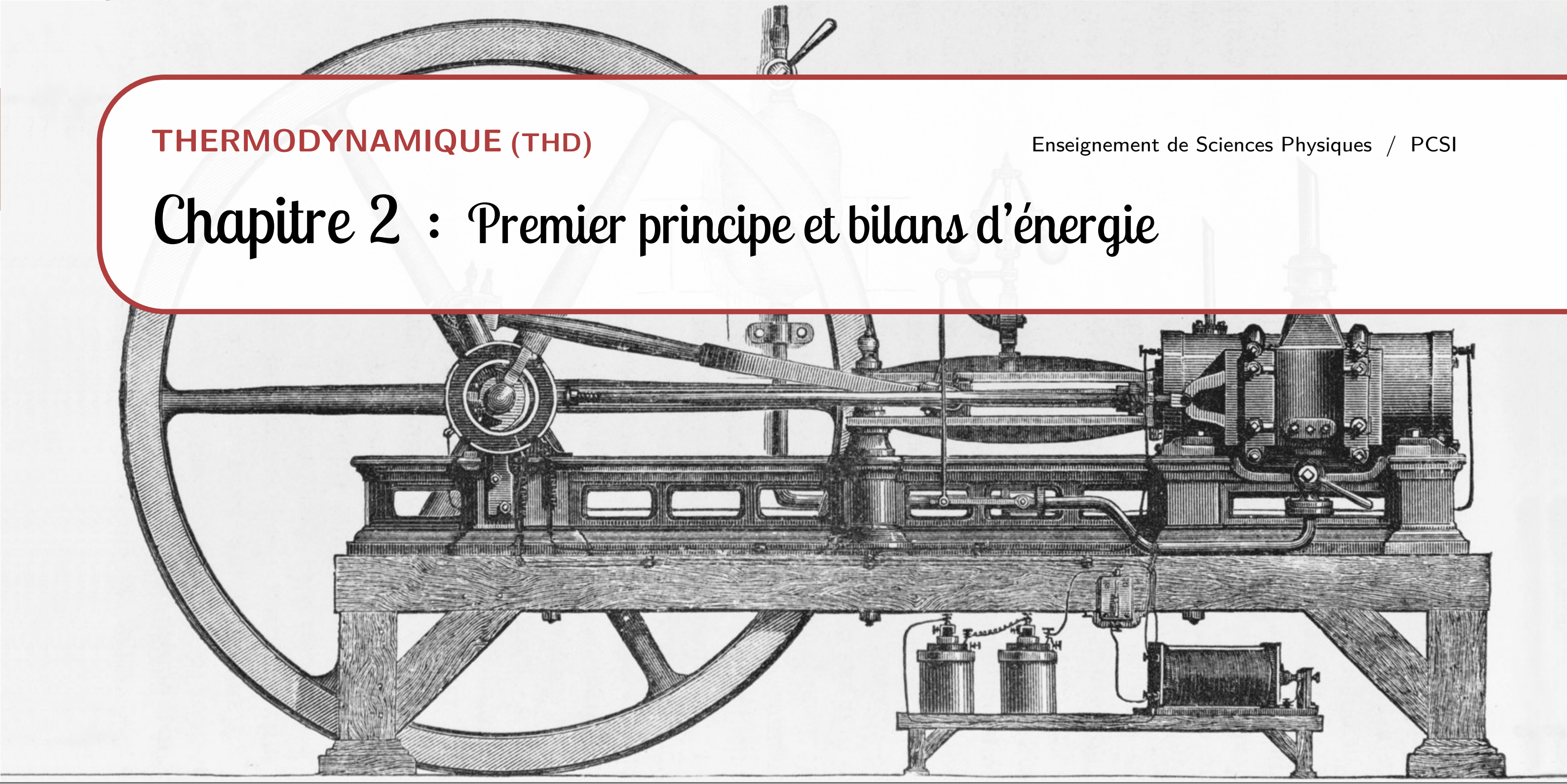
THERMODYNAMIQUE (THD)

Enseignement de Sciences Physiques / PCSI

Chapitre 2 : Premier principe et bilans d'énergie



Le cours

N. Gaudouen

Cours

Dans le cadre du programme, on se limite à des **systèmes thermodynamiques fermés** (sans échanges de matières avec l'extérieur).

A Le premier principe de la thermodynamique

A.1 Échanges énergétiques d'un système avec son milieu extérieur

a. Postulat de conservation de l'énergie

On postule que l'énergie totale E d'un système isolé est constante. On postule également que l'univers entier est un système isolé.

Ainsi, la variation d'énergie de l'univers est nulle :

$$\Delta E_{univers} = 0$$
$$\Delta(E + E_{extérieur}) = 0$$
$$\Delta E = -\Delta E_{extérieur}$$

La variation d'énergie ΔE d'un système est donc égale à l'opposé de la variation d'énergie du milieu extérieur au système. Ainsi, ce qui a été gagné par le système a été nécessairement été prélevé à l'extérieur. Et inversement.

L'énergie E d'un système non-isolé ne peut varier que par des échanges d'énergie avec l'extérieur.

R *L'énergie ne se créée donc pas du vide !*

On retiendra donc, concernant la variation d'énergie E d'un système :

$$\Delta E = \text{quantité d'énergie } \underline{\text{algébriquement}} \text{ reçue}$$

Si la quantité algébrique d'énergie reçue est positive, alors le système gagne effectivement de l'énergie. Sinon, elle en cède à l'extérieur.

b. Travail des forces extérieures non conservatives

La quantité d'énergie apportée sous forme de **travail** par les différentes **forces extérieures non-conservatives** agissant sur le système est notée W.

Il peut s'agir de forces de pression s'exerçant sur les parois mobiles du système, d'un travail de nature électrique fourni à une résistance chauffante disposée dans le système, etc.

c. Transfert thermique

Une autre manière de transférer de l'énergie à un système autrement que par des travaux de forces est d'effectuer un **transfert thermique** noté Q.

Ce transfert peut s'effectuer de plusieurs manières. Pour comprendre cela, prenons l'exemple d'une poêle au-dessus d'une source de chaleur.

Par conduction thermique

La conduction thermique provient d'une différence de température au sein même un matériau (le métal de la poêle par exemple). Ce mode de transfert s'effectue sans mouvement macroscopique de la matière.

À cause des oscillations d'origine thermique des constituants de la matière au voisinage de leurs positions d'équilibres, de l'énergie cinétique d'agitation thermique peut se transférer de proche en proche entre les molécules grâce aux interactions d'origine électromagnétique.

R *Il s'agit donc en fait également de travaux de forces agissant à l'échelle microscopique. Mais nous ne pouvons effectuer le calcul direct de ces travaux directement (à cause du mouvement chaotique des particules à cette échelle), contrairement au terme W précédent.*

Par convection thermique

On parle de convection thermique lorsque le transfert thermique s'effectue grâce à un mouvement macroscopique (donc observable) de matière (fluide en l'occurrence).

Ce mouvement est du à une différence de température au sein du fluide lui-même (l'air en-dessous la poêle dans l'exemple ci-contre). Les particules ainsi mise en mouvement transportent avec elles leur énergie.

(R) *La convection ne peut avoir lieu que dans les fluides et non dans les solides.*

Par rayonnement thermique

À cause de son agitation thermique à l'échelle microscopique, n'importe quel corps (ici, le métal chaud de la poêle) émet un rayonnement (émission de photons). Ce rayonnement peut être absorbé par la matière (la main au-dessus de la poêle par exemple).

(R) *C'est ce type de rayonnement que l'on ressent également lorsqu'on se met en plein soleil.*

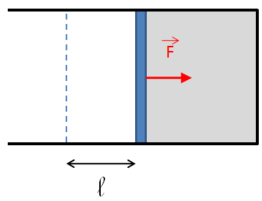
A.2 Notion d'énergie interne

a. Nécessité de l'énergie interne

Quels sont les termes d'énergie à inclure dans l'énergie totale E d'un système ?

A priori, on décomposerait E ainsi : $E = E_{c,macro} + E_{p,ext}$ où $E_{c,macro}$ représente l'énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble du système, et $E_{p,ext}$ est l'énergie potentielle résultante de l'ensemble des forces conservatives extérieures agissant sur le système. **Mais ce n'est pas suffisant !**

Inspirons nous d'un exemple pour comprendre cela : soit un gaz contenu dans un cylindre aux parois *calorifugées* (aucun échange thermique Q avec l'extérieur) d'axe horizontal et surmonté d'un piston mobile que l'on comprime avec une force $\vec{F} = F\vec{u_x}$ constante déplaçant le piston sur une longueur ℓ (déplacement élémentaire : $d\overrightarrow{OM} = dx\vec{u_x}$).



Le travail de la force $\vec{F}$ s'écrit $W = \int_i^f \vec{F}d\overrightarrow{OM} = F\int_i^f dx = F\ell$ et est reçu par le système.

Ainsi, l'énergie du système augmente de $\Delta E = W$ d'après le postulat de conservation de l'énergie.

Sous quelle forme a augmenté l'énergie E du gaz ?

L'énergie cinétique liée à son mouvement d'ensemble a-t-elle augmenté grâce à cet apport W ? ou bien son énergie potentielle de pesanteur ?

Non, car, dans cet exemple, il n'y a pas de mouvement d'ensemble du gaz ni au début ni à la fin de la transformation (on part d'un état d'équilibre vers un autre) et l'altitude du centre de masse du gaz n'a pas changé dans cet exemple :

$$\Delta E_{c,macro} = 0 \qquad \Delta E_{p,ext} = 0$$

Pourtant $\Delta E \neq 0$. Donc $E \neq E_{c,macro} + E_{p,ext}$.

La quantité d'énergie W apportée au système a donc nécessairement servi à faire varier une forme d'énergie possédée par le système autre que l'énergie cinétique macroscopique ou bien l'énergie potentielle extérieure.

Autrement dit, il existe nécessairement un terme d'énergie supplémentaire à inclure dans E, noté U et appelé **énergie interne** :

$$E = E_{c,macro} + E_{p,ext} + U$$

tel que dans l'exemple ci-dessus : $\Delta E = \Delta U = W$.

(R) *Attention dans le cas général, on peut très bien avoir $\Delta E_{c,macro} \neq 0$ et $\Delta E_{p,ext} \neq 0$.*
Auquel cas, $\Delta E = \Delta E_{c,macro} + \Delta E_{p,ext} + \Delta U$.
L'exemple utilisé précédemment permet simplement de comprendre que ces deux premiers termes ne suffisent pas pour décrire complètement l'énergie totale d'un système.

Généralisation

Pour tout système thermodynamique, l'énergie totale peut se décomposer en un terme d'énergie cinétique macroscopique $E_{c,macro}$, un terme d'énergie potentielle $E_{p,ext}$ lié aux forces extérieures appliquées au système et un terme d'énergie interne U :

$$E = E_{c,macro} + E_{p,ext} + U$$

Sous quelle forme se manifeste cette énergie interne ?
Dans l'exemple précédent, en relevant la température, on peut constater que celle-ci a augmenté à la fin de la transformation, donc W a servi à accroître l'énergie cinétique totale d'agitation microscopique. D'autre part, le volume occupé par les particules a diminué, ainsi, en moyenne les particules sont plus proches les unes des autres, donc W a également servi à faire varier l'énergie potentielle d'interaction $E_{p,i\leftrightarrow j}$ qui peut exister entre deux particules i et j.

Ainsi, d'une manière générale, l'énergie interne U d'un système regroupe un terme d'énergie cinétique microscopique $E_{c,micro}$ lié à l'agitation thermique et un terme d'énergie potentielle $E_{p,int}$ lié aux forces d'interaction entre les constituants du système :

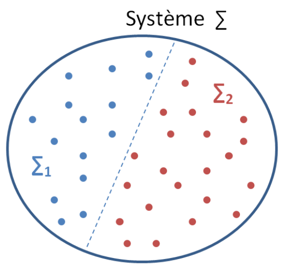
$$U = E_{c,micro} + E_{p,int}$$

De plus, **on postule que U est une fonction d'état du système** : cela signifie qu'à l'équilibre thermodynamique, U ne dépend que des variables d'état du système.

Ainsi, il faudra écrire : $U = U(n, T, P, V)$. Or, nous travaillerons la plupart du temps avec des systèmes fermés pour lesquels n est constant et dont l'équation d'état permet de relier P, T et V.
Il n'y aura ainsi que deux variables indépendantes. Pour U, on choisira de l'exprimer comme une fonction de T et V seuls.
Ainsi : $\boxed{U = U(T, V) \text{ , pour un système fermé}}$.

b. Extensivité de l'énergie interne

Extensivité approchée



L'énergie interne U est-elle une grandeur extensive ? Pas rigoureusement.

Pour le comprendre, imaginons, prenons deux systèmes Σ_1 et Σ_2, définissons également le système $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$. Si l'extensivité de U est avérée, on devrait pouvoir écrire $U_\Sigma = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$.

Or, : $U_{\Sigma_1} = E_{c,micro,\Sigma_1} + E_{p,int,\Sigma_1}$
Et : $U_{\Sigma_2} = E_{c,micro,\Sigma_2} + E_{p,int,\Sigma_2}$

De plus : $U_\Sigma = E_{c,micro,\Sigma_1} + E_{p,int,\Sigma_1} + E_{c,micro,\Sigma_2} + E_{p,int,\Sigma_2} + \boldsymbol{E_{p,couplage}}$

où $E_{p,couplage} = \displaystyle\sum_{i\in\Sigma_1, j\in\Sigma_2} E_{p,int(i\leftrightarrow j)}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les particules de Σ_1 et celles Σ_2.

D'où : $U_\Sigma = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2} + \boldsymbol{E_{p,couplage}}$! Ainsi, l'énergie interne n'est pas extensive à cause de ce terme de couplage. Néanmoins, les interactions de couplage sont limitées à la surface de séparation entre Σ_1 et Σ_2, et puisque ces interactions sont de courte portée, elles restent peu nombreuses comparées aux mêmes interactions qui ont lieu en volume dans Σ_1 ou Σ_2 et qui sont beaucoup plus nombreuses. Ainsi, pour des systèmes suffisamment grands, on peut raisonnablement négliger le terme de couplage. On en déduit une **extensivité approchée pour l'énergie interne** :

$$\boxed{U_\Sigma \simeq U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}}$$

Énergie interne molaire et massique

Comme U est extensif dans une bonne approximation, on peut donc définir l'énergie interne molaire U_m et l'énergie interne massique u coresspondantes : $\boxed{U_m = \dfrac{\delta U}{\delta n} \quad \text{et} \quad u = \dfrac{\delta U}{\delta m}}$

Ainsi, **si le système est homogène**, on pourra écrire : $\boxed{U = n.U_m = m.u}$

A.3 Énoncé du premier principe

Le premier principe est une conséquence de la conservation de l'énergie de l'univers (voir paragraphe **A.1**).

Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe décrit la variation de l'énergie totale d'un système lors d'une transformation de celui-ci.
Avec les notations déjà introduites dans ce chapitre, il se formule ainsi :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta E_{c,macro} + \Delta E_{p,ext} + \Delta U \;=\; W + Q}}$$

Cours

Un cas particulier souvent rencontré

Très souvent, les variations de $E_{c,macro}$ et $E_{c,macro}$ seront nulles ou au moins négligeables. On dira que le système est *macroscopiquement au repos*.

Ainsi, lorsque le contexte physique le permet, on se contentera de l'écriture simplifiée du premier principe suivante :

$$\Delta U = W + Q$$

B Capacité thermique d'un système

B.1 Définition et intérêt

Définition

On définit la **capacité thermique à volume constant** d'un système par : $\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (\text{en J.K}^{-1})}$

Il s'agit d'une dérivée partielle : cela signifie que pour calculer C_V, il faut s'imaginer $U(T, V)$ comme une fonction de T uniquement en considérant que V est constant. On dérive donc cette fonction par rapport à T.

Quel usage peut-on en faire ?

Cas d'une transformation à volume constant

Si le volume est constant au cours de la transformation du système (à l'aide de parois indéformables), alors V n'est plus une variable d'état, mais un paramètre d'état et donc $U = U(T)$. D'où $C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$. On pourra donc écrire dans le cas d'un transformation à volume constant :

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$$

Si C_V est constant (c'est le cas en général), on peut intégrer facilement cette relation entre l'état initial et final :

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

Ainsi, $C_V \Delta T$ représente la variation d'énergie interne lorsqu'on élève la température de ΔT en maintenant le volume fixe.

Comme U est extensif, C_V l'est également puisque l'opération de dérivée est linéaire. On peut donc définir $C_{v,m}$ et c_v, de sorte que pour un système uniforme de masse m et de quantité de matière n : $\boxed{C_V = mc_V = nC_{V,m}}$

B.2 Exemple du gaz parfait

Par définition du gaz parfait, notamment du fait qu'il n'y ait pas d'interaction entre les particules, alors :

$$\boldsymbol{U = E_{c,micro}}$$

Gaz parfait monoatomique

Des molécules monoatomiques ne peuvent avoir que de l'énergie cinétique de translation. Comme cela a été vu à la fin du chapitre précédent, l'énergie cinétique correspondante vaut $\frac{3}{2}nRT$. Ainsi :

$$\boxed{U = \frac{3}{2}nRT \quad \text{pour le gaz parfait monoatomique}}$$

$U(T, V)$ n'est donc une fonction que de T dans ce cas.

En dérivant par rapport à T, on en déduit :

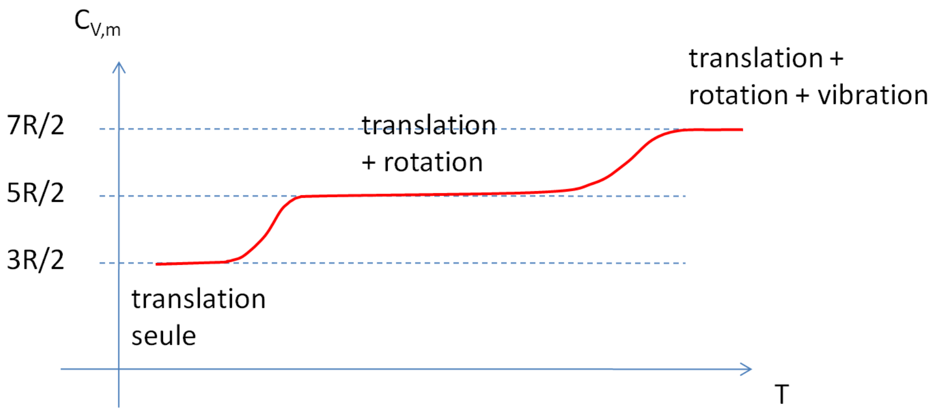
$$\boxed{C_V = \frac{3}{2}nR \quad \text{pour le gaz parfait monoatomique}}$$

Les grandeurs molaires correspondantes sont donc : $U_m = U_m(T) = \dfrac{3}{2}RT$ et $C_{V,m} = \dfrac{3}{2}R$.

◗ Gaz parfait diatomique

Pour des molécules diatomiques, il faut tenir compte également de l'énergie cinétique de rotation des molécules sur elles-mêmes ainsi que de l'énergie cinétique de vibration de la liaison chimique entre les deux atomes (oscillations des atomes).

Voici l'évolution qualitative de $C_{V,m}$ en fonction de T pour un gaz parfait diatomique :



Cette évolution ne peut s'expliquer que grâce à la théorie quantique du gaz ainsi que des outils de physique statistique (niveau M1...).

On retiendra que pour les gammes de température qui nous intéresserons en application :

$$\boxed{C_v = \frac{5}{2}nR \quad \text{et} \quad U = \frac{5}{2}nRT \quad \text{pour le gaz parfait diatomique}}$$

◗ Bilan

D'une manière générale, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Ainsi, $\boxed{\text{pour un gaz parfait, } \Delta U = C_V \Delta T \text{ , \textbf{même si le volume varie !}}}$.

Application n°1

Après une séance de 2 heures de cours, la température de la classe a augmenté de 6 degrés. La classe est de volume $400\ \mathrm{m}^3$. En déduire la variation d'énergie interne de l'air ambiant. De plus, sachant qu'une personne rayonne une puissance thermique $\mathcal{P} \simeq 80\ \mathrm{W}$ et qu'il y avait 50 personnes pendant cette séance de cours, qu'en déduisez-vous ?

B.3 Exemple de la phase condensée

On sait que $U = U(n, T, V)$. Or puisque n est fixé (système fermé) et V est constant dans le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable, alors :

$$\boxed{U = U(T) \quad \text{pour une phase condensée incompressible et indilatable}}$$

Puisque V est déjà considéré constant, on parle de capacité thermique «tout court» et on la note C :

$$\boxed{C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \quad \text{pour une phase condensée incompressible et indilatable}}$$

C dépend peu de la température dans les conditions usuelles (les effets quantiques ont surtout lieu à basse température...).

Donc, en intégrant : $\boxed{\Delta U = C\Delta T \quad \text{pour une phase condensée incompressible et indilatable}}$

Pour l'eau, on retiendra la la valeur de la capacité thermique massique : $\boxed{c_{eau} = 4,18\ \mathrm{kJ.kg^{-1}.K^{-1}}}$ dans les domaines de températures usuelles.

Application n°2

Quelle énergie faut-il fournir pour faire passer un litre d'eau de $20^{\circ}\mathrm{C}$ à $100^{\circ}\mathrm{C}$? Si on utilise une bouilloire électrique modélisée par une résistance de $20\ \Omega$ alimentée par une tension sinusoïdale de valeur efficace $230\ \mathrm{V}$, combien de temps cela prendra-t-il ?

Cours

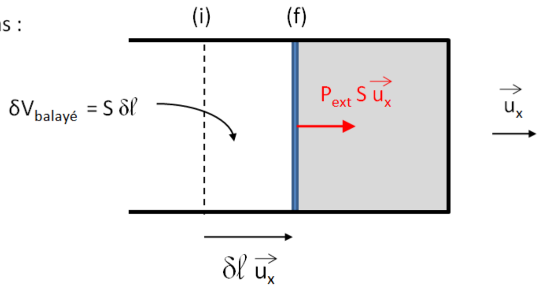
C Travail des forces de pression

Notons $\boldsymbol{W_p}$ le travail lié aux forces **extérieures** de pression et cherchons à l'exprimer.

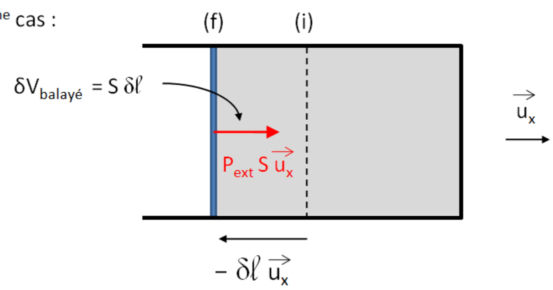
C.1 Comment calculer le travail des forces de pression ?

Considérons un piston de surface S ne pouvant se déplacer que suivant une dimension :

1er cas :



2ème cas :



Généralisation : expression du travail élémentaire des forces de pression

Pour une paroi mobile du système de forme quelconque soumise une pression extérieure P_{ext} uniforme, le travail élémentaires des forces de pression correspondant s'écrit :

$$\delta W_p = \pm P_{ext}\, \delta V_{balayé}$$

où $\delta V_{balayé}$ représente le volume infinitésimal balayé par la paroi pendant l'évolution infinitésimale.

Le signe $\pm$ est à déterminer a posteriori suivant que les forces de pression ont agi de manière motrice (force de pression agissant dans le même sens que le déplacement de la paroi) ou résistante (force de pression agissant dans le sens opposé au déplacement de la paroi).

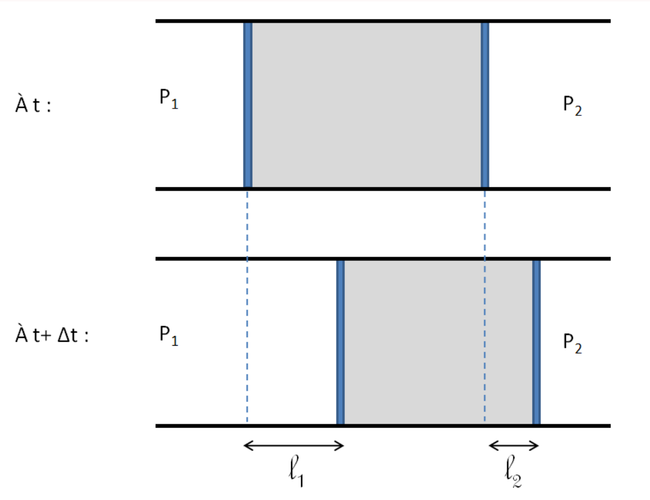
Si P_{ext} est constant : $W_p = \displaystyle\int \delta W_p = \pm P_{ext} \int \delta V_{balayé} \quad \Rightarrow \quad W_p = \pm P_{ext} V_{balayé}$

N. Gaudouen

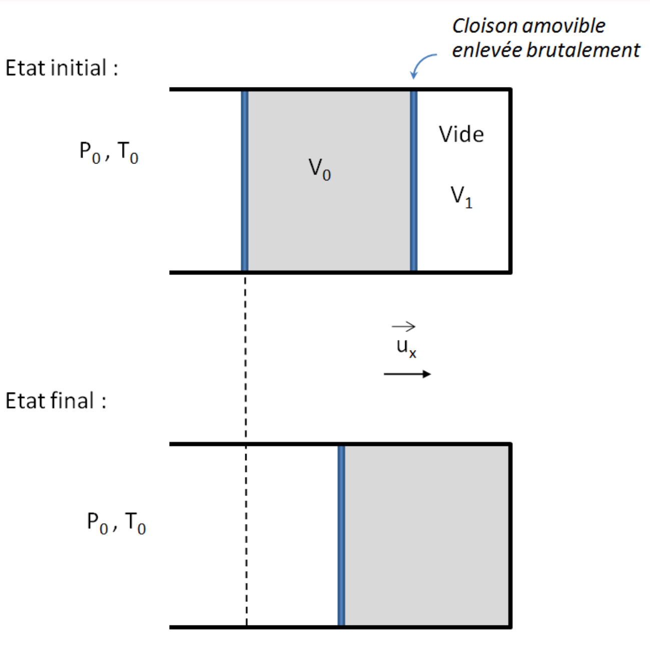
Application n°3

Dans les exemples ci-dessous, les pistons sont sans masse et de surface S. Exprimer le travail des forces de pression.

1. Cas de deux pistons mobiles :



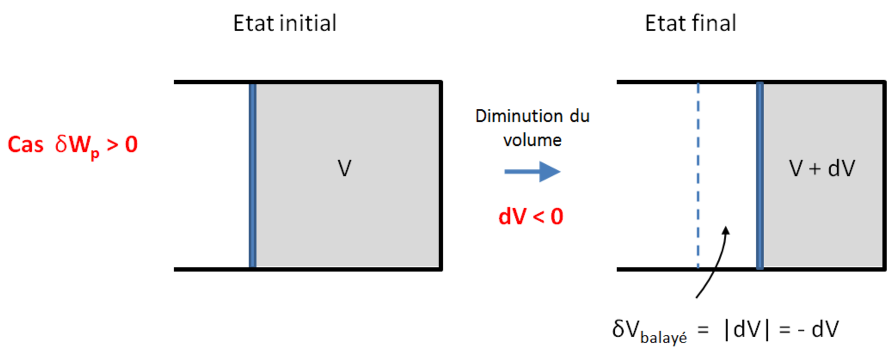
2. Cas d'un contact avec un compartiment vide :



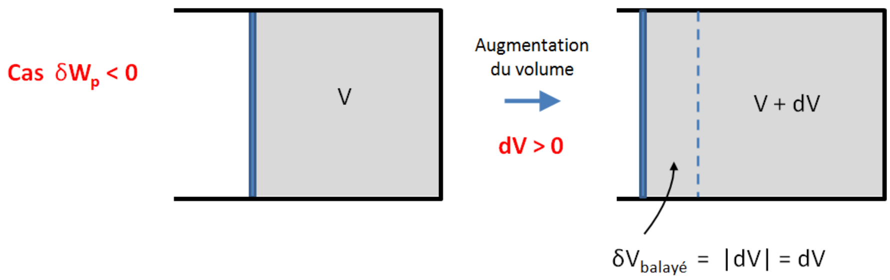
◗ Un cas particulier souvent rencontré

On s'intéresse au **cas où toutes les parois mobiles du système sont soumis à la même pression** P_{ext}.

Par exemple, un cylindre avec un seul piston mobile et un fluide contenu à l'intérieur et dans le cas où les forces extérieures de pression travaillent de manière motrice :



ou bien dans le cas où elles travaillent de manière résistante :



Dans les deux cas, $\delta V_{balayé} = |dV|$ où V est le volume occupé par le fluide.

Donc, si la pression à la frontière extérieure du système est uniforme et de valeur P_{ext}, l'expression $\delta W_p = \pm P_{ext}\,\delta V_{balayé}$ devient, avec $|\mathrm{d}V| = \pm \mathrm{d}V$ (suivant le signe de $\mathrm{d}V$) :

$$\delta W_p = \pm P_{ext}\, dV$$

Or, lorsque les forces de pression extérieures sont motrices ($\delta W_p > 0$), cela signifie que le volume du système diminue puisque que ces forces agissent toujours de l'extérieur vers l'intérieur du système. Donc $\mathrm{d}V < 0$. Ainsi, l'indétermination de signe $\pm$ peut se lever, on doit nécessairement écrire $\delta W_p = -P_{ext}\, dV$ afin que $\delta W_p > 0$.

De même, si les forces de pression extérieures sont résistantes ($\delta W_p < 0$), cela signifie que le volume du système augmente et les forces de pression tendent à ralentir le déplacement des parois. Donc $\mathrm{d}V > 0$. Ainsi, on doit écrire $\delta W_p = -P_{ext}\, dV$ afin que $\delta W_p < 0$.

Finalement, pour un système occupant un volume V, on retiendra que dans le **cas où toutes les parois mobiles du système sont soumis à la même pression** P_{ext}, alors :

$$\delta W_p = -P_{ext}\, dV$$

Pour obtenir le travail total reçu lors de la transformation, il suffit de sommer ces contributions élémentaires entre l'état initial et l'état final. On est ainsi ramené à intégrer P_{ext} par rapport au volume V du fluide :

$$W_p = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\, dV$$

R *ATTENTION : cette règle ne peut donc pas s'appliquer aux deux exemples de l'Application n°3 puisqu'il y avait deux parois mobiles mais non soumises à la même pression extérieure.*

Ceci dit, pour le 2ème exemple, on peut s'en servir à condition de s'intéresser au système {fluide+vide} (et non plus le système {fluide seul}). Dans ce cas, il n'y a qu'une paroi mobile (le piston de gauche) soumise à la pression extérieure P_0 constante. Alors, d'après la règle ci-dessus :

$$W_p = -P_0 \int_{V_i}^{V_f} \mathrm{d}V = P_0(V_i - V_f) = P_0(V_0 + V_1 - V_0) = P_0 V_1$$

On retrouve bien le même résultat.

C.2 Qu'est-ce que la pression extérieure ?

Attention à une **confusion courante** : la pression extérieure P_{ext} **n'est pas**, a priori, la pression de l'air extérieur ! Sauf dans des cas particuliers souvent rencontrés.

Comment identifier alors la pression extérieure ? Cette pression reflète les efforts exercés sur les parois mobiles et répartis sur celle-ci.
Dans un cas simple et souvent rencontré où il n'y aurait qu'une seule paroi mobile plane de surface S, on peut identifier la pression extérieure en utilisant cette expression : $||\vec{F}_{paroi/fluide}|| = P_{ext} S$.

Exemple

Exemple d'un fluide dans un cylindre vertical aux parois indéformables et surmonté d'un piston mobile de surface S et de masse m.

D La fonction d'état enthalpie

D.1 Étude du cas d'une transformation à pression extérieure constante

On se place dans le cas où toutes les parois mobiles du système sont soumises à une même pression P_{ext} **constante au cours du temps**. Ainsi, on peut écrire : $\delta W_p = -P_{ext}\mathrm{d}V$.

Alors en intégrant entre l'état initial et l'état final, $\boxed{W_p = -P_{ext}\Delta V}$.

Nous allons voir dans ce paragraphe que l'on peut proposer une formulation du 1er principe qui permet, dans ce cas de figure, de ne pas nécessairement avoir besoin de calculer ce travail ...

a. Équilibre des pressions à l'état d'équilibre thermodynamique

À l'état d'équilibre thermodynamique, la pression du système est égale à la pression extérieure.

Exemple

On peut le montrer dans le cas particulier de l'exemple traité précédemment. À l'équilibre thermodynamique du fluide, la pression P du fluide peut être définie et prend une certaine valeur que l'on peut déterminer à l'aide de la 2ème loi de Newton en exploitant $\vec{F}_{fluide/paroi} = PS\vec{u_z}$. *On trouve ainsi :*

$$P_{eq.} = P_0 + \frac{mg}{S}$$

Il se trouve que c'est bien la même valeur que P_{ext} *lorsque le piston est immobile (ce qui est le cas car l'équilibre thermodynamique implique l'équilibre mécanique des parois mobiles du système.*

b. Une formulation plus simple du 1er principe dans ce cas ...

En notant P_i et P_f la pression initiale et la pression finale du fluide respectivement à l'état d'équilibre thermodynamique initial et final , alors d'après ce qui précède et dans le cas où la pression extérieure est constante au cours du temps $P_f = P_{ext} = P_i$. Le premier principe donne alors :

D.2 L'enthalpie

a. Définition et propriétés

Définition

À un système thermodynamique donné, on associe la fonction d'état **enthalpie** : $\boxed{H = U + PV \quad \text{(en J)}}$

Cours

On admet que si U est une fonction de T et V, alors H est une fonction de P et T : $\boxed{H = H(P,T)}$.

PV est extensif (car P est intensif et V est extensif) ainsi que U donc H est également extensif, donc on peut définir h et H_m de sorte que pour un système uniforme de masse m et de quantité de matière n :

$$\boxed{H = mh = nH_m}$$

Premier principe dans le cas d'une transformation à pression extérieure constante

Pour une transformation s'effectuant à pression extérieure constante (transformation dite **monobare**), le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = W_{autres} + Q$$

où W_{autres} est le travail algébriquement reçu autre que celui des forces extérieures de pression.

b. Capacité thermique à pression constante

Définition

On définit la **capacité thermique à pression constante** : $\boxed{C_P = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (\text{en J.K}^{-1})}$

Puisque H est extensif et donc de même que pour la capacité thermique à volume constant, on peut définir $C_{v,m}$ et c_v, de sorte que pour un système homogène de masse m et de quantité de matière n :

$$C_P = mc_P = nC_{P,m}$$

Cas du gaz parfait

Dans le cas du gaz parfait, on sait que $PV = nRT$.

Gaz parfait monoatomique $U = \dfrac{3}{2}nRT$ d'où : $H = \dfrac{5}{2}nRT$ et en dérivant par rapport à T : $C_P = \dfrac{5}{2}nR$

Gaz parfait diatomique $U = \dfrac{5}{2}nRT$ d'où : $H = \dfrac{7}{2}nRT$ et en dérivant par rapport à T : $C_P = \dfrac{7}{2}nR$

Coefficient de Laplace γ On définit le **coefficient de Laplace** : $\boxed{\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}}$

Or, $H = U + nRT \quad \Rightarrow \quad \dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + nR \quad \Rightarrow \quad C_P = C_V + nR$

Alors, en remplaçant $C_P = \gamma C_V$: $\boxed{C_V = \dfrac{nR}{\gamma - 1}}$. Et, avec $C_P = \gamma C_V$: $\boxed{C_P = \dfrac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$.

Ainsi, pour le gaz monoatomique : $\boxed{\gamma = \dfrac{5nR/2}{3nR/2} = \dfrac{5}{3} = 1,7}$. Et pour le gaz diatomique : $\boxed{\gamma = \dfrac{7nR/2}{5nR/2} = \dfrac{7}{5} = 1,4}$.

Cas d'une phase condensée

Comme $H = U + PV$, alors en divisant par n : $H_m = U_m + PV_m$.

Pour un gaz parfait, le terme $PV_m = RT$ n'est pas négligeable face à U_m (chacun de l'ordre de RT). Mais, pour une phase condensée, V_m prend une faible valeur de l'ordre de 1000 fois plus faible que pour un gaz parfait, alors que U_m est également de l'ordre de RT. On considèrera donc que $PV_m \ll U_m$.

Donc $\boxed{H_m \simeq U_m(T)}$. Ainsi, $\boxed{H \simeq H(T) = U(T)}$.

Donc : $\boxed{C_P \simeq C_V = C = \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \simeq \dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}}$ considéré constant dans les domaines usuels de température.

Ainsi, pour une phase condensée incompressible et indilatable : $\boxed{\Delta U = \Delta H = C\Delta T}$.

E Transformation d'un système

E.1 Variation d'une fonction d'état

On s'intéressera à l'évolution des systèmes entre deux états spécifiés par les variables d'état. Il s'agira d'états d'équilibres thermodynamiques. Une fonction d'état F quelconque varie donc de $\Delta F = F_{final} - F_{initial}$.

Comme la valeur prise par F ne dépend que des variables d'états (puisqu'il s'agit d'une fonction d'état), la variation ΔF est alors indépendante du chemin suivi entre l'état initial et l'état final.

Exemple

Pour un gaz parfait, $\Delta U = C_V \Delta T$. Ainsi, peu importe la manière suivant laquelle la température du gaz a pu évolué (grâce à un transfert thermique Q ? ou grâce à un travail W ? autre ?), ce qui compte, c'est de connaître les températures initiale et finale T_i et T_f pour en déduire $\Delta U = C_V(T_f - T_i)$.

E.2 Différents types de transformation

a. Transformation quasistatique

Il s'agit d'une transformation très lente de sorte à ce que **la pression et la température puissent être définies et uniformes au sein du système à chaque instant**. On dit que le système passe par une succession d'états d'équilibre ***internes*** *(attention, cela ne signifie pas nécessairement qu'il y ait équilibre mécanique et/ou thermique avec l'extérieur)*.

P peut donc évoluer continument au cours du temps, une transformation quasistatique peut alors être suivie dans un diagramme représentant $P = f(V)$, appelé **diagramme de Watt**.

R *Confusion fréquente avec le diagramme de Clapeyron représentant $P = f(v)$ où $v = \dfrac{1}{\rho}$ est le volume massique du système. Toutefois, dans le cas d'un système homogène à masse m constante, alors $V = mv \propto v$ et donc l'allure des deux diagrammes est similaire.*

Cas où une unique pression extérieure P_{ext} s'applique au système

Puisque la pression du système peut être définie à chaque instant pour une transformation quasistatique et en vertu du principe des actions réciproques, alors la pression du système est égale à la pression extérieure : $P = P_{ext}$.

Ainsi, le travail des forces extérieures de pression peut s'écrire : $W_p = -\displaystyle\int P\mathrm{d}V$.

Interprétation graphique : le travail des forces extérieures de pression représente l'opposé de l'aire sous la courbe dans le diagramme de Watt.

b. Transformation isochore

Une transformation isochore s'effectue à volume V constant. En pratique, cela est assuré par des **parois <u>indéformables</u>** délimitant la frontière du système.

Expression de W_p :

Allure d'une transformation quasistatique isochore dans un diagramme de Watt :

c. Transformation monobare

Une transformation monobare s'effectue sous pression <u>extérieure</u> P_{ext} <u>constante</u>. Cela signifie implicitement que toutes les parois mobiles du système sont soumises à cette même pression.

Expression de W_p :

Par ailleurs, nous avons déjà vu au paragraphe **D.2** que le premier principe peut s'écrire sous la forme :

$$\boxed{\Delta H = W_{autres} + Q}$$

où W_{autres} est regroupe les travaux algébriquement reçus autres que celui des forces de pression.

Cette expression permet, avec $\Delta H = C_P \Delta T$, d'exprimer une variation de température sans qu'il soit nécessaire de calculer W_p.

d. Transformation isobare

Une transformation isobare s'effectue à P constant (<u>pression du système</u> constante).

Cela implique que la transformation est nécessairement quasistatique pour que P puisse être définie et uniforme à chaque instant.

Par ailleurs, une transformation isobare est forcément monobare puisque $P = P_{ext}$ dans le cas d'une transformation quasistatique et P est une constante.

R *__Attention__, la réciproque est fausse : une transformation monobare n'est pas nécessairement isobare.*

Expression de W_p :

Allure d'une transformation isobare dans un diagramme de Watt :

De même que pour une transformation monobare, on peut écrire le premier principe sous la forme :

$$\boxed{\Delta H = W_{autres} + Q}$$

e. Transformation monotherme

Une transformation monotherme s'effectue à température <u>extérieure</u> constante.

Cela suppose que le système est en contact thermique avec un thermostat :

Définition

Un **thermostat**, parfois appelé aussi *source de chaleur*, est un système idéal ne recevant pas de travail et gardant une température constante.

R *Dans quelle mesure peut-on affirmer qu'un système réel peut se comporter comme un thermostat idéal de température T_{th} ? En particulier, étudions la variation de température d'un tel système considéré comme incompressible et indilatable de capacité thermique C_{th} lors d'une évolution quelconque.*

En appliquant le premier principe : $\Delta U_{th} = Q_{th}$. Or : $\Delta U_{th} = C_{th} \Delta T_{th}$. D'où : $\Delta T_{th} = \dfrac{Q_{th}}{C_{th}}$. Donc la variation de température du thermostat sera négligeable si sa capacité thermique est très grande.

Ainsi, de manière générale, un système réel s'approche d'autant mieux du comportement d'un thermostat idéal lorsqu'il est de grande dimension, de sorte que sa capacité thermique soit grande (donc variation de température négligeable) et que sa variation relative de volume soit négligeable (donc travail des forces de pressions nul).

Cours

f. Transformation isotherme

Une transformation monotherme s'effectue à température T constant (température du système constante). **Cela implique que la transformation soit quasistatique** afin que T puisse être définie et uniforme à chaque instant.

En pratique, on peut rendre une transformation isotherme grâce au contact avec un thermostat à condition que la transformation soit suffisamment lente, afin que l'état d'équilibre thermique avec le thermostat soit assuré à chaque instant de l'évolution.

Expression de W_p dans le cas **GAZ PARFAIT** :

Allure d'une transformation isobare dans un diagramme de Watt dans le cas **GAZ PARFAIT** :

g. Transformation adiabatique

Une transformation adiabatique s'effectue sans transfert thermique : $Q = 0$ **.** En pratique, cela est assuré par des parois dites **calorifugées** ou **athermanes** délimitant la frontière du système.

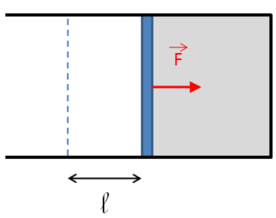
R *Dans le cas contraire (échanges thermiques avec l'extérieur possibles), on parlera de parois* ***diathermanes***.

ATTENTION à la confusion fréquente « la transformation s'effectue sans transfert thermique donc la température du système reste constante » **FAUX !!!** Études le contre-exemple ci-dessous.

Exemple

Un gaz parfait contenu dans un cylindre muni d'un piston et aux parois calorifugées reçoit un travail de compression $W(\vec{F}) = F\ell > 0$ grâce à une force de norme F. Ainsi, d'après le premier principe et puisque le transfert thermique Q est nul : $\Delta U = W(\vec{F}) > 0$. Or $\Delta U = C_V \Delta T$. D'où $\Delta T > 0$: ***la température du gaz augmente*** *grâce à l'apport d'énergie $W(\vec{F})$.*

Pourtant, il n'y avait pas de transferts thermiques avec l'extérieur ! *Voici donc un exemple de transformation adiabiatique mais non-isotherme.*



Une transformation adiabatique n'est pas isotherme a priori !

Cours

h. Transformation quasistatique et adiabatique d'un gaz parfait

Loi de Laplace

Pour un gaz parfait de coefficient de Laplace γ subissant une transformation quasistatique et adiabatique, la loi de Laplace est satisfaite et peut se formuler de trois manières équivalentes :

$$PV^\gamma = constante \;\Leftrightarrow\; TV^{\gamma-1} = constante \;\Leftrightarrow\; P^{1-\gamma}T^\gamma = constante$$

Démonstration

Allure dans un diagramme de Watt :

Application n°4

De l'air assimilable à un gaz parfait initialement à une pression $P_1 = 1,0$ bar et à une température $T_1 = 300$ K est comprimé de manière quasistatique et adiabatique de sorte que son volume ait été divisé par deux. Quelle est la pression finale P_2 ainsi que la température finale T_2 ?

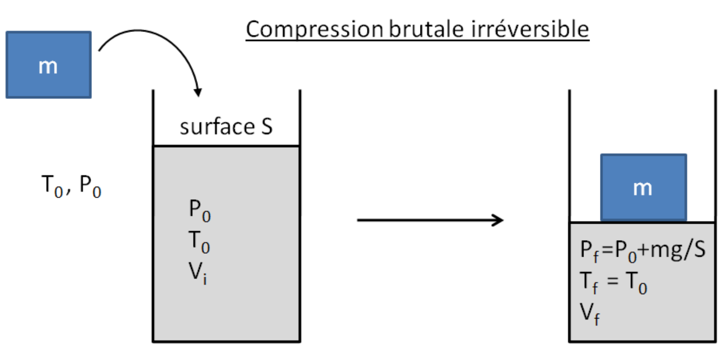
E.3 Réversibilité d'une transformation

Définition

Une transformation d'un système d'un état A vers un état B est **réversible** si elle peut s'effectuer exactement de la même manière de B vers A.

Pour mieux appréhender cette notion, on utilise souvent le *critère du film à l'envers* : si on filmait la transformation ayant lieu de A vers B, et qu'on visionnait le film à l'envers, est-ce que la transformation observée serait réalisable ? Si oui, alors la transformation est réversible, sinon elle est irréversible.

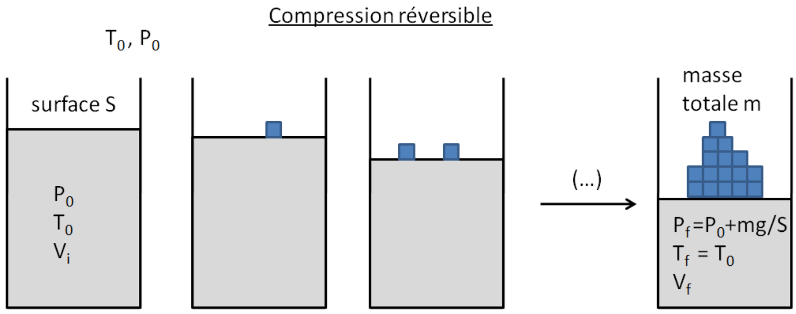
Il est important d'avoir un exemple en tête. Imaginons un cylindre aux parois diathermanes surmonté d'un piston de masse négligeable et enfermant un fluide. On dispose une masse m sur le piston. Mais on peut procéder de deux manières différentes : soit on pose d'un coup une masse totale m sur le piston (compression brutale), soit on ajoute de très petites masses au fur et à mesure jusqu'à ce qu'on atteigne une masse totale m posée sur le piston.



Dans le cas «brutal» ci-dessus, la transformation est irréversible. Pour comprendre cela, il faut bien s'imaginer comment nous avons procédé : un expérimentateur a posé la masse sur le piston, la lâche, puis disparaît de l'expérience, et le système atteint un nouvel état d'équilibre final.

Maintenant, envisageons et imaginons que cela se produise exactement de la même manière mais «en passant le film à l'envers» : on verrait le piston remonter vers le haut spontanément sans aide extérieure entraînant avec lui la masse, puis une fois que le volume est revenu à V_i, l'expérimentateur reprend la masse avec lui. **Absurde non ? Donc la transformation est irréversible !**

À présent, effectuons la compression en posant des toutes petites masses au fur et à mesure, en attendant à chaque fois qu'un nouvel état d'équilibre intermédiaire soit atteint. On peut par exemple imaginer qu'on dispose un sac de sable de masse totale m et dispose les grains les uns après les autres sur le piston :



Désormais, il est tout à fait possible de concevoir la transformation inverse où le système repasserait par toutes les étapes intermédiaires qui avaient été imposées par l'expérimentateur. En effet, «en passant le film à l'envers», nous verrons la main de l'expérimentateur reprendre la $n$ième petite masse (la dernière) qu'il avait posée, le déséquilibre de pression qui en résulte fera remonter légèrement le piston. Le système revient alors à l'avant-dernier état d'équilibre (celui avec $n-1$ petites masses posées sur le piston), et ainsi de suite jusqu'à revenir à l'état initial. **Généralisons :**

> Un système subit une **transformation réversible** si il passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres.

Comment faire cela en pratique ?
Simplement **en modifiant petit à petit les contraintes extérieures appliquées au système**.

Exemple

Dans l'exemple ci-dessus, pour rendre la compression réversible, nous avions fait évoluer progressivement la valeur de la pression extérieure imposée au système, cela avait pour effet de faire évoluer progressivement la pression P, le volume V et la température T du système.

R *En fait la température n'évoluait pas, car grâce aux parois diathermanes et à l'équilibre thermique avec le thermostat extérieur, la température valait toujours T_0 à chaque étape. La transformation était donc nécessairement isotherme...*

«Oui, bon et alors ? Si c'est le même état final, qu'est-ce que cela change ?»
Dans cet exemple, que la compression soit brutale ou pas, il est vrai que l'état final sera le même (cela n'aurait pas été le cas avec des parois calorifugées par contre ! voir exercice de la feuille...). Mais les transferts d'énergies n'auront pas été les mêmes ! Cela sera étudié en exercice ...

Les fréquentes causes d'irréversibilités

Contact thermique entre deux corps de température différente, phénomènes diffusifs (diffusion de particules, de température,...), la perte d'énergie par frottements, ...

Ne pas confondre «transformation quasistatique» et «transformation réversible» !

Il est nécessaire qu'une transformation réversible soit très lente, donc quasistatique, afin que le système puisse passer par une succession d'états d'équilibres. **Mais la réciproque est fausse : une transformation quasistatique n'est pas réversible a priori**.

Par exemple, intéressons-nous encore à la compression d'un fluide dans un cylindre. La masse m est posée entièrement dès le début sur le piston, et nous pouvons choisir de ralentir fortement la chute du piston grâce un amortissement fluide important rendant la transformation quasistatique. Cette transformation est néanmoins irréversible.