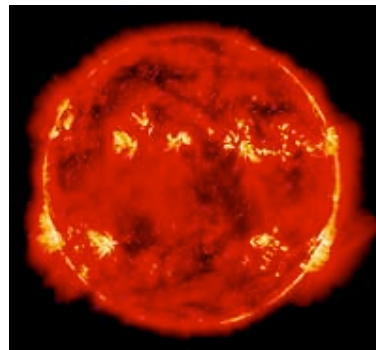


LA THERMODYNAMIQUE ETUDIE L'ENERGIE:

- ✓ ses différentes formes
- ✓ son stockage
- ✓ ses transformations
- ✓ son transfert
- ✓ son transport



1-Les différentes formes d'énergie d'un système

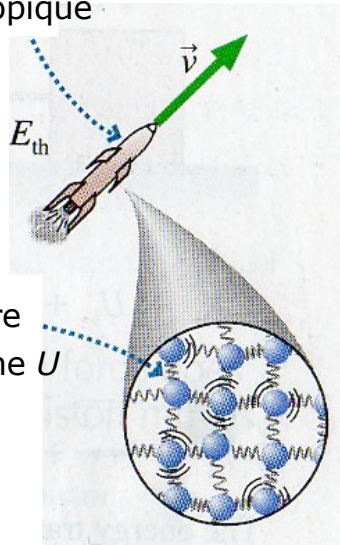
Deux formes d'énergie

Energie mécanique: $E_m = E_{c,e} + E_{p,e}$

- $E_{c,e}$ = Energie cinétique du mouvement d'ensemble du système
- $E_{p,e}$ = Energie potentielle des forces extérieures conservatives

Energie d'origine macroscopique: **Perceptible** par un observateur « macroscopique »

Energie d'origine macroscopique du système = énergie mécanique E_m



Energie d'origine moléculaire du système = énergie interne U

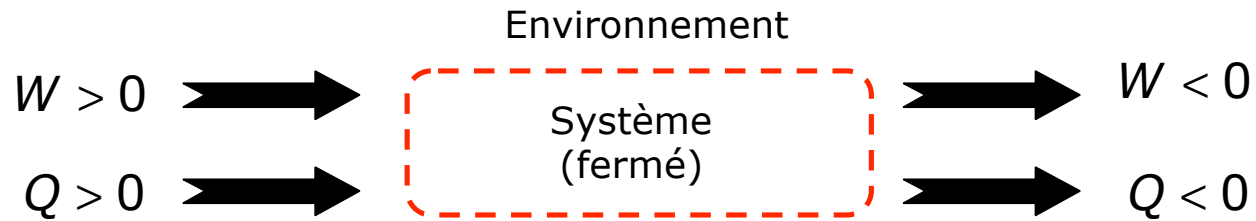
Energie interne: $U = E_{c,i} + E_{p,i} + E_{chim} + E_{nuclé} + \dots$

- $E_{c,i}$ = Energie cinétique de translation, de rotation, de vibration des molécules
- $E_{p,i}$ = Energie potentielle d'interaction entre molécules (énergie de cohésion des gaz, solides, liquides)
 - E_{chim} = Energie potentielle d'interaction entre les atomes des molécules (énergie chimique)
 - $E_{nuclé}$ = Energie potentielle d'interaction entre les protons et les neutrons du noyau (énergie nucléaire)

Energie d'origine moléculaire: **Dissimulée** pour un observateur « macroscopique »

Energie totale du système: $E_{sys} = E_m + U$

2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement

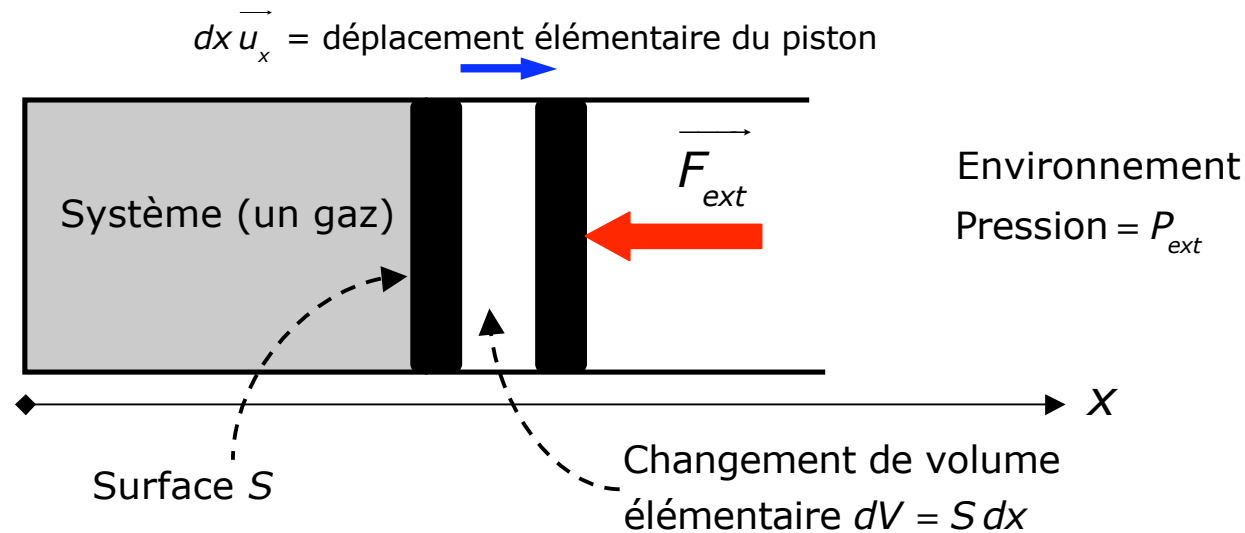


	W=TRAVAIL	Q=CHALEUR (ou transfert thermique)
Interaction	Mécanique	Thermique
Origine	Force	Différence de température
Processus	Compression et traction d'origine macroscopique	Collision à l'échelle moléculaire
Valeur positive	$W > 0$ quand un gaz est comprimé. Le système reçoit de l'énergie	$Q > 0$ quand l'environnement est à une température supérieure au système. Le système reçoit de l'énergie.
Valeur négative	$W < 0$ quand un gaz est en expansion. Le système cède de l'énergie.	$Q < 0$ quand l'environnement est à une température inférieure au système. Le système cède de l'énergie.
Equilibre	Le système est à l'équilibre mécanique quand aucune force et aucun couple n'agissent sur lui.	Le système est à l'équilibre thermique quand il est à la même température que son environnement.

2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement

2.1-Travail des forces de pression reçu par un gaz (seul cas au programme)

a) Pour une transformation élémentaire



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

Ce résultat est vrai quel que soit la forme du récipient .

→ $\delta W > 0$ si $dx < 0$ soit $dV < 0$, le **gaz est comprimé, il reçoit de l'énergie.**

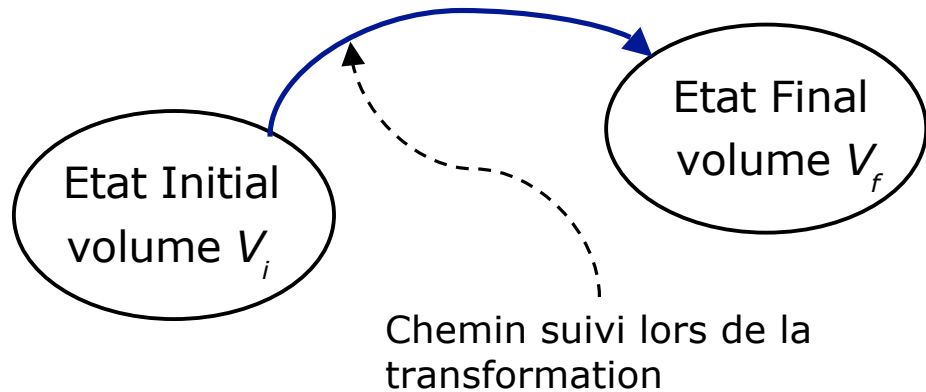
→ $\delta W < 0$ si $dx > 0$ soit $dV > 0$, le **gaz est en expansion, il cède de l'énergie.**

→ δW en J, V en m^3 et P_{ext} en Pa.

2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement

2.1-Travail des forces de pression reçu par un gaz (seul cas au programme)

b) Pour une transformation finie



$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \quad (\text{travail reçu par la gaz})$$

Pour calculer W , il faut connaître la fonction $P_{ext} = f(V)$, c'est-à-dire le chemin suivi au cours de la transformation.

c) Cas des transformations quasi-statiques

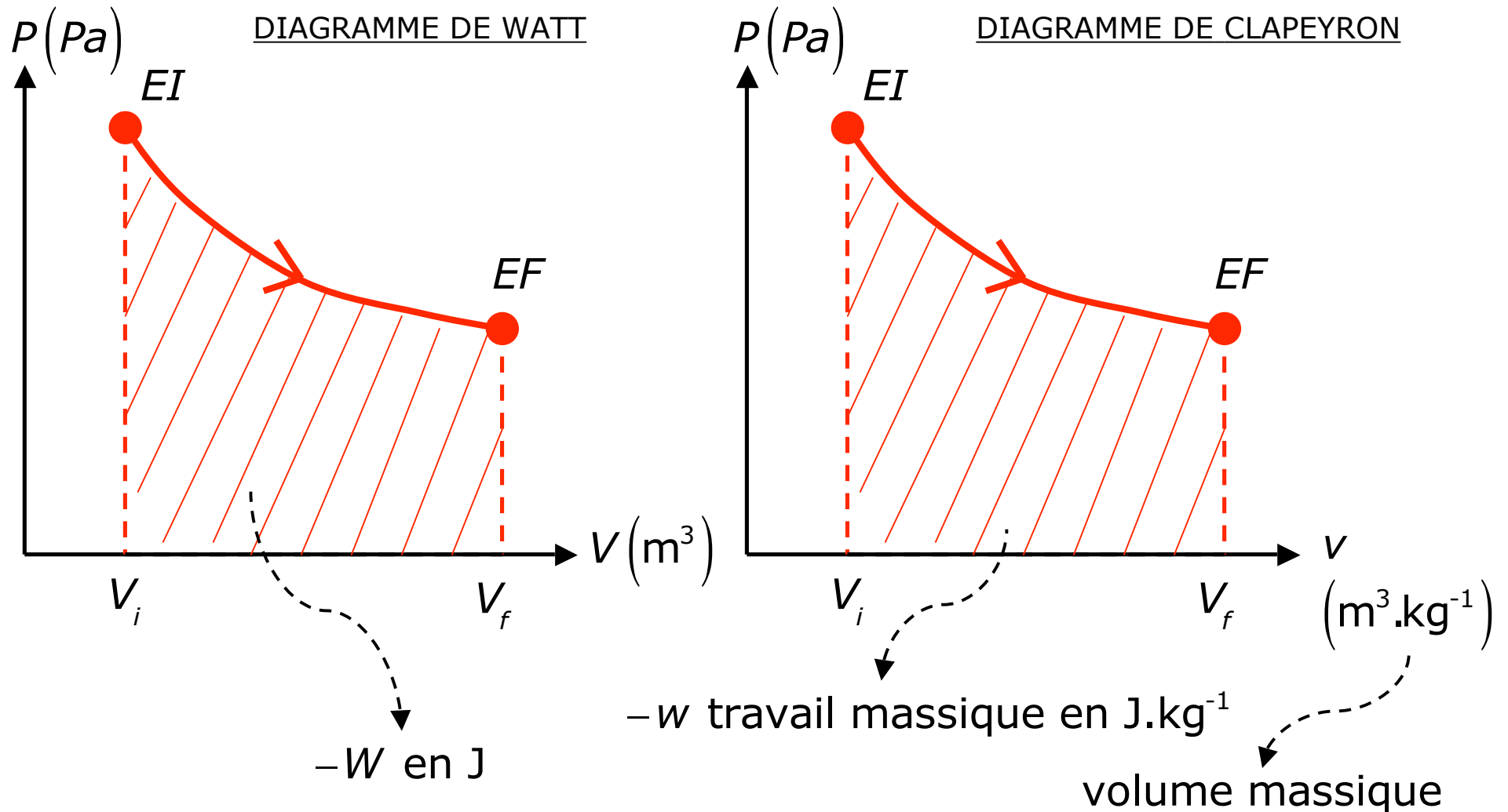
- Une transformation est quasi-statique si tout état intermédiaire du système est **infiniment proche d'un équilibre thermodynamique**. Dans ce cas, au cours de la transformation, la pression P du fluide est parfaitement défini et $P = P_{ext}$.
- Les grandeurs d'état du système ($P, V, T...$) ne sont parfaitement définies que lorsque le système est à **l'équilibre** et non au cours de la transformation.
- Il s'agit de transformations hypothétiques que l'on ne peut atteindre qu'à la limite.

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad \text{si la transformation est } \mathbf{quasi - statique}$$

2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement

2.1-Travail des forces de pression reçu par un gaz (seul cas au programme)

d) Représentation graphique du travail des forces de pression pour une transformation quasi-statique



2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement

2.1-Travail des forces de pression reçu par un gaz (seul cas au programme)

e) Quelques travaux pour des transformations classiques

Il faut connaître $P_{ext} = f(V)$ ou $P = f(V)$ dans le cas des transformations quasi-statiques.

✓ Transformation **ISOCHORE**: $V = \text{cste}$

$$W = 0$$

✓ Transformation **MONOBARE**: $P_{ext} = \text{cste}$

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

✓ Transformation **ISOBARE**: $P = \text{cste}$

Cette transformation est forcément **quasi-statique** pour que la pression du gaz puisse être définie au cours de la transformation.

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P (V_f - V_i)$$

Une transformation isobare est aussi monobare.
La réciproque n'est pas vraie.

✓ Transformation **ISOTHERME** et **QUASI-STATIQUE** d'un gaz parfait: $T = \text{cste}$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV \text{ et } PV = nRT \text{ donc } W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \text{ soit:}$$

$$W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

✓ Transformation **POLYTRAPIQUE** et **QUASI-STATIQUE** $PV^k = \text{cste}$
d'un gaz parfait :

Ces transformations seront souvent rencontrées dans le cours de PT de thermodynamique industrielle. Nous verrons un peu plus loin dans le cours le sens physique de ces transformations.

$PV^k = \text{cste}$ avec $k = \text{cste} \neq 1$. On différentie cette expression:

$$V^k dP + kPV^{k-1}dV = 0 \text{ soit } V dP = -kP dV. \text{ De plus } d(PV) = P dV + V dP \text{ donc } d(PV) = -(k-1)P dV.$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV = \frac{1}{k-1} \int_{P_i V_i}^{P_f V_f} d(PV) = \frac{1}{k-1} (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$W = \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{(k-1)}$$

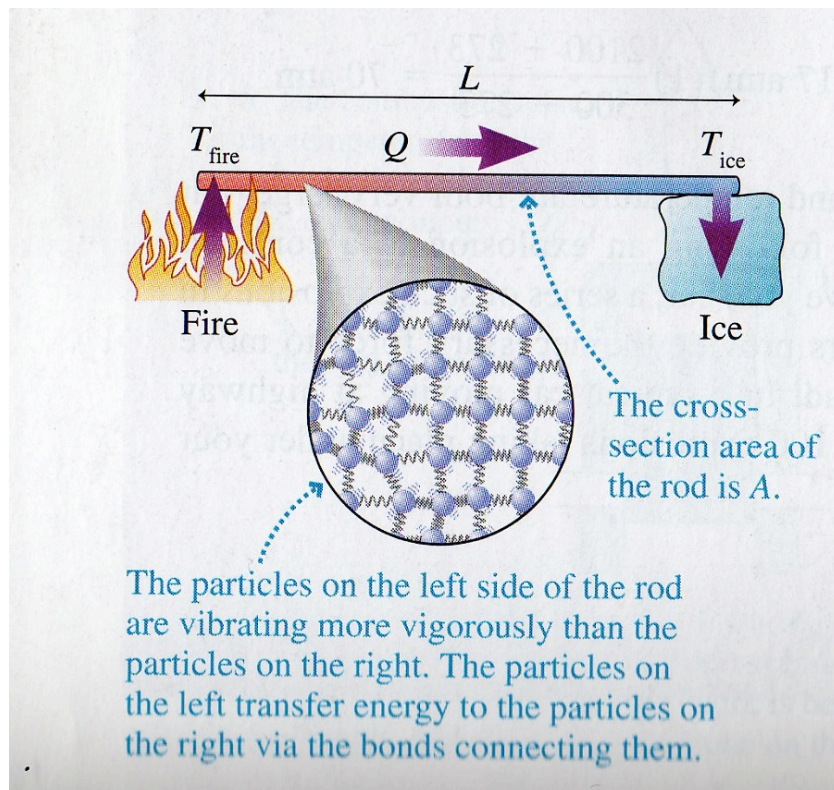
2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement

2.2-Chaleur (ou transfert thermique)

Le concept de chaleur est plus difficile à cerner que celui de travail.

La chaleur est un transfert d'énergie entre le système et son environnement résultant de **leur différence de température**.

- Contrairement au travail (interaction mécanique), la chaleur ne nécessite pas de mouvement macroscopique du système.

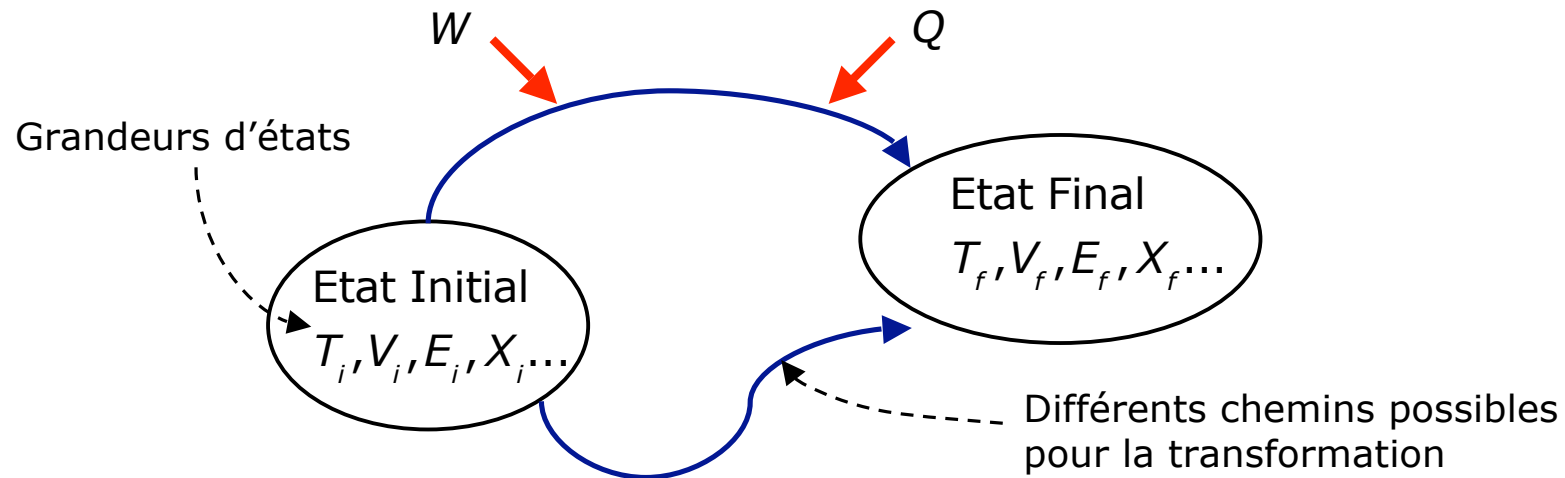


- Le transfert d'énergie résulte des collisions entre les molécules rapides de l'objet chaud (qui perdent de l'énergie) et les molécules lentes de l'objet froid (qui gagnent de l'énergie).

Nous verrons comment évaluer les transferts thermiques en utilisant les capacités thermiques.

3-Le premier principe de la thermodynamique

3.1-Variation des grandeurs d'état, notations



- $\Delta X = X_f - X_i$ = notation pour la **variation** de X au cours d'une transformation finie.
- dX = notation pour **une "petite" variation** de X au cours d'une transformation élémentaire.

Pour une **grandeur d'état**, la variation ΔX est indépendante du chemin suivi.

3-Le premier principe de la thermodynamique

3.1-Variation des grandeurs d'état, notations

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

- Q = **quantité de chaleur échangée** au cours de la transformation finie.
- δQ = **petite quantité de chaleur échangée** au cours de la transformation élémentaire.
- W = **quantité de travail échangée** au cours de la transformation finie.
- δW = **petite quantité de travail échangée** au cours de la transformation élémentaire.

~~ΔW~~ ~~ΔQ~~

Ca n'a pas de sens de parler de variation de travail
et de variation de chaleur.

3-Le premier principe de la thermodynamique

3-2.Enoncé du premier principe

Ce principe repose sur la conservation de l'énergie, il s'agit d'un bilan d'énergie. On généralise ce qui a été fait en mécanique en regardant toutes les formes d'énergie.

i) Soit Σ un **système fermé** évoluant de EI à EF en recevant algébriquement de l'extérieur de la chaleur Q et du travail W alors:

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

variation ———— quantité reçue

ii) U est une **fonction d'état**. Dans un état d'équilibre thermodynamique elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système.

iii) L'énergie interne U est une grandeur extensive.

Si $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ alors $U = U_1 + U_2$

3-Le premier principe de la thermodynamique

3-3.Commentaires

- ✓ Si le système est isolé, $Q = 0$ et $W = 0$ alors:

$$\Delta E_m + \Delta U = 0 \text{ donc } E_{sys} = \text{constante.}$$

L'énergie totale d'un système est une **grandeur conservative**.

- ✓ Cette année, le système sera souvent macroscopiquement au repos donc

$\Delta E_m = 0$. Le premier principe s'écrit simplement:

$$\Delta U = Q + W$$

- ✓ Le premier principe nous donne un moyen puissant de calculer le transfert thermique entre deux états (utile pour les exercices):

$$Q = \Delta U - W$$

On sait calculer suivant le modèle de fluide étudié.

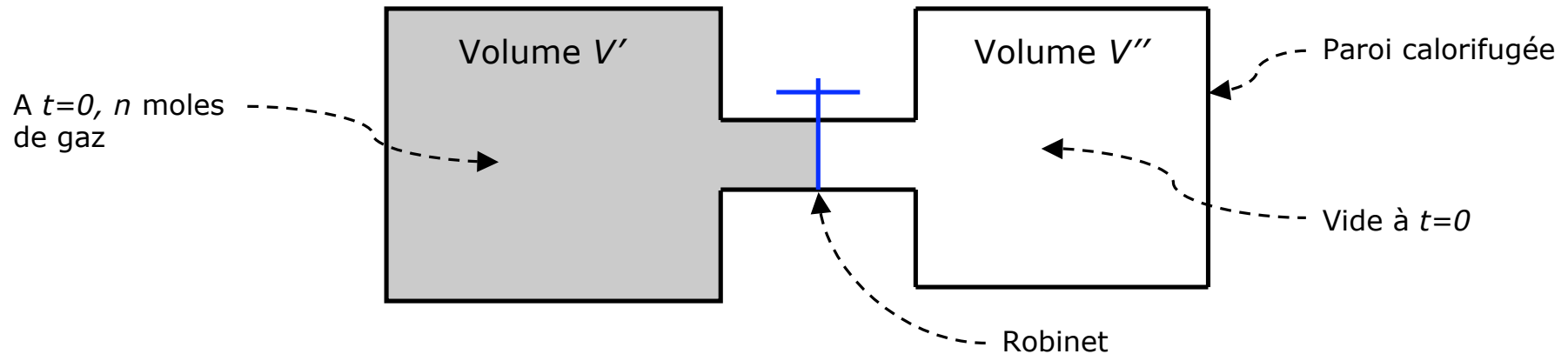
On sait calculer dans le cas des forces de pression.

- ✓ Pour une transformation élémentaire entre deux états d'équilibres infiniment proches: $dE_m + dU = \delta Q + \delta W$

3-Le premier principe de la thermodynamique

3-4.Un exemple: la détente de Joule - Gay Lussac

Il s'agit d'une expérience historique pour étudier le comportement d'un gaz parfait qui a été réalisé à la fin du XIX^{ème} siècle.



A $t > 0$, on ouvre le robinet, le gaz va occuper tout le volume qui lui est disponible $V = V' + V''$ jusqu'à un nouvel état d'équilibre, il y a une détente dans le vide.

- Système étudié = {gaz + vide}

(on ne tient pas compte de la présence des parois)

- Application du premier principe au gaz: $\Delta U + \Delta E_m = W + Q$

=0 car pas de mouvement d'ensemble du système et altitude constante

=0 car le volume du système reste constant $V = V' + V''$

=0 car le système est calorifugé

3-Le premier principe de la thermodynamique

3-4.Un exemple: la détente de Joule - Gay Lussac

$\Delta U = 0$. Au cours d'une détente de Joule - Gay Lussac l'énergie interne d'un **gaz quelconque** est conservée.

- ✓ Si le **gaz est parfait** $U = U(T)$ uniquement. Comme $U_f = U_i$, alors $T_f = T_i$.

Pour un gaz parfait, la détente est aussi **isotherme**.

- ✓ Cette détente permet de vérifier si un gaz est parfait ou pas.

On met un thermomètre dans l'enceinte de gauche.

Si $T_i \neq T_f$ le gaz n'est pas parfait.

On observe en général que $T_f < T_i$.

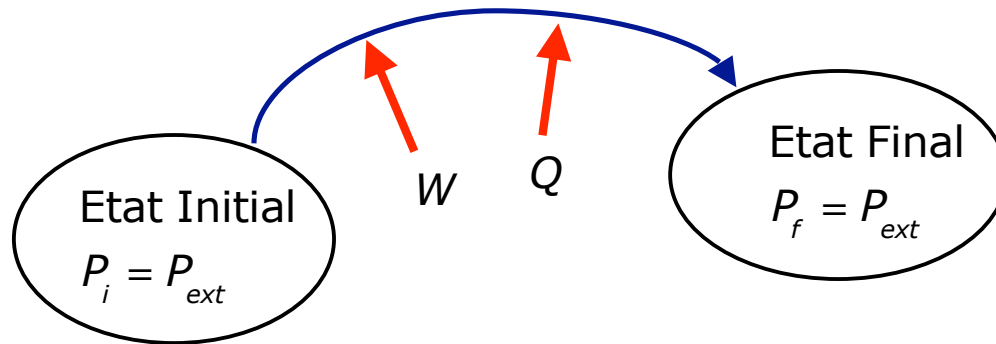
En effet $\Delta U = 0$ donc $U = \text{cste} = E_{c,i} + E_{p,i}$. Les distances entre molécules

augmentent car le volume augmente donc $E_{p,i} \nearrow \left(|E_{p,i}| \searrow, E_{p,i} = -\frac{A}{r^6} \right)$.

Ainsi $E_{c,i} \searrow$ donc $T \searrow$.

4- Une nouvelle fonction d'état: l'ENTHALPIE

De nombreuses expériences ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient **une pression P_{ext} constante**. C'est souvent le cas en chimie quand on étudie une transformation chimique dans un bécher.



Nous allons donc étudier le cas important d'une **transformation monobare**.

- Travail reçu au cours de la transformation: $W = -P_{ext} (V_f - V_i)$.

- Le premier principe nous donne le transfert thermique: $U_f - U_i = W + Q$
 $Q = U_f - U_i - W = U_f - U_i + P_{ext} (V_f - V_i) = \underbrace{(U_f + P_{ext} V_f)}_{H_f} - \underbrace{(U_i + P_{ext} V_i)}_{H_i} = H_f - H_i = \Delta H$

On introduit une nouvelle fonction d'état énergétique: $H = \text{enthalpie} = U + PV$

Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égale à la variation d'enthalpie du système: $Q = \Delta H$.

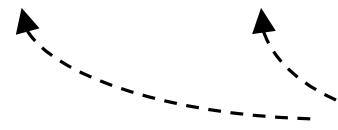
- H est une **fonction d'état extensive** qui ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état.

- On travaille souvent avec l'enthalpie massique $\underline{h} = \frac{H}{m} = \underbrace{\underline{u}}_{\text{énergie interne massique (J.kg}^{-1})} + P \underbrace{\underline{v}}_{\text{volume massique (m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})}$

5-Les capacités thermiques

a) Capacité thermique à volume constante (rappel)

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

 Grandeurs accessibles expérimentalement

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{capacité thermique à volume constant (en J.K}^{-1}\text{), } \mathbf{\text{grandeur extensive}}$$

$$\rightarrow C_{V,\text{mol}} = \frac{C_V}{n} = \text{capacité thermique molaire à volume constant (en J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

grandeur intensive.

$$\rightarrow C_{V,\text{mas}} = \frac{C_V}{m} = \frac{C_{V,\text{mol}}}{M} = \text{capacité thermique massique à volume constant (en J.K}^{-1}\text{.kg}^{-1}\text{)}$$

grandeur intensive.

5-Les capacités thermiques

b) Capacité thermique à pression constante

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT$$

Grandeurs accessibles expérimentalement

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \text{capacité thermique à pression constante (en J.K}^{-1}\text{), } \mathbf{\text{grandeur extensive}}$$

Il s'agit de la capacité thermique la plus utilisée, en particulier en chimie.

$$\rightarrow C_{P, \text{mol}} = \frac{C_P}{n} = \text{capacité thermique molaire à pression constante (en J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

grandeur intensive.

$$\rightarrow C_{P, \text{mas}} = \frac{C_P}{m} = \frac{C_{P, \text{mol}}}{M} = \text{capacité thermique massique à pression constante (en J.K}^{-1}\text{.kg}^{-1}\text{)}$$

grandeur intensive.

5-Les capacités thermiques


c) Capacités thermiques pour un gaz parfait, relation de Mayer

$$\checkmark PV = nRT \Rightarrow H = U + PV = U + nRT$$

Pour un gaz parfait, U ne dépend que de T donc:

Pour un gaz parfait, $H(T)$ ne dépend que de T

Si pour un fluide, $H=H(T)$, on dit qu'il vérifie la deuxième loi de Joule. La première loi de Joule est vérifiée si $U=U(T)$.

$$\checkmark H = U + nRT \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_p} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P}_P + nR = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} + nR$$


Identiques car U ne dépend que de T

Relation de **Mayer** pour un gaz parfait: $C_p - C_v = nR$

5-Les capacités thermiques

c) Capacités thermiques pour un gaz parfait, relation de Mayer

On pose par définition: $\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$ et $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$

En générale $C_p(T)$, $C_v(T)$ et $\gamma(T)$ sont fonction de la température.

Exemple: Pour un **gaz parfait diatomique** à température ambiante $C_p = \frac{7}{2}nR$ et $C_v = \frac{5}{2}nR$.

Cela donne $\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$, on utilise souvent cette valeur dans les exercices pour l'air.

d) Cas du gaz parfait monoatomique

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

donc $H = U + PV = U + nRT \Rightarrow H = \frac{5}{2}nRT$

$$C_v = \frac{3}{2}nR \text{ et } C_p = \frac{5}{2}nR \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3}$$

e) Fluides réels

- ✓ Pour un fluide compressible quelconque, il n'y a pas de résultats généraux pour H , U , C_p et C_v (les grandeurs sont tabulées expérimentalement).
- ✓ Pour les phases incompressibles, on a $H \approx U$ car $PV \ll U$. Ainsi $C_p = C_v = C$.

6-Quelques mots sur la calorimétrie (voir TP et cours de thermochimie)

a) Transformation quasi-statique à volume constante

$$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=0 \text{ car } V=\text{cste}} = \delta Q \text{ et } dU = C_V(T)dT \text{ donc: } \delta Q = C_V(T)dT \text{ ou } Q = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T)dT$$

Ce résultat conduit à la définition historique de C_V :

La capacité thermique à volume constant est égale à la chaleur nécessaire pour élever de manière quasi-statique et à volume constant la température d'un système fermé de 1K.

b) Transformation quasi-statique à pression extérieure constante (très utilisée en chimie)

$$dH = \delta Q \text{ et } dH = C_p(T)dT \text{ donc: } \delta Q = C_p(T)dT \text{ ou } Q = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T)dT$$

Ce résultat conduit à la définition historique de C_p :

La capacité thermique à pression constante est égale à la chaleur nécessaire pour élever de manière quasi-statique et à pression extérieure constante la température d'un système fermé de 1K.