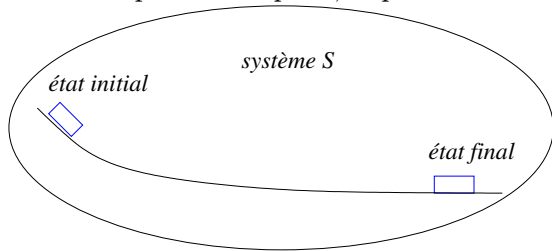


Premier principe. Bilans d'énergie.

1 De la mécanique à la thermodynamique

1.1 Insuffisance énergétique de la mécanique

On considère le système comprenant la piste, le palet et les molécules d'air.



Le palet lâché sans vitesse initiale finit par s'arrêter; l'énergie mécanique d'un système fermé et isolé ne se conserve pas (travail intérieur des forces de frottements).

Interprétation de l'expérience :

- dans l'exemple précédent l'énergie mécanique du palet est convertie en énergie cinétique d'agitation thermique (échauffement de l'air, du palet et de la rampe);
- l'énergie mécanique a déchu au profit de l'augmentation de l'énergie interne (T augmente donc U augmente).

1.2 Les formes d'énergie en thermodynamique

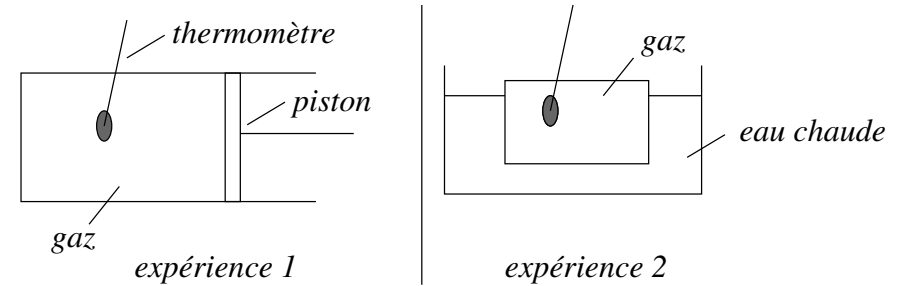
Pour un **système fermé et isolé**, la thermodynamique postule la conservation de la somme de l'énergie interne et de l'énergie mécanique du système :

$$U + E_M = cste$$

- l'énergie interne U inclut les aspects microscopiques : l'énergie cinétique d'agitation thermique et l'énergie potentielle interne (énergie de liaison, de cohésion,...);
- l'énergie mécanique E_M inclut les aspects macroscopiques : l'énergie cinétique macroscopique, l'énergie potentielle macroscopique (pesanteur, élastique,...).

1.3 Les échanges d'énergie en thermodynamique

Par la suite nous ne considérerons pas que des systèmes isolés, il faut donc envisager les échanges possibles d'énergie.



Expérience 1 : travail macroscopique W .

→ On comprime le gaz en agissant sur le piston ; on observe une augmentation de la température et donc de l'énergie interne du gaz. Le système (ici le gaz) a reçu de l'énergie de la part du piston ; il s'agit du **travail W** des forces de pression lors du déplacement du point d'application.

Expérience 2 : transfert thermique Q .

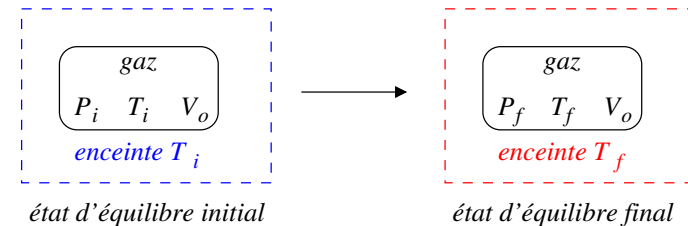
→ Le récipient de volume fixé est placé dans un bain d'eau chaude ; on observe une augmentation de la température et donc de l'énergie interne du gaz. Le système a reçu de l'énergie en l'absence de déplacement macroscopique ; on parle de **transfert thermique (ou chaleur) Q** .

1.4 Différents types de transformations

→ **Évolution isochore :** une transformation est isochore quand le volume V du système est constant au cours de la transformation.

$$V = V_0$$

Exemple :



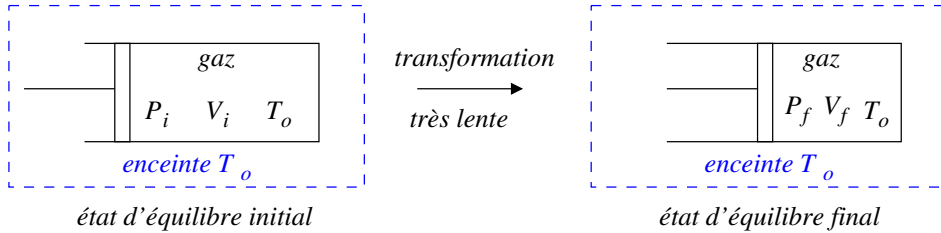
Loi des gaz parfaits :

$$\frac{P_i V_0}{T_i} = nR = \frac{P_f V_0}{T_f} \Rightarrow \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$

→ **Évolution isotherme** : une transformation est isotherme quand la température T du système est définie à chaque instant et garde une valeur constante au cours de la transformation.

$$T = T_0$$

Exemple :



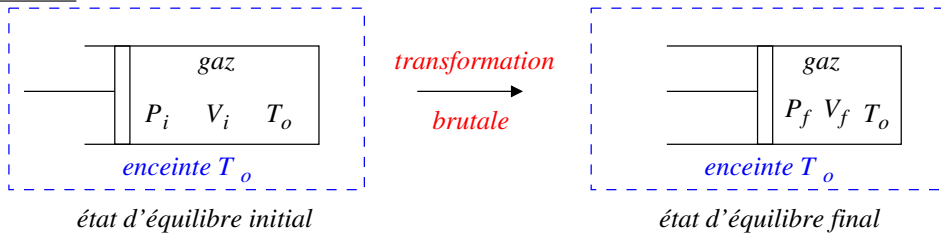
Loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT_0 = P_i V_i \Rightarrow PV = cste \text{ tout au long de l'évolution}$$

→ **Évolution monotherme** : une transformation est monotherme quand la température du milieu extérieur T_{ext} est constante tout au long de la transformation.

$$T_{ext} = T_0$$

Exemple :



Loi des gaz parfaits :

$$P_f V_f = nRT_0 = P_i V_i \Rightarrow P_f V_f = P_i V_i$$

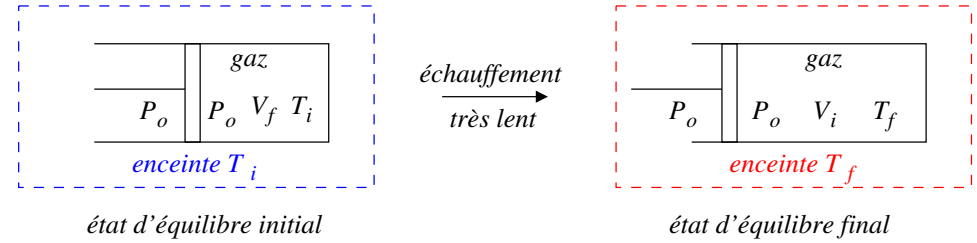
→ **Évolution isobare** : une transformation est isobare quand la pression P du système est définie à chaque instant et garde une valeur constante.

$$P = P_0$$

Exemple

Loi des gaz parfaits :

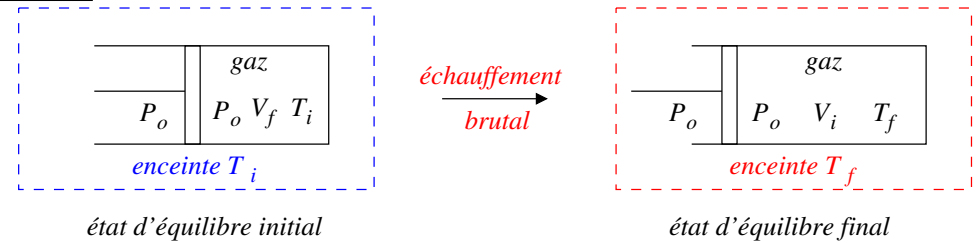
$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P_0} = \frac{V_i}{T_i} \Rightarrow \frac{V}{T} = cste \text{ tout au long de la transformation}$$



→ **Évolution monobare** : une transformation est monobare quand la pression extérieure P_{ext} garde une valeur constante tout au long de l'évolution.

$$P_{ext} = P_0$$

Exemple



Loi des gaz parfaits :

$$\frac{V_f}{T_f} = \frac{nR}{P_0} = \frac{V_i}{T_i} \Rightarrow \frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i}$$

→ **Évolution adiabatique** : une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas d'énergie par transfert thermique.

$$Q = 0$$

Le transfert thermique peut s'effectuer selon trois modes :

- **transfert par convection** associé à un mouvement macroscopique du fluide ;
- **transfert par conduction** caractérisé par l'absence de déplacement macroscopique ;
- **transfert par rayonnement** associé à l'énergie véhiculé par les ondes électromagnétiques.

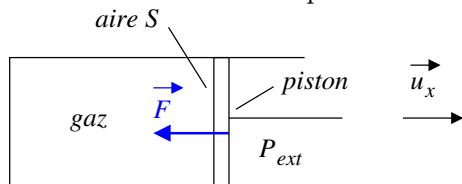
Pour limiter au maximum les transferts thermiques et s'approcher d'une évolution adiabatique, il faut :

- entourer le système de parois isolantes, on parle de système calorifugé ;
- effectuer l'évolution en un temps court vs à vis du temps caractéristique de la mise à l'équilibre thermique.

2 Travail des forces de pression

2.1 Pression dans un fluide et pression extérieure

Considérons un fluide contenu dans un cylindre limité par un piston mobile, dont la paroi extérieure est en contact avec l'atmosphère.



→ La pression dans le gaz n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique et pas nécessairement en cours d'évolution.

→ La pression extérieure P_{ext} imposée par l'atmosphère est définie à chaque instant.

→ La pression extérieure engendre une force de pression sur le piston :

$$\vec{F} = -P_{ext}S\vec{u}_x$$

2.2 Travail infinitésimal des forces de pression

On exprime δW le travail algébrique élémentaire reçu par le système {piston+gaz}

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = -P_{ext}S\vec{u}_x \cdot dx\vec{u}_x \quad \text{soit} \quad \boxed{\delta W = -P_{ext}dV}$$

Remarque :

- si le volume V diminue, $dV < 0$, $\delta W > 0$: le système reçoit de l'énergie lors d'une compression.
- ce résultat se généralise à une forme quelconque en décomposant la surface en éléments infinitésimaux localement plans.

2.3 Travail des forces de pression pour une évolution finie

Cas général :

On considère le travail des forces de pression entre un état d'équilibre initial (I) et un état d'équilibre final (F) :

$$\boxed{W = \int_I^F \delta W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{ext} dV}$$

attention que P_{ext} peut dépendre du chemin suivi.

Cas des évolutions quasi-statiques et mécaniquement réversibles :

→ Évolution quasi-statique : le fluide passe par une suite d'états d'équilibre thermodynamique : on peut définir la pression P dans le fluide à tout instant.

→ Évolution mécaniquement réversible : tout au long de l'évolution, le fluide et l'extérieur sont à l'équilibre mécanique $P = P_{ext}$.

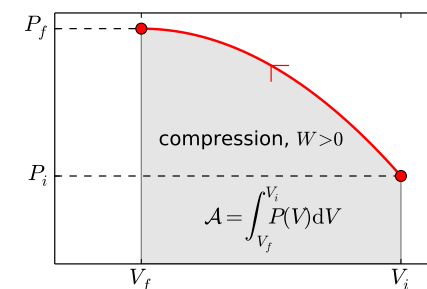
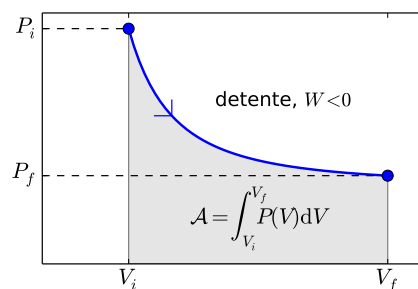
Le travail des forces de pression prend alors la forme :

$$\boxed{W = - \int_{V_I}^{V_F} P(V) dV \quad \text{avec} \quad P = P(V) \quad \text{la pression dans le fluide}}$$

Représentation graphique : diagramme de Watt

Dans un diagramme de Watt, on représente la pression dans le fluide en fonction du volume du système.

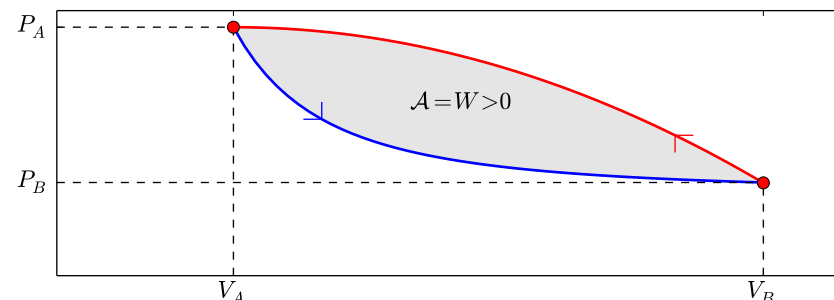
Le travail des forces de pression est lié à l'aire sous la courbe et au sens de parcours.



Dans tous les cas $|W| = \mathcal{A}$, l'aire sous la courbe :

- lors d'une détente, $W < 0$ (le système cède de l'énergie à l'extérieur),
- lors d'une compression, $W > 0$ (le système reçoit de l'énergie).

Évolution cyclique :



Pour une évolution cyclique, le système partant de l'état A passe par l'état B et

revient à l'état A par un chemin *a priori* différent. Pour l'exemple considéré :

$$W_{cycle} = W_{détente} + W_{compression} = -\mathcal{A}_{détente} + \mathcal{A}_{compression} = \mathcal{A}_{cycle} > 0$$

Dans le cas d'une évolution cyclique :

- la valeur absolue du travail reçu est égale à l'aire du cycle ;
- le travail reçu $W_{cycle} > 0$ pour une rotation dans le sens trigonométrique (la compression se fait à haute pression, la détente à basse pression), le cycle est un **cycle récepteur**.
- le travail reçu $W_{cycle} < 0$ pour une rotation dans le sens horaire (la compression se fait à basse pression, la détente à haute pression), le cycle est un **cycle moteur**.

2.4 Travail des forces de pression pour des évolutions classiques

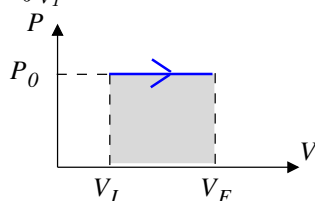
Évolution isochore : évolution à volume constant $[W = 0]$.

Évolution monobare : pression extérieure uniforme et constante $P_{ext} = P_0$

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{ext} dV = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

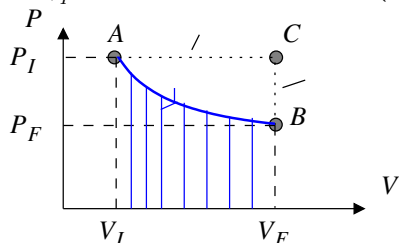
Évolution isobare : $P = P_0$

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P(V) dV = -P_0(V_F - V_I)$$



Évolution isotherme d'un gaz parfait : $T = T_0$ sur toute l'évolution

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P(V) dV = - \int_{V_I}^{V_F} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) = -nRT_0 \ln \left(\frac{p_I}{p_F} \right)$$



Remarque : si on envisage l'évolution de A à B en ne suivant pas l'évolution

isotherme mais en passant par le point C , on constate que l'aire sous la courbe n'est pas la même.

Le travail des forces de pression entre A et B dépend du chemin suivi.

3 Premier principe de la thermodynamique

3.1 Énoncé

- L'énergie interne est une **grandeur extensive** : $U_{1+2} = U_1 + U_2$
- L'énergie interne est une **fonction d'état** : à l'équilibre thermodynamique, elle ne dépend que d'un petit nombre de variables d'état caractérisant le système.
- Soit un système **fermé** évoluant d'un *état d'équilibre* initial (I) à un *état d'équilibre* final (F) et recevant de l'extérieur lors de cette transformation un travail macroscopique W et un transfert thermique Q , le bilan d'énergie du système s'écrit :

$$\Delta (U + E_c^{macro} + E_p^{macro}) = W + Q$$

3.2 Remarques

Point i) : cette hypothèse nécessite de considérer des systèmes macroscopiques constitués d'un grand nombre de particules.

Point ii) : cette propriété n'est vraie qu'à l'équilibre thermodynamique et n'a rien d'évidente car l'énergie interne d'un système de N particules ponctuelles dépend *a priori* de $6N$ variables (positions et vitesses). Ainsi, à l'équilibre thermodynamique $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait ; en dehors de l'équilibre on peut certainement encore définir U mais elle n'est plus nécessairement une simple fonction de la température qui n'est elle-même pas forcément définie hors équilibre.

Point iii) :

- ce troisième point peut en fait être vu comme la définition du transfert thermique Q et sert bien souvent à l'évaluer ;
- dans beaucoup d'applications $\Delta U = W + Q$ et donc $Q = \Delta U - W$;
- U est une fonction d'état donc $\Delta U = U_F - U_I$ ne dépend pas du chemin suivi (de la transformation précise) mais uniquement des états d'équilibre (I) et (F) ;
- en revanche W et Q considérés séparément dépendent du chemin suivi (de la transformation), il est donc **totallement interdit** d'écrire ΔW ou ΔQ !!!
- W et Q représentent le travail et le transfert thermique reçus par le système, ils sont donc positifs si ils contribuent à augmenter l'énergie du système ;

— pour une transformation infinitésimale, on écrit $dU = \delta W + \delta Q$ (là encore les notations dW ou dQ sont proscrites).

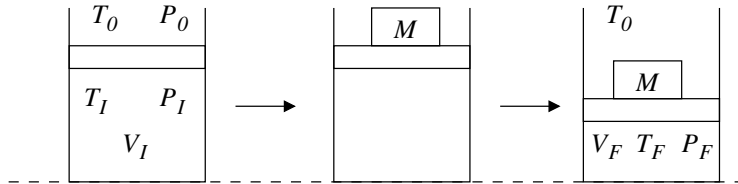
3.3 Exemples d'application

Compression d'un gaz

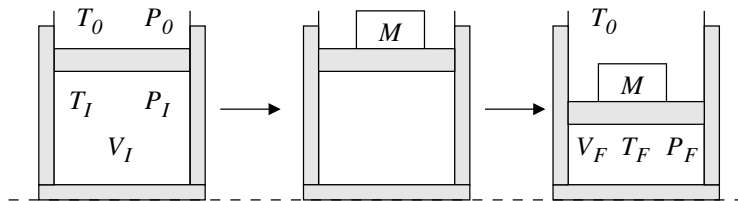
On s'intéresse à l'évolution d'une mole d'un gaz parfait diatomique enfermé dans une enceinte. L'enceinte est au contact de l'atmosphère (pression P_0 , température T_0), l'ajout d'une masse M sur le piston revient à doubler la pression extérieure.

Pour chacune des évolutions, partant de l'état initial $P_I = P_0$ et $T_I = T_0$, on cherche à déterminer l'état final, ainsi que le bilan énergétique c'est à dire les grandeurs ΔU , W et Q .

→ *Première expérience* :



→ *Deuxième expérience* : l'enceinte est maintenant calorifugée.



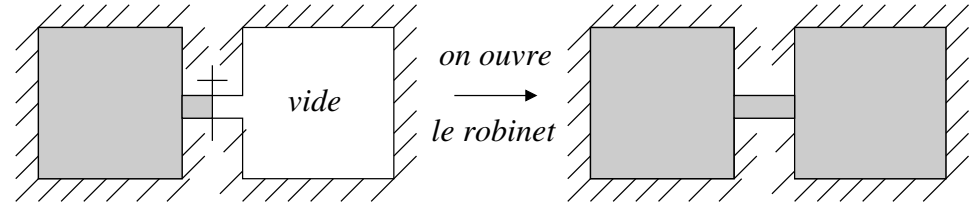
→ *Troisième expérience* : on reprend le dispositif de la première expérience en augmentant maintenant la pression très lentement de P_0 à $2P_0$.

Détente de Joule et Gay-Lussac

On considère deux compartiments reliés par un robinet, les compartiments sont calorifugés et initialement l'un des deux est vide. La détente portant le nom de Joule et Gay-Lussac correspond à une détente dans le vide.

On applique le premier principe au gaz subissant la détente dans le vide :

$$\Delta U = W + Q = 0$$



La détente de Joule et Gay-Lussac d'un gaz est isoénergétique $\Delta U = 0$.

Deux cas se présentent :

- Gaz parfait : $\Delta U = C_V \Delta T$, $\Delta U = 0$ entraîne $\Delta T = 0$, donc $T_I = T_F$.
- Gaz réel : l'énergie interne est une fonction de la température et du volume, $U = U(T, V)$, la variation de V s'accompagne d'une variation de T .

Remarque : cette détente peut donc être mise à profit pour étudier les caractéristiques d'un gaz réel, cependant la variation de température n'est pas simple à mesurer du fait de la capacité thermique de la paroi.

En général, l'augmentation du volume (et donc de E_p^{int}) entraîne une diminution de la température (via la diminution de E_c^{micro}).

4 Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

4.1 Nécessité de cette nouvelle grandeur

Pour une transformation isochore, pour laquelle le travail se limite au travail des forces de pression, la variation d'énergie interne s'identifie au transfert thermique :

$$\Delta U = Q_v \text{ pour une transformation isochore}$$

Pour une transformation isochore, il existe donc une relation très simple entre variation d'énergie interne et transfert thermique. Cependant une évolution réelle est plus souvent monobare qu'isochore, en particulier celles ayant lieu au contact de l'atmosphère.

L'objectif est de définir une fonction dont la variation s'identifierait au transfert thermique à pression constante.

4.2 Premier principe et transformation monobare

On applique le premier principe à un système quelconque lors d'une évolution monobare entre deux états d'équilibre pour lesquels $P_I = P_0$ et $P_F = P_0$:

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q_p = -P_0(V_F - V_I) + Q_p = -P_0V_F + P_0V_I + Q_p$$

$$U_F - U_I = -P_F V_F + P_I V_I + Q_p \Leftrightarrow (U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I) = Q_p$$

L'enthalpie H d'un système est une fonction d'état, homogène à une énergie, définie par :

$$H = U + PV$$

Au cours d'une évolution monobare (*a fortiori* isobare) entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égal à la variation d'enthalpie du système :

$$\Delta H = Q_p$$

4.3 Capacité thermique à pression constante

Définition générale :

La capacité thermique à pression constante C_p d'un système indique la variation d'enthalpie d'un corps associée à une augmentation de sa température de 1 K en maintenant la pression constante. Mathématiquement :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ en J.K}^{-1}$$

4.4 Applications à quelques fluides modèles

Le gaz parfait

On raisonne pour une mole ; l'enthalpie étant une fonction extensive, l'enthalpie du système s'obtient en multipliant l'enthalpie molaire par la quantité de matière du système.

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

Seconde loi de Joule : l'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température $H_m = H_m(T)$

En conséquence : $C_{Pm} = \frac{dH_m}{dT} \Rightarrow dH_m = C_{Pm}dT$

Relation de Mayer : partant de la relation entre enthalpie molaire et énergie interne molaire pour un gaz parfait :

$$\frac{dH_m}{dT} = \frac{dU_m}{dT} + R \Rightarrow \boxed{C_{Pm} - C_{Vm} = R}$$

En introduisant le coefficient $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$, on aboutit aux relations générales suivantes :

$$\boxed{C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}}$$

Ainsi, pour un gaz parfait diatomique pour lequel $\gamma = \frac{7}{5}$, on en déduit :

$$C_{Pm} = \frac{7}{2}R \quad \text{et} \quad C_{Vm} = \frac{5}{2}R$$

Pour obtenir les capacités thermiques massiques, il suffit de diviser par la masse molaire M , par exemple :

$$c_p^{dia.} = \frac{7R}{2M}$$

Phases condensées indilatables et incompressibles

Par opposition aux gaz, dans le cas des phases condensées, le terme pV_m est souvent très faible vis à vis de l'énergie interne molaire, on peut donc effectuer l'approximation $H_m \simeq U_m$ et confondre également C_{Pm} et C_{Vm} en définissant une capacité thermique molaire C_m :

$$\boxed{H_m(T) \simeq U_m(T) \quad ; \quad C_{Pm}(T) = C_{Vm}(T) = C_m(T) \quad ; \quad dH_m = dU_m = C_m(T)dT}$$

Ainsi pour l'eau : $c = 4,18 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

4.5 Enthalpie de changement d'état

On appelle enthalpie massique de changement d'état $h_{1 \rightarrow 2}$ à la température T la différence des enthalpies massiques du corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1 :

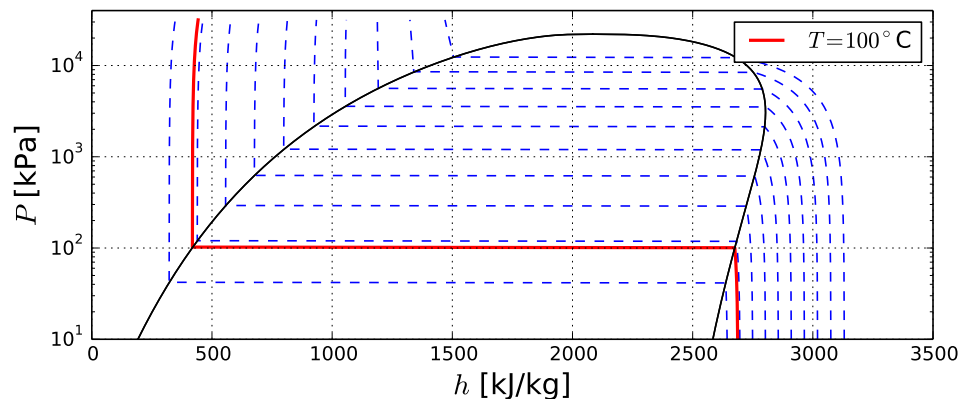
$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

Remarques :

- les enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives, pour les transformations inverses, les valeurs sont négatives ($h_{1 \rightarrow 2} = -h_{2 \rightarrow 1}$) ;
- Au point critique : $h_{L \rightarrow V}(T_c) = 0$;
- À pression atmosphérique, $h_{L \rightarrow V}^{eau}(373 \text{ K}) = 2,26 \times 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Partant d'un kilogramme d'eau liquide à 100°C, il en coûte $2,26 \times 10^3 \text{ kJ}$ pour l'évaporer, c'est à dire l'énergie nécessaire pour soulever 22 tonnes sur une hauteur de 10 m !

Le graphique ci-après est un diagramme de Mollier donnant la pression en fonction de l'enthalpie massique pour l'eau. En plus de la courbe de saturation pour

l'équilibre liquide-vapeur, une série d'isothermes, en pointillé, allant de 350 K à 600 K sont tracées, ainsi que l'isotherme $T = 373$ K en traits pleins.



Propriété :

L'enthalpie massique de transition $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ est égale au transfert thermique Q nécessaire pour faire passer 1 kg de corps pur de la phase 1 à la phase 2 à la température du changement d'état.

Justification : pour un corps pur sous deux phases, fixer la température impose la pression, or la variation d'enthalpie est égale au transfert thermique à pression fixée.

Capacités exigibles

→ Transformation thermodynamique subie par un système.

Définir le système.

Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.

Utiliser le vocabulaire usuel : évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.

→ Travail des forces de pression. Transformations isochore, monobare.

Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.

Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.

→ Transfert thermique. Transformation adiabatique. Thermostat, transformations monotherme et isotherme.

Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.

Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.

Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme.

→ Premier principe de la thermodynamique : $\Delta U + \Delta E_c = Q + W$

Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail W et transfert thermique Q .

Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.

Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.

Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne ΔU .

Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion...).

→ Enthalpie d'un système. Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.

Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne.

Comprendre pourquoi l'enthalpie molaire H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T .

Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.

Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

→ Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.

Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.

Applications directes

AD 1. Vaporisation de l'eau liquide

À la pression atmosphérique, on considère 1 mole d'eau à l'état liquide à la température de 20°C .

La pression étant fixée, déterminer l'énergie minimale nécessaire pour faire passer cette mole d'eau sous forme de vapeur.

Les données nécessaires à la résolution sont disponibles dans le cours.

AD 2. Détente d'un gaz monoatomique

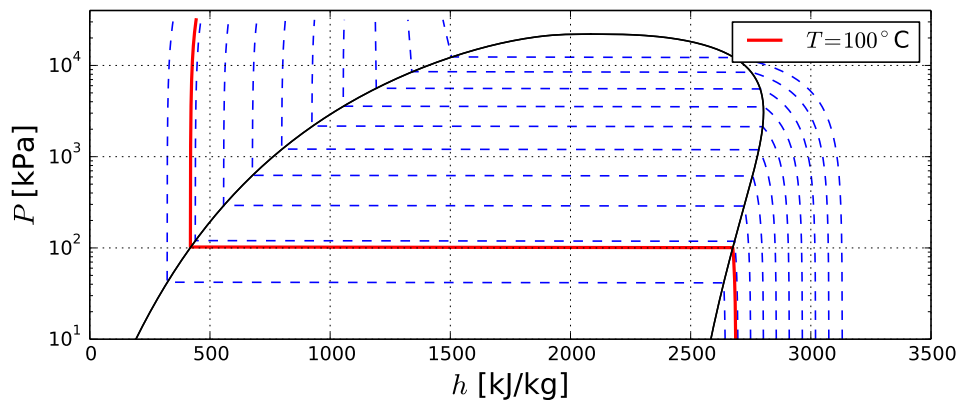
Une enceinte cylindrique fermée par un piston mobile sans frottement contient 500 g d'hélium gazeux de masse molaire $M = 4,00 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans l'état initial (1), le volume de l'enceinte est $V_1 = 100 \text{ L}$ et le gaz supposé parfait est à la température $T_1 = 600 \text{ K}$.

Pour un gaz monoatomique $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$ avec $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer la capacité thermique massique à volume constant pour l'hélium.
2. Par déplacement du piston, le gaz subit une détente isotherme qui le conduit à l'état (2) caractérisé par un volume $V_2 = 250 \text{ L}$.
Calculer la pression P_2 du gaz dans cet état.
3. Quel est le travail W_{12} reçu par le gaz au cours de cette transformation isotherme? Quel est le transfert thermique Q_{12} reçu par le gaz?

AD 3. Diagramme (P, h) de l'eau

On considère le diagramme enthalpie massique-Pression de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, les courbes en pointillés représentent des isothermes.

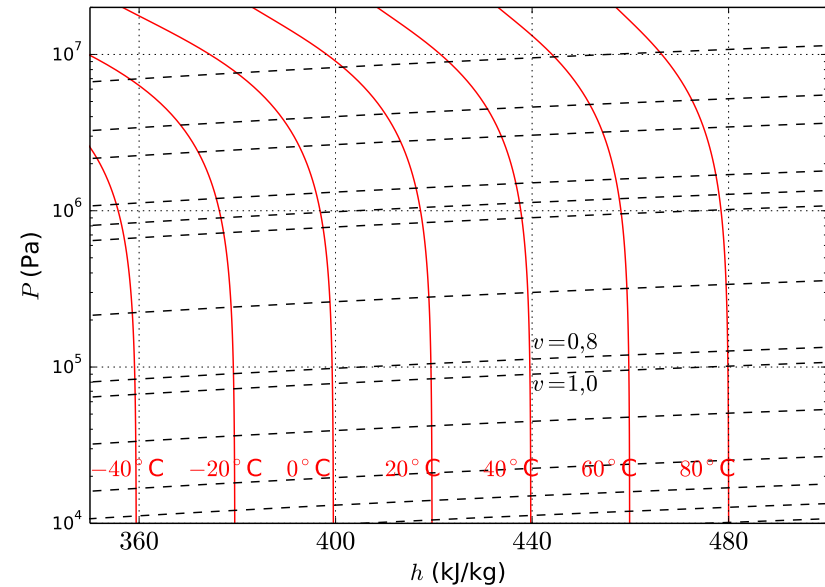


1. Sur le diagramme, indiquer :
 - le domaine du liquide, celui de la vapeur et le domaine diphasique ;
 - placer le point critique.
2. Justifier la forme des isothermes dans chacun des domaines.
3. Déterminer le titre en vapeur pour $T = 100^\circ\text{C}$ et $h = 1500 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

AD 4. L'air, un gaz parfait ?

On donne le diagramme (P, h) de l'air entre 0,1 et 200 bar. La masse molaire de l'air vaut environ $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$. On convient de définir les conditions ambiantes par les valeurs $T_a = 20^\circ\text{C}$, $P_a = 1,0 \text{ bar}$ (point A).

Les courbes en traits pleins sont des isothermes, celles en pointillés représentent des courbes d'isovolume massique v (les valeurs sont données en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$).



1. Placer le point A sur le diagramme.
2. L'air vérifie-t-il l'équation d'état d'un gaz parfait dans les conditions ambiantes?
3. Sur le diagramme (P, h) , les isenthalpiques sont-elles conformes aux propriétés d'un gaz parfait? Qu'en est-il au voisinage du point A?
4. Mesurer la capacité thermique massique à pression constante c_p au voisinage du point A. En déduire le coefficient γ en adoptant le modèle du gaz parfait.