** variations de  $T, V$ , ou  $P, T$ , ou  $P, V$ , la variation du 3<sup>e</sup> paramètre étant donnée par l'équation d'état
- ▶ on choisira le couple  $T, V$  pour étudier les variations de  $U$

# Transformations isochores

## Définition (Capacité thermique à volume constant)

La **capacité thermique à volume constant**, notée  $C_V$  d'un système fermé est le taux de variation de son énergie interne  $U$  avec sa température  $T$  au cours d'une transformation **isochore**. On a donc :

$$\text{quand: } V = \text{cste} \quad dU = C_V dT \quad \rightarrow \quad U_f - U_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

On définit les grandeurs **intensives** associées :

$C_{Vm}$  capacité thermique **molaire** à volume constant (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$c_V$  capacité thermique **massique** à volume constant (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

# Transformations isochores

## Définition (Capacité thermique à volume constant)

La **capacité thermique à volume constant**, notée  $C_V$  d'un système fermé est le taux de variation de son énergie interne  $U$  avec sa température  $T$  au cours d'une transformation **isochore**. On a donc :

$$\text{quand: } V = \text{cste} \quad dU = C_V dT \quad \rightarrow \quad U_f - U_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

On définit les grandeurs **intensives** associées :

$C_{Vm}$  capacité thermique **molaire** à volume constant (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$c_V$  capacité thermique **massique** à volume constant (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

- ▶ analogie avec l'électrocinétique  $\Delta \text{charge} = C \Delta \text{tension}$
- ▶  $C_V$  dépend a priori de  $T$  et  $V$

▶ on peut écrire :  $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) dV$   $C_V \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

## Cas du gaz parfait

### Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est **indépendante du volume**. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} = \frac{3R}{2} & \text{monoatomique} \\ C_{Vm} \geq \frac{3R}{2} & \text{polyatomique} \\ C_{Vm} = \frac{5R}{2} & \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent,  $C_V$  sera pratiquement constant avec  $T$  et on aura, **au cours de toute transformation** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T.$$

## Cas du gaz parfait

### Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est **indépendante du volume**. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} = \frac{3R}{2} & \text{monoatomique} \\ C_{Vm} \geq \frac{3R}{2} & \text{polyatomique} \\ C_{Vm} = \frac{5R}{2} & \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent,  $C_V$  sera pratiquement constant avec  $T$  et on aura, **au cours de toute transformation** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T.$$

►  $U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$  ne dépend que de  $T_f$  et  $T_i$

## Cas du gaz parfait


### Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est **indépendante du volume**. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} = \frac{3R}{2} & \text{monoatomique} \\ C_{Vm} \geq \frac{3R}{2} & \text{polyatomique} \\ C_{Vm} = \frac{5R}{2} & \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent,  $C_V$  sera pratiquement constant avec  $T$  et on aura, **au cours de toute transformation** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T.$$

- ▶  $U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$  ne dépend que de  $T_f$  et  $T_i$
- ▶  faux pour tout système qui n'est **pas un gaz parfait** :  
 $U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$  dépend aussi de  $V_f$  et  $V_i$

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
  - 3.1 Énergie interne du gaz parfait
  - 3.2 Capacité thermique à volume constant
  - 3.3 Énergie interne d'une phase condensée idéale
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman



## $U_m$ ne dépend encore que de $T$

### Énergie interne d'une phase condensée idéale


L'énergie interne d'une phase condensée **indilatable et incompressible** ne dépend **que de la température**. On a :

$$dU = C dT$$

avec  $C$  la capacité thermique.

Quand on pourra considérer  $C$  constant avec  $T$ , on aura :

$$\Delta U = C\Delta T = nC_m\Delta T = mc\Delta T$$

- ▶  la raison est fondamentalement différente du cas du GP
- ▶  $C$  ne pourra varier qu'avec  $T$  puisque  $V = \text{cste}$

# Ordres de grandeur

## Définition (Calorie)

La **calorie** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20 °C.

- ▶ elle varie légèrement avec la température
- ▶  $c = 1 \text{ cal/K/g}$

# Ordres de grandeur

## Définition (Calorie)

La **calorie** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20 °C.

## Loi de Dulong et Petit (HP)

À haute température, la capacité thermique molaire de tout solide cristallin tend vers la valeur  $C_m = 3R$ .

# Ordres de grandeur

## Définition (Calorie)

La **calorie** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20 °C.

permet d'estimer facilement  $c$  pour un métal

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
- 4. Bilans d'énergie**
5. Enthalpie
6. Feynman

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
- 4. Bilans d'énergie**
  - 4.1 Exercice : transformations de gaz parfait**
  - 4.2 Bilans pour un gaz parfait fermé
  - 4.3 Exercice : retour sur le frottement
5. Enthalpie
6. Feynman

# Transformations de gaz parfait

On considère un gaz parfait initialement en équilibre thermodynamique avec l'extérieur. Il subit une transformation qui l'amène dans un nouvel état d'équilibre. Seul le travail des forces de pression intervient ( $W_a = 0$ ).

- 1 On augmente sa température de manière isochore. Que peut-on dire du signe : de la variation de pression ; du travail des forces de pression reçu ; du transfert thermique reçu ?
- 2 On comprime le gaz. Que peut-on dire du signe : de la variation de volume ; de la variation de pression ; de la variation de température ; du travail des forces de pression reçu ; du transfert thermique reçu ; du signe du travail fourni par l'opérateur ?
- 3 Même question pour une compression **adiabatique** ; puis pour une compression en contact avec un **thermostat** à la température initiale du gaz.

## Correction

- $\Delta P > 0; W_P = 0; \Delta U > 0 \rightarrow Q > 0$
- $\Delta V < 0; \Delta P$  dépend de  $\Delta T$  qui peut être quelconque. Avec un thermostat très froid, on pourra avoir  $P$  et  $T$  qui diminuent même si  $V$  diminue.  $W_P > 0; Q$  peut être positif ou négatif, tout comme le travail fourni par l'opérateur.
- adiabatique**  $Q = 0; W > 0 \rightarrow \Delta T > 0$ . On était à l'équilibre au départ, il faut donc augmenter  $P$  pour diminuer  $V$ ;  
 $W_{op} > 0$ .  
**isotherme**  $\Delta T = 0 \rightarrow \Delta P > 0$ , donc  $W_{op} > 0, Q < 0$ .



1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
- 4. Bilans d'énergie**
  - 4.1 Exercice : transformations de gaz parfait
  - 4.2 Bilans pour un gaz parfait fermé**
  - 4.3 Exercice : retour sur le frottement
5. Enthalpie
6. Feynman

cas où seules les forces de pression travaillent, expressions à savoir retrouver

Un paramètre est fixé

Transformation	Relation	$\Delta U$	$W$	$Q$
iso $T_0$	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$	$-W$
iso $V_0$	$P_f/T_f = P_i/T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	0	$\Delta U$
iso $P_0$	$V_f/T_f = V_i/T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	$-P_0(V_f - V_i)$	$\Delta U - W$
mono $T_e$	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-P_f(V_f - V_i)$ si brutale	$Q = -W$

on peut tracer les trajectoires en coordonnées de Clapeyron

cas où seules les forces de pression travaillent, expressions à savoir retrouver

Un paramètre est fixé

Transformation	Relation	$\Delta U$	$W$	$Q$
iso $T_0$	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$	$-W$
iso $V_0$	$P_f/T_f = P_i/T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	0	$\Delta U$
iso $P_0$	$V_f/T_f = V_i/T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	$-P_0(V_f - V_i)$	$\Delta U - W$
mono $T_e$	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-P_f(V_f - V_i)$ si brutale	$Q = -W$

on peut tracer les trajectoires en coordonnées de Clapeyron

Transformations adiabatiques

Transformation	Relation	$\Delta U$	$W$	$Q$
brutale $P_e$	$P_e V_f/T_f = P_i V_i/T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	$-P_e(V_f - V_i)$	0
quasistatique	Laplace (cf 2 <sup>e</sup> principe)	$C_V(T_f - T_i)$	$\Delta U$	0

## Cas d'un thermostat (phase condensée idéale)

on considère  $\mathcal{S}$  en contact avec un thermostat (notée  $th$ ), leur réunion est l'univers

- ▶  $Q_{\rightarrow th} = \Delta U_{th}$  et pour une phase condensée  $\Delta U_{th} = C\Delta T_{th}$ . Il faut donc  $C \rightarrow \infty$  pour avoir  $\Delta T_{th} = 0$  avec  $Q_{\rightarrow th} \neq 0$

## Cas d'un thermostat (phase condensée idéale)

on considère  $\mathcal{S}$  en contact avec un thermostat (notée  $th$ ), leur réunion est **l'univers**

- ▶  $Q_{\rightarrow th} = \Delta U_{th}$  et pour une phase condensée  $\Delta U_{th} = C\Delta T_{th}$ . Il faut donc  $C \rightarrow \infty$  pour avoir  $\Delta T_{th} = 0$  avec  $Q_{\rightarrow th} \neq 0$



$$\Delta U_{univers} = 0 = \Delta U_{th} + \Delta U_S \rightarrow Q_{th \rightarrow S} = -\Delta U_{th}$$

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
- 4. Bilans d'énergie**
  - 4.1 Exercice : transformations de gaz parfait
  - 4.2 Bilans pour un gaz parfait fermé
  - 4.3 Exercice : retour sur le frottement**
5. Enthalpie
6. Feynman

# Retour sur le frottement

On reprend l'exemple du palet glissant sur un plan incliné.

- Déterminer la variation d'énergie mécanique du système palet + plan incliné au cours de la transformation.
  - En déduire sa variation d'énergie interne en considérant l'ensemble isolé thermiquement de l'extérieur.
  - En déduire la variation de température de l'ensemble à l'équilibre thermodynamique en fonction des capacités thermiques  $C_1$  et  $C_2$ .
- le travail non conservatif  $W_1$  et le transfert thermique  $Q_1$  reçus par le palet,
  - le travail non conservatif  $W_2$  et le transfert thermique  $Q_2$  reçus par le plan incliné

Que retrouve-t-on ?

- La capacité thermique massique du cuivre est  $c_m = 380 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Déterminer l'élévation de température pour une masse  $m_1 = 1 \text{ kg}$  de cuivre lancée à  $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  qui s'arrête quand son altitude a augmenté de  $\Delta z = 4,5 \text{ m}$  sur une plaque de cuivre de masse  $m_2 = 1 \text{ kg}$ .
  - Quelle devrait être la vitesse initiale pour que l'arrêt par frottement de ce même palet sur le plan maintenant à l'horizontale produise une élévation de température de  $1 \text{ K}$  ?
- Peut-on décrire l'évolution de la température au cours de la transformation ? Cela a-t-il une importance ?

## Correction

- $\Delta \mathcal{E}_m = m_1 g \Delta z < 0 - \frac{1}{2} m_1 v_0^2$
  - $\Delta \mathcal{E}_m + \Delta U = 0 \rightarrow \Delta U = \frac{1}{2} m_1 v_0^2 - m_1 g \Delta z$
  - $\Delta T = \frac{\frac{1}{2} m_1 v_0^2 - m_1 g \Delta z}{C_1 + C_2}$
- palet  $\frac{1}{2} m_1 v_0^2 - m_1 g \Delta z = -W_f$  donc  $\Delta U_1 = C_1 \Delta T = Q_{\rightarrow 1}$
  - plan  $\Delta U_2 = C_2 \Delta T = Q_{\rightarrow 2}$

Toute l'énergie perdue par frottement  $-W_f$  sert à élever la température.

- palet :  $\Delta \mathcal{E}_{\text{mec}} = W_{\rightarrow \text{palet}} = \frac{1}{2} m v_0^2 - m g \Delta z$  et  
 $\Delta \mathcal{E} = W + Q \rightarrow Q = C_{\text{palet}} \Delta T = \frac{C_{\text{palet}}}{C_{\text{palet}} + C_{\text{plan}}} \left( \frac{1}{2} m v_0^2 - m g \Delta z \right)$
- $\Delta T = \frac{\frac{1}{2} m v_0^2 - m g \Delta z}{C_1 + C_2} = 7,8 \text{ mK}$ .
  - $v_0 = \sqrt{2(C_1 + C_2)m} = 39 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Non, augmentation continue de l'agitation et transfert thermique en même temps, dépendra de  $v_0$ , mais on ne s'intéresse qu'à des variations entre états d'équilibre thermo.



1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
- 5. Enthalpie**
6. Feynman

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

## 2. Premier principe de la thermodynamique

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

### 5.1 Étude des transformations monobares

### 5.2 Enthalpies de systèmes modèles

### 5.3 Transition de phase

## 6. Feynman

# Enthalpie

# Enthalpie

- ▶  $\Delta U$  caractérise  $Q$  pour une **isochore** (enceinte fermée)

# Enthalpie

- ▶  $\Delta U$  caractérise  $Q$  pour une **isochore** (enceinte fermée)
- ▶ de nombreuses transformations sont **monobares** : liquide/solide en contact avec l'atmosphère, piston mobile contre une force constante, changement d'état

# Enthalpie

- ▶  $\Delta U$  caractérise  $Q$  pour une **isochore** (enceinte fermée)
- ▶ de nombreuses transformations sont **monobares** : liquide/solide en contact avec l'atmosphère, piston mobile contre une force constante, changement d'état
- ▶ on cherche une nouvelle fonction d'état caractérisant  $Q$  pour une **monobare**

# Enthalpie

- ▶  $\Delta U$  caractérise  $Q$  pour une **isochore** (enceinte fermée)
- ▶ de nombreuses transformations sont **monobares** : liquide/solide en contact avec l'atmosphère, piston mobile contre une force constante, changement d'état
- ▶ on cherche une nouvelle fonction d'état caractérisant  $Q$  pour une **monobare**

## Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie**  $H$ , par  $H = U + PV$

# Enthalpie

## Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie**  $H$ , par  $H = U + PV$  ainsi que

- ▶ l'**enthalpie molaire**,  $H_m = U_m + PV_m$ , avec  $V_m$  le volume molaire,
- ▶ l'**enthalpie massique**  $h = u + P/\rho$ , avec  $\rho$  la masse volumique.



# Enthalpie

## Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie**  $H$ , par  $H = U + PV$

## Propriété

L'enthalpie est une **fonction d'état additive**. Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\Delta(\mathcal{E}_{mM} + H) = W_a + Q_p$$

en notant  $Q_p$  le transfert thermique **monobare**.

# Enthalpie

## Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie**  $H$ , par  $H = U + PV$

## Propriété

L'enthalpie est une **fonction d'état additive**. Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\Delta(\mathcal{E}_{mM} + H) = W_a + Q_p$$

en notant  $Q_p$  le transfert thermique **monobare**.

- ▶ l'expression de  $\Delta H$  est valable même si  $W_p$  est **non nul**
- ▶ du grec « θάλλω » : chauffer/couver
- ▶  $H$  est en particulier adaptée pour les transformations chimiques, très souvent monobares

# Capacité thermique à pression constante

On adapte la définition des capacités thermiques aux transformations monobares

# Capacité thermique à pression constante

On adapte la définition des capacités thermiques aux transformations monobares

## Définition (Capacité thermique à pression constante)

La **capacité thermique à pression constante**, notée  $C_P$  d'un système fermé est le taux de variation de son enthalpie  $H$  avec sa température  $T$  au cours d'une transformation **isobare**. On a donc :

$$\text{quand: } P = \text{cste} \quad dH = C_P dT \quad \rightarrow \quad H_f - H_i = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$$

On définit les grandeurs **intensives** associées :

$C_{Pm}$  capacité thermique **molaire** à pression constante (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$c_P$  capacité thermique **massique** à pression constante (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

## Capacité thermique à pression constante

- ▶ on a également  $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$  sur une **monobare** puisque  $H$  est une **fonction d'état**, indépendante du chemin suivi
- ▶  $C_{Pm}$  dépend a priori de  $T$  et  $P$
- ▶ on peut écrire :  $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$   $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

## 2. Premier principe de la thermodynamique

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

### 5.1 Étude des transformations monobares

### 5.2 Enthalpies de systèmes modèles

### 5.3 Transition de phase

## 6. Feynman

# Gaz parfait

## 2<sup>e</sup> loi de Joule

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On dit qu'il vérifie la 2<sup>e</sup> loi de Joule.

## Variation de $H$

La variation d'enthalpie d'un gaz parfait **au cours de toute transformation** se calcule selon :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT.$$

# Relation de Mayer

## Relation de Mayer

Les capacités molaires d'un gaz parfait vérifient la relation de Mayer

$C_{P,m} - C_{V,m} = R$ . En posant  $\gamma \equiv \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ , on a :

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

## Expressions

- ▶ GP monoatomique  $\gamma = 5/3 \simeq 1,67$
- ▶ GP diatomique  $\gamma \simeq 7/5 = 1,4$  aux températures usuelles



## Phase condensée idéale

pour  $H_2O$ , ( $c = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )

- ▶ une compression de 10 bar donne une variation de volume négligeable, soit  $\Delta(Pv) = v\Delta P = 1 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▶ pour une même énergie  $c\Delta T = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  donne  $\Delta T = 0,2 \text{ K}$
- ▶ on aura toujours  $\Delta(PV) \ll C\Delta T$  pour des variations raisonnables de  $T$  et  $P$ , soit  $\Delta H \simeq \Delta U$

## Phase condensée idéale

pour  $H_2O$ , ( $c = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )

- ▶ une compression de 10 bar donne une variation de volume négligeable, soit  $\Delta(Pv) = v\Delta P = 1 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▶ pour une même énergie  $c\Delta T = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  donne  $\Delta T = 0,2 \text{ K}$
- ▶ on aura toujours  $\Delta(PV) \ll C\Delta T$  pour des variations raisonnables de  $T$  et  $P$ , soit  $\Delta H \simeq \Delta U$

$U \simeq H$

On peut **confondre** l'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée dans les conditions usuelles de pression. On a alors

$$\Delta U \simeq \Delta H = Q + W_a = \int_{T_i}^{T_f} C dT.$$

## 1. Énergie échangée lors d'une transformation

## 2. Premier principe de la thermodynamique

## 3. Énergies internes de systèmes modèles

## 4. Bilans d'énergie

## 5. Enthalpie

### 5.1 Étude des transformations monobares

### 5.2 Enthalpies de systèmes modèles

### 5.3 Transition de phase

## 6. Feynman

# Enthalpie massique de changement d'état

# Enthalpie massique de changement d'état

- ▶ il y a augmentation de l'énergie microscopique lors d'une transition de phase vers un état **plus désordonné, à température et pression constantes**

## Enthalpie massique de changement d'état

- ▶ il y a augmentation de l'énergie microscopique lors d'une transition de phase vers un état **plus désordonné, à température et pression constantes**
- ▶ il faut en effet apporter l'énergie correspondant à l'énergie d'interaction attractive pour briser des liaisons/disperser les molécules

## Enthalpie massique de changement d'état

- ▶ il y a augmentation de l'énergie microscopique lors d'une transition de phase vers un état **plus désordonné, à température et pression constantes**
- ▶ il faut en effet apporter l'énergie correspondant à l'énergie d'interaction attractive pour briser des liaisons/disperser les molécules
- ▶ la transformation peut être monobare, monotherme : on caractérise cette énergie par l'**enthalpie**

# Enthalpie massique de changement d'état

## Définition (Enthalpie massique de changement d'état)

On considère le changement d'état **monobare et monotherme** d'un corps pur  $C$  entre une phase 1 et une phase 2 à  $T$  et à la pression d'équilibre  $P_e(T)$

On nomme **enthalpie massique de changement d'état de 1 à 2**, ou **chaleur latente de changement d'état** à la température  $T$ , notée  $l_{1 \rightarrow 2}(T)$  la variation d'enthalpie d'une unité de masse de  $C$  lors de la transformation  $\mathcal{T}$  entre :

- ▶  $C$  à  $T, P_e(T)$  entièrement dans l'état 1,
- ▶  $C$  à  $T, P_e(T)$  entièrement dans l'état 2,



## Expression

L'enthalpie massique de changement d'état,  $l_{1 \rightarrow 2}(T)$  ne dépend que de la température  $T$  :

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$l_{1 \rightarrow 2}(T) = q_P(T)$  représente le transfert thermique massique lors de  $\mathcal{T}$  si elle est réalisée **de manière monobare**, avec  $w_a = 0$ .

La transformation  $\mathcal{T}$  peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

## Expression

L'enthalpie massique de changement d'état,  $l_{1 \rightarrow 2}(T)$  ne dépend que de la température  $T$  :

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$l_{1 \rightarrow 2}(T) = q_P(T)$  représente le transfert thermique massique lors de  $\mathcal{T}$  si elle est réalisée **de manière monobare**, avec  $w_a = 0$ .

La transformation  $\mathcal{T}$  peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

## Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation**  $l_{\text{vap}}$ , **sublimation**  $l_{\text{sub}}$  et de **fusion**  $l_{\text{fus}}$  correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

## Expression

L'enthalpie massique de changement d'état,  $l_{1 \rightarrow 2}(T)$  ne dépend que de la température  $T$  :

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$l_{1 \rightarrow 2}(T) = q_P(T)$  représente le transfert thermique massique lors de  $\mathcal{T}$  si elle est réalisée **de manière monobare**, avec  $w_a = 0$ .

La transformation  $\mathcal{T}$  peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

## Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation**  $l_{\text{vap}}$ , **sublimation**  $l_{\text{sub}}$  et de **fusion**  $l_{\text{fus}}$  correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

## Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation**  $l_{\text{vap}}$ , **sublimation**  $l_{\text{sub}}$  et de **fusion**  $l_{\text{fus}}$  correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

► on a évidemment :  $l_{\text{liquéfaction}} = -l_{\text{vaporisation}}$

## Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation**  $l_{\text{vap}}$ , **sublimation**  $l_{\text{sub}}$  et de **fusion**  $l_{\text{fus}}$  correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

- ▶ on a évidemment :  $l_{\text{liquéfaction}} = -l_{\text{vaporisation}}$
- ▶ on peut aussi définir **l'énergie interne massique de changement d'état**, notée  $\Delta u_{1 \rightarrow 2}(T) = u_2(T, P_e(T)) - u_1(T, P_e(T))$  lors de la transformation  $\mathcal{T}$ . Elle ne dépend elle aussi que de la température.

# Ordres de grandeur et variations

## Fusion

valeurs à la température de fusion à  $P^\circ$ , varient peu avec  $T$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	<i>H2O</i>	<i>Fe</i>
$l(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	333	233

## Vaporisation

valeurs à la température de vaporisation à  $P^\circ$  de l'ordre de  $1 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	<i>H2O</i>	<i>CO2</i>
$l(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	2260	570

# Ordres de grandeur et variations

## Fusion

valeurs à la température de fusion à  $P^\circ$ , varient peu avec  $T$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H2O	Fe
$l(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	333	233

## Vaporisation

valeurs à la température de vaporisation à  $P^\circ$  de l'ordre de  $1 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H2O	CO2
$l(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	2260	570

- ▶ il faut 540 fois plus d'énergie pour vaporiser un gramme d'eau que pour le chauffer d'un degré
- ▶  $l_v(T)$  s'annule avec une tangente verticale au **point critique** (montré l'année prochaine), elle est à peu près constante loin du point critique

## Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

On étudie la fusion et la vaporisation de l'eau par ébullition dans un calorimètre parfaitement calorifugé comportant un thermomètre, un agitateur, et une résistance chauffante. La pression atmosphérique au dessus du calorimètre est  $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ . On note  $c$  la capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante entre  $0^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  et  $\mu$  la valeur en eau du calorimètre : la capacité thermique du (calorimètre + accessoires + air) est donc  $\mu c$ .

- ▶ À l'instant initial  $t_0$ , une masse  $m_g$  de glace coexiste avec de l'eau liquide à  $\theta = 0^\circ\text{C}$ . La masse totale (liquide + glace) est  $m_{tot}$ .
- ▶ La résistance chauffante est alimentée avec une puissance constante  $\mathcal{P}$ . Le thermomètre indique une température constante jusqu'à l'instant  $t_1$  où elle commence à croître jusqu'à atteindre  $\theta = 100^\circ\text{C}$  à l'instant  $t_2$ .



## Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

On étudie la fusion et la vaporisation de l'eau par ébullition dans un calorimètre parfaitement calorifugé comportant un thermomètre, un agitateur, et une résistance chauffante. La pression atmosphérique au dessus du calorimètre est  $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ . On note  $c$  la capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante entre  $0^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  et  $\mu$  la valeur en eau du calorimètre : la capacité thermique du (calorimètre + accessoires + air) est donc  $\mu c$ .

- ▶ À l'instant initial  $t_0$ , une masse  $m_g$  de glace coexiste avec de l'eau liquide à  $\theta = 0^\circ\text{C}$ . La masse totale (liquide + glace) est  $m_{tot}$ .
  - ▶ La résistance chauffante est alimentée avec une puissance constante  $\mathcal{P}$ . Le thermomètre indique une température constante jusqu'à l'instant  $t_1$  où elle commence à croître jusqu'à atteindre  $\theta = 100^\circ\text{C}$  à l'instant  $t_2$ .
- 1 Décrire les transformations (donner  $P$ ,  $\theta$  et la composition) subies par l'eau liquide et la glace de  $t_0$  à  $t_2$  et les représenter dans le diagramme  $P, T$ .
  - 2 On raisonne sur le système formé de l'intégralité de l'eau et du calorimètre.
    - a En étudiant sa variation d'enthalpie de  $t_0$  à  $t_1$ , établir une relation entre la chaleur de fusion  $l_f(\theta_1)$ ,  $\mathcal{P}$ ,  $t_1 - t_0$ , et  $m_g$ .
    - b Établir de même une relation entre  $m_{tot}$ ,  $c$ ,  $\mathcal{P}$ ,  $\theta_2 - \theta_1$ ,  $t_2 - t_1$  et  $\mu$ .
    - c En déduire  $l_f(0^\circ\text{C})$  en fonction de  $c$ ,  $m_{tot}$ ,  $m_g$ ,  $\mu$  et les durées  $t_1 - t_0$  et  $t_2 - t_1$ .

# Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

- 1 Une fois  $100^\circ\text{C}$  atteint, on place le système sur une balance et on maintient  $\mathcal{P}$  constante.
  - a Décrire à nouveau l'évolution de l'eau sous ses différentes formes.
  - b Que représente la masse  $m_b$  indiquée par la balance ? En déduire que  $m_b$  va diminuer.
  - c  $m_b = m_{tot}/2$  à l'instant  $t_3$ . Déterminer la chaleur latente de vaporisation  $l_v(100^\circ\text{C})$  en fonction de  $c, \mu, m_{tot}$ , des durées  $t_2 - t_1$  et  $t_3 - t_2$  et de  $\theta_2 - \theta_1$ .

# Correction

- 1  $t_0 \rightarrow t_1$  fusion à  $\theta = 0^\circ$  et  $P_e$  : que du liquide à  $t_1$ .  
 $t_1 \rightarrow t_2$  chauffage de l'eau liquide  $\theta \rightarrow \theta_2$

- 2 Système = eau + calorimètre + accessoires + gaz, chemin choisi
- ▶ fusion d'une masse  $m_g$  à  $\theta_1$  :  $\Delta H_g = m_g l_f(\theta_1)$ ,
  - ▶ chauffage de  $\theta_1 0^\circ\text{C}$  à  $\theta_2 = 100^\circ\text{C}$ 
    - ▶ masse  $M$  d'eau liquide  $\Delta H_l = Mc(\theta_2 - \theta_1)$ ,
    - ▶ calorimètre :  $\Delta H_{\text{calo}} = \mu c(\theta_2 - \theta_1)$

Or  $\Delta H = Q_P + W_a = \mathcal{P}(t_2 - t_0)$  et  $\Delta H_g = \mathcal{P}(t_1 - t_0)$

$$l_f(\theta_1) = \frac{M + \mu}{m_g} c (\theta_2 - \theta_1) \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_1}$$

- 3 a Vaporisation par ébullition,  
 b  $m_b$  = masse de calo+ liquide car la pression atmo s'exerce partout autour.  $m_b$  diminue puisqu'une partie de l'eau passe sous forme de vapeur.  
 c système = masse  $M/2$  qui se vaporise à  $\theta_2$ ,  $P_e = P_s(\theta_2)$  :  
 $\Delta H = \frac{1}{2} M l_v(\theta_2) = \mathcal{P}(t_3 - t_2)$ .

$$l_v(\theta_2) = \frac{2(M + \mu)}{M} c (\theta_2 - \theta_1) \frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1}$$

# Indispensable

- ▶ expression du premier principe
- ▶ travail des forces de pression pour des compressions brutales et quasistatiques
- ▶ énergie interne et capacité thermique du GP et de la phase condensée idéale
- ▶ savoir retrouver variation d'énergie interne, travail et transfert pour les différentes transformations
- ▶ définition de l'enthalpie, lien avec les transformations monobares
- ▶ enthalpie et capacité thermique du GP et de la phase condensée
- ▶ chaleur latente de changement d'état

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

## Feynman sur l'énergie

« The Feynman lectures on Physics, vol I, chap 4 : Conservation of Energy »

[http://www.feynmanlectures.caltech.edu/I\\_04.html](http://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_04.html)

In this chapter, we begin our more detailed study of the different aspects of physics, having finished our description of things in general. To illustrate the ideas and the kind of reasoning that might be used in theoretical physics, we shall now examine one of the most basic laws of physics, the conservation of energy.

There is a fact, or if you wish, a law, governing all natural phenomena that are known to date. There is no known exception to this law—it is exact so far as we know. The law is called the conservation of energy. It states that there is a certain quantity, which we call energy, that does not change in the manifold changes which nature undergoes. That is a most abstract idea, because it is a mathematical principle; it says that there is a numerical quantity which does not change when something happens. It is not a description of a mechanism, or anything concrete; it is just a strange fact that we can calculate some number and when we finish watching nature go through her tricks and calculate the number again, it is the same. (Something like the bishop on a red square, and after a number of moves—details unknown—it is still on some red square. It is a law of this nature.)