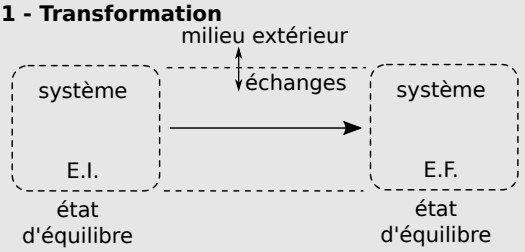
Thermodynamique
Chapitre 2

# Échanges d'énergie – le premier principe

## I Caractéristiques des transformations

**1 - Transformation**




**2 - Types de transformation**

**a/ Différents types**
iso-X $\longrightarrow$ $X$ = cst
mono-X $\longrightarrow$ $X_{\text{ext}}$ = cst
adiabatique $\rightarrow$ $Q = 0$

**b/ Adiabatique** (si rapide) **VS isotherme** (si lent)

**c/ "Quasi-statique"** = lent = assure la définition de $p$, $T$, ...

**d/ Réversible** $\Longleftrightarrow$ E.I. $\xleftrightarrow{\text{petites modif. milieu ext.}}$ E.F.

$\Longleftrightarrow$ rév. mécanique : $p$ uniforme et $p = p_{\text{ext}}$
rév. thermique : $T$ uniforme et $T = T_{\text{ext}}$

(et pas de frottements, d'inhomogénéité de matière, d'effet Joule...)

## II Échanges d'énergie : travail et chaleur

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

**2 - Transfert thermique (ou chaleur)**
**a/ Trois types :** conduction, convection, rayonnement
**b/ Modèle du thermostat** $T = \text{cst}$ $\xleftrightarrow{\text{échange } Q}$

## III Le premier principe

**1 - Énoncé**

$$\cancel{\Delta E_c + \Delta E_p} + \Delta U = \underbrace{W + Q}_{\text{reçu}}$$

(la plupart du temps) (>0 si reçu <0 si cédé)

**3 - Capacité thermique à pression constante**

$$H = H(T, p, n) \xrightarrow{\text{déf}} C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$$

constants

**a/ Gaz parfait**
$H_m = H_m(T)$
$\Delta H = C_p \Delta T$

**b/ Phase condensée idéale**
$H_m = H_m(T)$
$C_V \simeq C_p = C$
$\Delta H \simeq \Delta U = C\Delta T$

## IV Enthalpie *H* et 1er principe "version *H*"

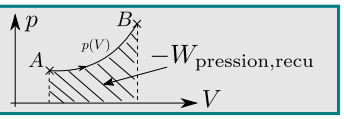
**1 - Définition** $H = U + pV$

**2 - 1er principe "version *H*"**
monobare ou isobare avec $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ $\Longrightarrow \Delta H = W' + Q$

**4 - Coefficient de Laplace ou indice adiabatique**
**a/ Définition** $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$
**b/ Gaz parfait : relation de Mayer et expressions de $C_p$ et $C_V$**
**c/ Gaz parfait : loi de Laplace**
adiabatique+réversible+GP $\Longrightarrow$ $pV^\gamma = \text{cst}$

## V Tracé dans le diagramme p-V

**1 - Le diagramme p-V**
**2 - Interprétaion de l'aire sous la courbe**




# Ce qu'il faut connaître

(cours : I)

▶1 Qu'est ce qui caractérise une transformation isobare ? isotherme ? isochore ? monobare ? monotherme ? adiabatique ?

▶2 Qu'est-ce qu'implique une transformation réversible en termes de relation entre $p$, $p_{\text{ext}}$, $T$, $T_{\text{ext}}$ ?
Donner des exemples de causes d'irréversibilité.

▶3 Une transformation lente est-elle plutôt modélisable par une transformation adiabatique ou isotherme ?
Et une transformation rapide ? La température peut-elle varier dans une transformation adiabatique ?

(cours : II)

▶4 Comment s'écrit le travail des forces de pression reçu par un système ?

▶5 Quelle est la propriété importante d'un thermostat ?

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

(cours : III)

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

(cours : IV)

►8 Quelle est la définition de l'enthalpie $H$ ?

►9 Pour un gaz parfait : de quelle variable dépend-elle ? comment s'exprime la variation d'enthalpie $\Delta H$ ?

►10 Pour une phase condensée : de quelle variable dépend-elle ? comment s'exprime la variation d'enthalpie $\Delta H$ ?

►11 Comment s'énonce le premier principe "version $H$", et sous quelles hypothèses ?

## Ce qu'il faut savoir faire

(cours : II)

►12 Calculer le travail des forces de pression dans le cas d'une transformation isochore, ou monobare, ou isotherme d'un gaz parfait (avec $p = p_{\text{ext}}$), ou polytropique (du type $pV^\gamma = \text{cst}$ avec $p = p_{\text{ext}}$). → **EC1**

►13 Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans le diagramme $p$-$V$.

(cours : III)

►14 Définir un système adéquat et utiliser le 1er ppe pour mener un bilan d'énergie, calculer $Q$, etc. → **EC2**

(cours : IV)

►15 Utiliser le 1er principe "version $H$" dans le cas d'une transformation monobare avec $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$. → **EC3**

►16 Utiliser la loi de Laplace pour un gaz parfait. → **EC4**

## Exercices de cours

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

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

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

**1 -** Transformation isochore (le piston ne bouge pas).

**2 -** La compression est menée de façon monobare.

**3 -** La compression est menée de façon isotherme et mécaniquement réversible.

**4 -** La compression est menée de façon adiabatique et réversible (on a donc la loi de Laplace $pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma$).

**Remarque :** pour ce dernier cas, nous verrons une méthode plus efficace qui passe par le 1er principe.

**Correction :** On note $i$ l'état initial et $f$ l'état final.

**1 -** Transformation isochore : $V$ est constant donc $\mathrm{d}V = 0$.
On a donc $\delta W = -p_{\text{ext}}\mathrm{d}V = 0$.
On a donc $W = \int \delta W = 0$.

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

$$W = -\int_i^f p_{\text{ext}}\mathrm{d}V \underbrace{=}_{p_{\text{ext}}=\text{cst}} -p_{\text{ext}}\int_i^f \mathrm{d}V = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

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

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

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

$$W = -\int_i^f p_{\text{ext}}\mathrm{d}V \underbrace{=}_{p=p_{\text{ext}}} -\int_i^f p\mathrm{d}V \underbrace{=}_{p=n_0RT_0/V} -\int_i^f \frac{n_0RT}{V}\mathrm{d}V \underbrace{=}_{T_0=\text{cst}} -n_0RT_0\int_i^f \frac{1}{V}\mathrm{d}V = -n_0RT_0[\ln V]_i^f$$

$$= -n_0RT_0(\ln V_f - \ln V_i)$$

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

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

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

$$W = -\int_i^f p_{\text{ext}}\text{d}V \underbrace{=}_{p=p_{\text{ext}}} -\int_i^f p\text{d}V \underbrace{=}_{p=p_0V_0^\gamma/V^\gamma} -\int_i^f \frac{p_0V_0^\gamma}{V^\gamma}\text{d}V = -p_0V_0^\gamma\int_i^f V^{-\gamma}\text{d}V$$

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

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

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

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

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

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

### Exercice C2 – Utilisation du 1er principe pour déterminer un transfert thermique

**1 -** On considère un volume d'eau de masse $m = 0{,}50\,\text{kg}$ et capacité thermique massique $c_V = 4{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, modélisée comme une phase condensée idéale, chauffée de $T_1 = 20\,^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100\,^\circ\text{C}$. Calculer le transfert thermique reçu par l'eau nécessaire à cette augmentation de température.

**2 -** On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée et indéformable, initialement à $T_1 = 20\,^\circ\text{C}$, et que l'on chauffe jusqu'à $T_2 = 100\,^\circ\text{C}$. La capacité thermique molaire à volume constant du gaz est $C_{V,m} = 21\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz lors de cette transformation.

**Correction :**

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

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

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

Le transfert thermique reçu par l'eau est donc $Q = \Delta U = mc_V(T_2 - T_1) = 1{,}7\times10^5\,\text{J}$.

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

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

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

Le transfert thermique reçu par le gaz est donc $Q = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 3{,}36\times10^3\,\text{J}$.

### Exercice C3 – Utilisation du 1er principe version $H$

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

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

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

**Correction :**

**1 -** Système : {volume de gaz}.

Le piston est libre de se déplacer, on a donc $\forall\ t$, $p = p_{\text{ext}}$. Et on sait que $p_{\text{ext}} = \text{cst.}$ $\Rightarrow$ c'est une tf isobare avec $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ $\Rightarrow$ on utilise le premier principe version $H$ :

$$\Delta H = W' + Q.$$

Or $W' = 0$ car il n'y a aucun travail autre que celui des forces de pression.

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

Le transfert thermique reçu par le gaz est donc $Q = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 4{,}69\times10^3\,\text{J}$.

**Remarque :** on peut également passer par le premier principe normal, $\Delta U = W + Q$, mais c'est plus long car il faut exprimer $W$ (travail des forces de pression, qui n'apparait pas dans la version avec $H$). On a alors :

- $\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$
- $W = -\int_1^2 p_{\text{ext}} \mathrm{d}V = -p_{\text{ext}} \int_1^2 \mathrm{d}V = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$.
- D'où finalement : $Q = \Delta U - W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + p_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + p_{\text{ext}}V_2 - p_{\text{ext}}V_1$.
  Or $p_{\text{ext}} = p_1 = p_2$ donc ceci s'écrit : $Q = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + p_2V_2 - p_1V_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + nRT_2 - nRT_1 = (nC_{V,m} + nR)(T_2 - T_1)$.
  C'est bien identique à tout à l'heure, car $nC_{p,m} = nC_{V,m} + nR$ (relation de Mayer).

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

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

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

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

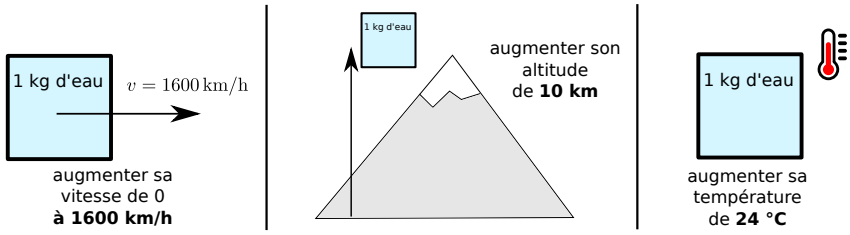
On a donc $p_f = p_0 \times \left(\dfrac{V_0}{V_f}\right)^\gamma = p_0 \times 10^\gamma = 25\,\text{bar}$.

# Cours

Considérons un litre d'eau (donc 1 kg d'eau), et transférons lui **100 kJ d'énergie**.
Cette énergie peut servir, au choix, à trois scénarios (ci-contre).

$\rightsquigarrow_1$ Écrire à chaque fois la formule qui donne l'énergie du kg d'eau.

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




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

## I – Caractéristiques des transformations

### 1 – Transformation

**Définition : transformation**

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

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

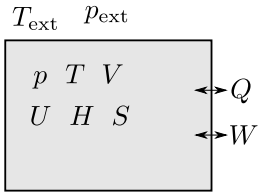
Au cours de la transformation :

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

### 2 – Types de transformations

#### a/ Différents types de transformations

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




**Vocabulaire des types de transformations**

**Une transformation subie par un système peut être :**

**Conditions sur le milieu extérieur**

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

**Conditions sur les grandeurs d'état du système**

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

**Conditions sur les échanges avec l'extérieur**

- Adiabatique : $Q = 0$ (transfert thermique nul)

**Conditions sur l'évolution**

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

On retiendra que : – **Isobare ⇒ monobare** – **Isotherme ⇒ monotherme**

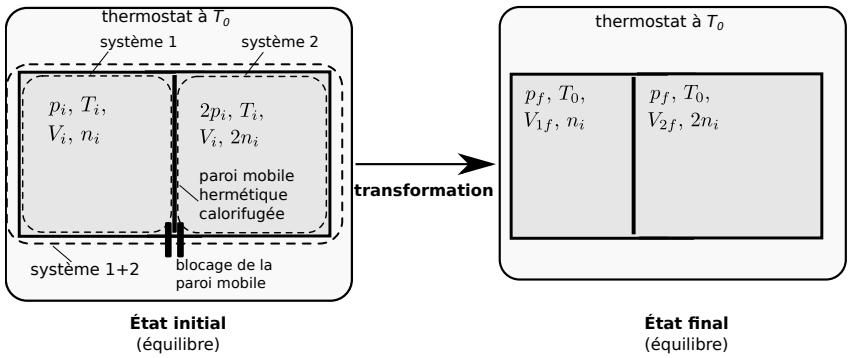
**Remarque :** (non présent dans le poly élève) On peut trouver des contres-exemples, mais avec lesquels on ne se trompera pas. Par exemple un gaz dans une enceinte qui reçoit un transfert thermique du milieu extérieur à $T_{\text{ext}}$ et d'une résistance interne, peut être en évolution isotherme alors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

Autre vocabulaire concernant les parois des dispositifs :

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

- Paroi **diatherme** : laisse facilement passer la chaleur.
- Enceinte indéformable → la transformation est isochore

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




$\rightsquigarrow_2$ Comment peut-on qualifier la transformation pour le système 1 ou pour le système 2 ? monotherme

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

### b/ Adiabatique VS isotherme

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

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

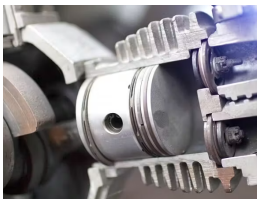
**Bilan**

**plutôt rapide ⇒ adiabatique** et **plutôt lent ⇒ isotherme**

**Exemples :**

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

$\rightsquigarrow_3$ Pour le cylindre en acier d'un moteur, d'épaisseur 0,5 cm, $\tau$ est de l'ordre de quelques minutes. La vitesse de rotation du moteur est de quelques milliers de tours par minutes. Que peut-on dire de la transformation du gaz dans les cylindres du moteur ?



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

$\rightsquigarrow_4$ On prend le même ensemble cylindre+piston que ci-dessus, mais on réalise une compression très lentement (sur une heure). Que peut-on dire de la transformation ?

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

> **Attention :** une erreur courante est de dire que pour une transformation adiabatique, $Q = 0$ (c'est vrai), donc la température n'évolue pas (c'est faux !).
> Tout au contraire, une compression adiabatique échauffe beaucoup le gaz puisque la chaleur ne s'évacue pas.

### c/ Transformations quasi-statiques

Une transformation est dite quasi-statique si elle est "suffisamment lente" pour que les grandeurs d'état du système soient définies et uniformes au sein du système.
Ceci prend un certain temps, différent pour $p$, $T$ ou $n$, et ce qui pousse le système à changer doit donc être plus lent que ces temps de relaxation. Lorsqu'un énoncé indique "lent" ou "quasi-statique", c'est que les grandeurs voulues sont uniformes et définies.

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

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

**Transformation réversible (1re définition)**

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

- **mécaniquement réversible :** $\forall\ t,\ p$ uniforme et $p = p_{\text{ext}}$ (c'est possible en l'absence de frottements)
  (concerne les parties mobiles, s'il n'y a aucune partie mobile, ce critère n'est pas à prendre en compte) ;
- **thermiquement réversible :** $\forall\ t,\ T$ uniforme et $T = T_{\text{ext}}$
  (concerne les transferts thermiques : ils doivent donc avoir lieu avec une source de même température)
  (si $Q = 0$ car adiabatique, ce critère n'est pas à prendre en compte).

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

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

## II – Échanges d'énergie : travail et chaleur

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

### 1 – Travail

#### a/ Cas général

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

Soit un système sur lequel s'applique une force $\vec{F}$ en un point d'application $M$.
Soit $\overrightarrow{\mathrm{d}l}$ le déplacement du point d'application.

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

Pour un déplacement entre $A$ et $B$ du point $M$, le travail algébriquement reçu s'écrit : $W(\vec{F}) = \displaystyle\int_A^B \vec{F} \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}l}$
Le travail dépend du chemin suivi entre $A$ et $B$.

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

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

$\Rightarrow$ C'est la "convention du banquier" : ce qui est reçu est positif.

#### b/ Cas important du travail des forces de pression

**Travail des forces de pression**

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

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

- Pour une variation infinitésimale $\mathrm{d}V$ de son volume :

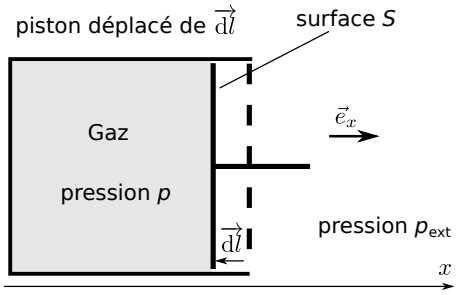
$$\delta W = -p_{\text{ext}}\mathrm{d}V.$$

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

$$W = \int_A^B \delta W = \int_A^B -p_{\text{ext}}\mathrm{d}V.$$

$\rightsquigarrow_5$ **Cas important :** que vaut ce travail des forces de pression si le volume reste constant ? $\mathrm{d}V = 0$ donc $W = 0$.

$\rightsquigarrow_6$ Démontrons l'énoncé ci-dessus. Considérons pour cela un cylindre fermé par un piston, ce dernier se déplaçant (schéma).




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

Travail élémentaire reçu :

$$\delta W = \vec{F}\cdot\overrightarrow{\mathrm{d}l} = p_{\text{ext}}\underbrace{S(-\vec{e}_x)}_{=\vec{F}}\cdot\underbrace{\mathrm{d}x\vec{e}_x}_{=\overrightarrow{\mathrm{d}l}} = -p_{\text{ext}}\underbrace{S\mathrm{d}x}_{=\mathrm{d}V} = -p_{\text{ext}}\mathrm{d}V.$$

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

$\rightsquigarrow_7$ Signe du travail des forces de pression :

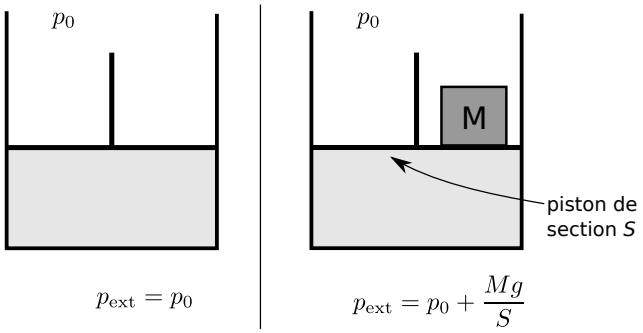
- ▷ Lors d'une compression : $V$ diminue, donc $\mathrm{d}V < 0$, donc $\delta W > 0$ : le système reçoit effectivement un travail. Logique : pour comprimer un gaz il faut fournir un travail.
- ▷ Lors d'une détente : $V$ augmente, donc $\mathrm{d}V > 0$, donc $\delta W < 0$ : le système cède en fait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

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

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

**Signification de $p_{\text{ext}}$ :**

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




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

$\rightsquigarrow_8$ Il faut savoir calculer le travail des forces de pression dans différents cas. Faire l'**EC1**.

## 2 – Transfert thermique $Q$ (aussi appelé chaleur)

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

### a/ Trois types de transferts thermiques (à connaître)

- ▶ **Par conduction** au sein d'un solide : les molécules du solide oscillent autour de leur position d'équilibre, plus fortement si $T$ est élevé. Cette énergie thermique se communique ainsi dans le solide par collisions, de proche en proche.

  Ce mode de transfert a lieu sans mouvement macroscopique de matière.

  **Exemple :** transfert à travers un mur de maison en hiver.

- **Par convection** au sein d'un gaz ou d'un liquide : le fluide se déplace au niveau macroscopique, et les parties chaudes ou froides en déplacement permettent un transport d'énergie.

  **Exemple :** courant d'air par une fenêtre ouverte.

- **Par rayonnement :** un corps émet un rayonnement électromagnétique qui est d'autant plus énergétique que sa température est élevée. Ce rayonnement se propage et peut être absorbé plus loin, transportant ainsi de l'énergie thermique.

  **Exemple :** le Soleil chauffant la Terre.

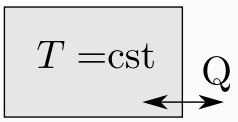
⇝9 Attribuer un type de transfert thermique à chacune des situations suivantes : (a) Je me réchauffe derrière la vitre de ma cheminée. (b) La fourchette que j'ai laissé dans la casserole d'eau bouillante est maintenant chaude de bout en bout. (c) L'air au dessus d'un radiateur est chaud et a un mouvement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

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

### b/ Modèle du thermostat

**Définition d'un thermostat**

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




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

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

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

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

## III – Le premier principe

### 1 – Énoncé

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

**Énoncé du 1er principe**

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

  $U$, $E_c$ et $E_p$ sont des **grandeurs d'états extensives et additives**.
- Le système peut céder ou recevoir de l'énergie de deux façons :
  - ▷ Sous forme de travail. On note $W$ le travail **reçu algébriquement** par le système.
  - ▷ Sous forme de transfert thermique. On note $Q$ le transfert thermique **reçu algébriquement** par le système.

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

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

$$\boxed{\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q}$$

On omet souvent $\Delta E_c$ et $\Delta E_p$ parce que ces variations d'énergie sont négligeables ou nulles.

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

**Énoncé bref du 1er principe**

Pour tout système fermé, pour une évolution entre deux états d'équilibre, on a : $\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$.

$\rightsquigarrow_{10}$ Comment s'écrit le premier principe pour un système isolé ?
$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = 0$

$\rightsquigarrow_{11}$ Application dans l'**EC2**.

## IV – Enthalpie $H$ et 1er principe "version $H$"

### 1 – Définition de l'enthalpie

**Définition : enthalpie d'un système**

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

$$H = U + pV.$$

C'est une grandeur d'état $\rightarrow$ on note sa variation $\Delta H$, indépendante du chemin suivi.

$\rightsquigarrow_{12}$ Quelle est l'unité SI de $H$ ? Le joule.

$\rightsquigarrow_{13}$ $H$ est-elle extensive ? Intensive ? Ni l'un ni l'autre ? Extensive

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

### 2 – 1er principe version $H$

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

**1er principe**

Pour un système fermé qui suit une transformation :

- monobare ($p_{\text{ext}} = \text{cst}$) OU isobare ($p = \text{cst}$) ; avec en plus $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$,

$$\text{alors} \quad : \quad \Delta H = W' + Q,$$

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

**Remarques :**

- Exemples de travaux autre que ceux des forces de pression : travail électrique $W' = U \times I \times t$.
- S'il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces de pression, on a simplement $\Delta H = Q$.
- On a négligé $\Delta E_c$ et $\Delta E_p$, mais on peut les rajouter si besoin.

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

Considérons un système fermé. Considérons une transformation monobare entre $A$ et $B$, avec $p_A = p_B = p_{\text{ext}}$. La variation d'enthalpie entre $A$ et $B$ s'écrit :

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

On décompose le travail : $W = W_{\text{pression}} + W'$.
Or pour une transformation monobare, $W_{\text{pression}} = -p_{\text{ext}}(V_B - V_A)$. Il reste donc $\Delta H = W' + Q$.

### 3 – Capacité thermique à pression constante

**Définition : capacité thermique à pression constante**

La capacité thermique à pression constante est définie par :

$$C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T},$$

où $H = H(T,p,n)$, et où on observe la variation de $H$ en gardant $p$ et $n$ fixés.

On définit aussi :
– Capacité thermique massique à pression constante : $c_p = \dfrac{C_p}{m}$
– Capacité thermique molaire à pression constante : $C_{p,m} = \dfrac{C_p}{n}$ lien : $c_p = \dfrac{C_{p,m}}{M}$

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

De manière générale, $H = n \times H_m$ où l'enthalpie molaire dépend de $T$ et de $p$ : $H_m = H_m(T,p)$. Cependant on a les expressions suivantes :

**Expressions de l'enthalpie**

- Pour un gaz parfait :
  - L'enthalpie molaire ne dépend que de $T$ : $H_m = H_m(T)$.
  - La variation d'enthalpie est $\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T$ (infinitésimale) et $\Delta H = C_p\Delta T$.
- Pour une phase condensée idéale :
  - L'enthalpie molaire ne dépend que de $T$ : $H_m = H_m(T)$.
  - $C_V \simeq C_p$ que l'on note $C$ sans préciser "pression constante" ou "volume constant".
  - $\Delta H \simeq \Delta U \simeq C\Delta T$.

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

$\rightsquigarrow_{14}$ D'abord un exemple. Considérons 2 L d'eau, que l'on fait passer de $T = 10°\mathrm{C}$ à $60°\mathrm{C}$. Calculer la variation d'enthalpie du liquide. On donne $c_p = 4.2 \times 10^3\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$.

$\rightsquigarrow_{15}$ Application dans l'**EC3**.

### a/ Démonstration dans le cas d'un gaz parfait

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

### b/ Cas des phases condensées (pas à savoir faire)

Nous sommes intéressé par les variations de $H$ :

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

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

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

## 4 – Coefficient de Laplace ou indice adiabatique

### a/ Définition

**Définition : coefficient de Laplace ou indice adiabatique**

On définit

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

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

### b/ Pour un gaz parfait : relation de Mayer et expressions de $C_V$ et $C_p$ (pas à connaître)

Pour un gaz parfait avec $n = \text{cst}$, on a la relation de Mayer $C_p - C_V = nR$.

Preuve : $H = U + pV = U + nRT$, donc $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$, donc $C_p\Delta T = C_V\Delta T + nR\Delta T$.

De la relation de Mayer et de la définition de $\gamma$, on obtient :

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

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

### c/ Pour un gaz parfait : loi de Laplace

**Loi de Laplace**

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

Deux façons d'exploiter ceci :

- Notons $p_0$ et $V_0$ la pression et le volume initiaux. On a :
$$\forall\, t, \quad p(t) \times V(t)^\gamma = p_0 V_0^\gamma.$$
- Entre un état $A$ et un état $B$ :
$$p_A\, V_A^\gamma = p_B\, V_B^\gamma.$$

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

$\rightsquigarrow_{16}$ Application dans l'**EC4**.

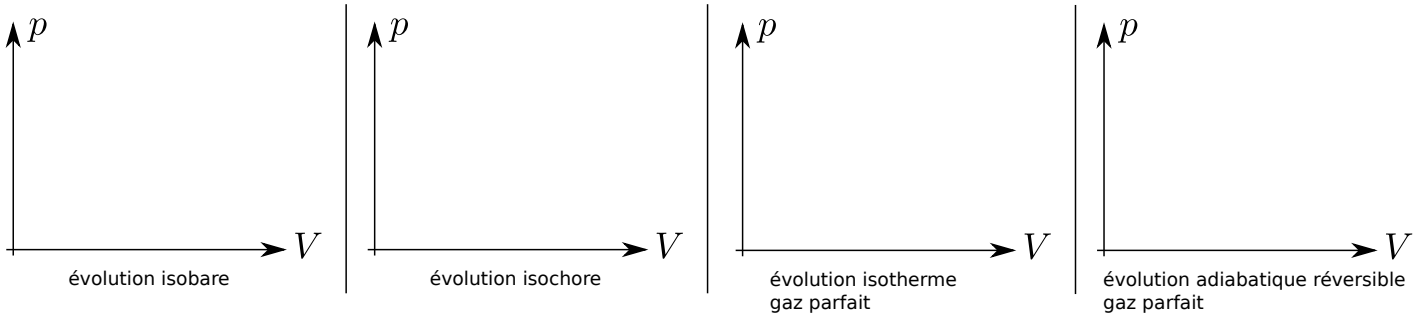
**Remarque :** réversible $\Rightarrow$ mécaniquement réversible, donc si l'énoncé indique "adiabatique + réversible + gaz parfait", on a aussi la relation de Laplace.

## V – Tracé dans le diagramme $p$-$V$

### 1 – Le diagramme $p$-$V$

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

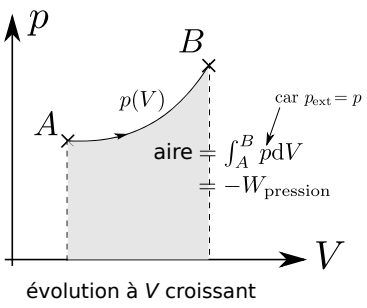
$\rightsquigarrow_{17}$ Compléter les diagrammes ci-dessous avec un exemple pour chaque cas.

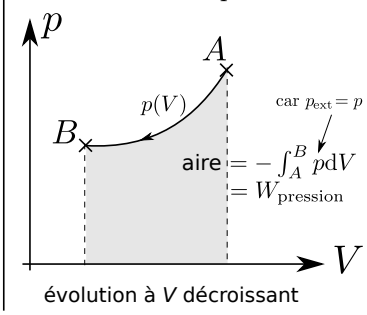


### 2 – Interprétation de l'air sous la courbe

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

$\rightsquigarrow_{18}$ Que représente, géométriquement dans la figure 1 ci-contre, l'intégrale $\int_A^B p\mathrm{d}V$ ? L'aire sous la courbe



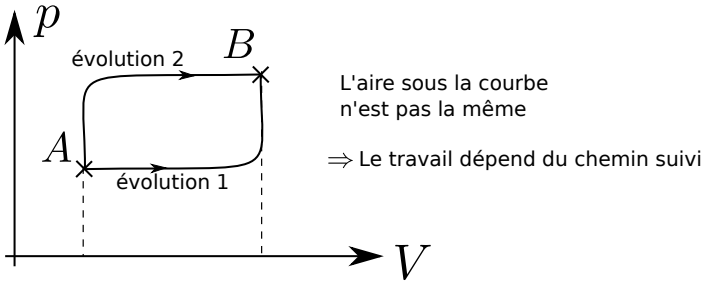

**Aire sous la courbe dans le diagramme $p$-$V$**

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

- $-W_{\text{pression}}$ si le sens de parcours est vers les $V$ croissants,
- $+W_{\text{pression}}$ sinon,

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

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

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

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