



PCSI 1 (O.Granier)

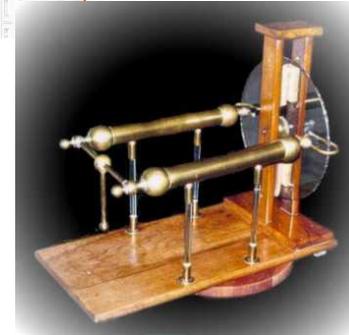
Lycée  
**Clemenceau**



**Etude énergétique**

**1<sup>er</sup> principe**

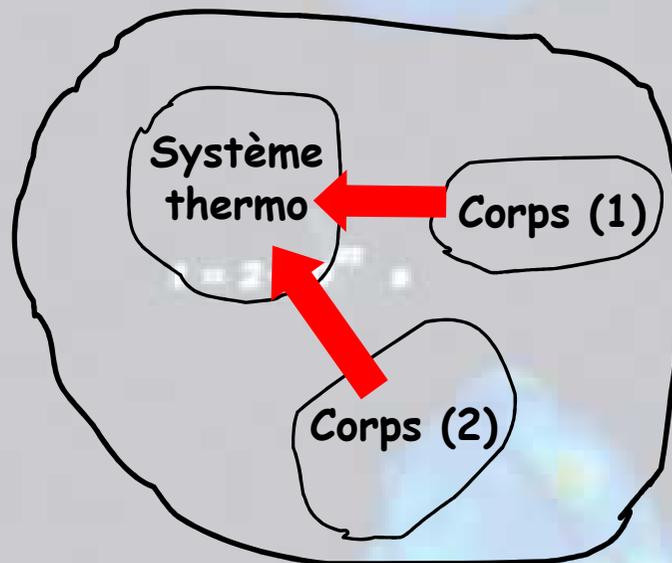
**(énergie interne, travail,  
transfert thermique)**





## I - VOCABULAIRE DE LA THERMODYNAMIQUE

### 1 - Système thermodynamique :



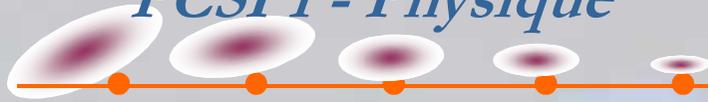
L'Univers

Un **système** est un corps (ou un ensemble de corps) délimité dans l'espace.

Il est qualifié de thermodynamique si son étude nécessite l'utilisation d'une variable liée à la température (ou à l'énergie interne).

Il est en **interaction** avec des corps (ici (1) et (2)) qui lui donnent de l'énergie sous forme de travail ou de chaleur et qui constituent l'extérieur du système.

L'ensemble (système thermo + corps en interaction) constitue l'Univers.



- ❑ **Système isolé** : il ne peut échanger ni matière ni énergie avec l'extérieur.
- ❑ **Système fermé** : il ne peut échanger que de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière.
- ❑ **Système ouvert** : il peut échanger énergie et matière avec l'extérieur.

$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$

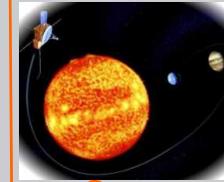
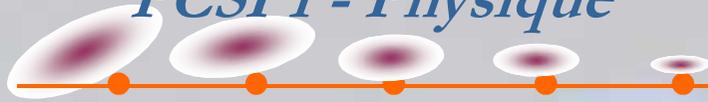
$t = 3 \cdot 10^{22} \text{ s}$

Exemples de systèmes thermodynamiques :

Gaz, liquides, solides

Plasmas

Noyaux de particules



## 2 - Variables d'état, variables extensives et intensives :

Les propriétés d'un système thermodynamique sont décrites par des variables macroscopiques, appelées **variables d'état**.

Elle caractérise l'état d'équilibre du système thermodynamique.

Elles sont reliées par une **équation d'état**.

### Exemples :

Un gaz est caractérisé par  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et  $n$ .

Un fil de cuivre est caractérisé par sa longueur  $L$ , sa température  $T$  et la tension qu'on lui applique.

On distingue les variables **extensives** et les variables **intensives**.



### Variables extensives :

Les grandeurs extensives sont relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes.

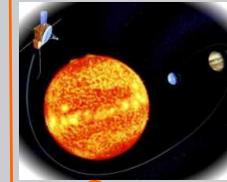
**Exemples** : la masse, le volume, le nombre de moles, l'énergie interne.

### Variables intensives :

Les variables intensives, définies en un point, sont indépendantes de la quantité de matière.

**Exemples** : la masse volumique, la pression, la température, le volume molaire.

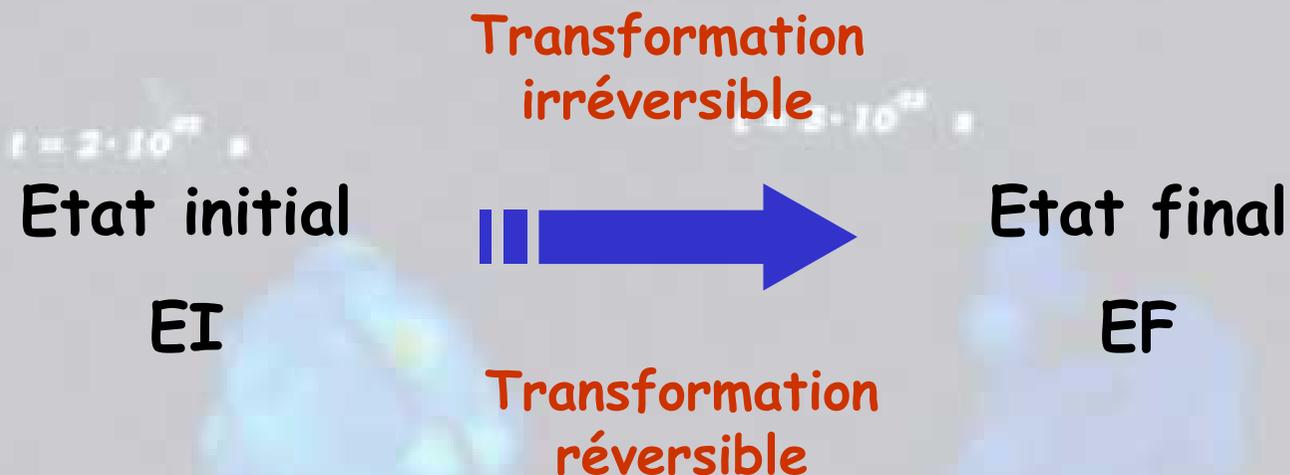
Les grandeurs intensives ne sont pas additives : la température d'une maison n'est pas égale à la somme des températures de ses différentes pièces !

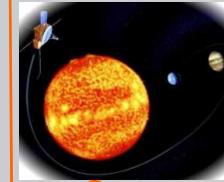


### 3 - Transformations d'un système thermodynamique :

La thermodynamique ne s'intéresse qu'aux états d'équilibre d'un système.

Elle permet d'établir des bilans (énergie, par exemple) entre un état final d'équilibre et un état initial (d'équilibre toujours).

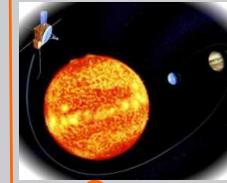




**Transformation irréversible** : c'est par exemple une transformation rapide, brutale, durant laquelle les variables d'état du système ne sont pas définies.

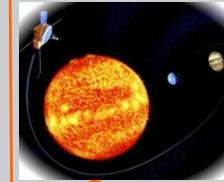
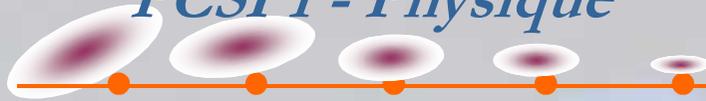
Il faut attendre le retour à l'équilibre final avant de pouvoir « faire » de la thermodynamique. Exemple :





**Transformation irréversible** : c'est par exemple une transformation qui n'admet pas de « chemin de retour » :

- Le vieillissement d'un être humain
- La diffusion d'une goutte d'encre dans de l'eau
- Des oscillations d'un ressort en présence de frottements.
- Un ressort n'est plus élastique lorsqu'il a été étiré en dehors de sa zone d'élasticité.
- Irréversibilité due à un déséquilibre mécanique (différences de pressions)
- Irréversibilité due à un déséquilibre thermique (différences de températures)



**Transformation réversible** : c'est une transformation qui admet un « chemin de retour » (le même qu'à l'aller, mais parcouru dans l'autre sens) et pour laquelle les variables d'état sont définies à tout moment de la transformation.

Comment rendre la transformation ci-dessous réversible ?







## II - ENERGIE INTERNE ET 1<sup>er</sup> PRINCIPE

### 1 - Définition de l'énergie interne :

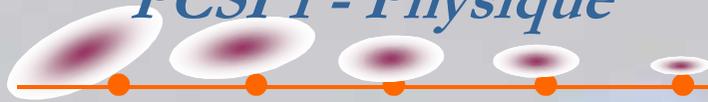
On considère un système thermodynamique (S) au repos dans le référentiel (R) du laboratoire (gaz dans un récipient, un solide, ...).

L'énergie interne désigne l'énergie mécanique de ce système, évaluée dans (R) :

$$U = \sum_{\text{Particules}} e_{c_i} + E_{p,\text{int mut}}$$

Somme des énergies cinétiques microscopiques des constituants du système

Energie potentielle d'interaction mutuelle entre les constituants



L'énergie interne est une **fonction d'état** du système : elle est définie à l'état d'équilibre du système thermodynamique.

C'est une fonction des variables d'état du système. Par exemple :

$$U(T, V)$$

$$U(T, P)$$

$$U(P, V)$$

(Pour un fluide divariant)

Etat initial

$$EI, U_i$$

Transformation  
quelconque



Etat final

$$EF, U_f$$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Ne dépend pas du chemin suivi (de la transformation) pour aller de l'état initial à l'état final, mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

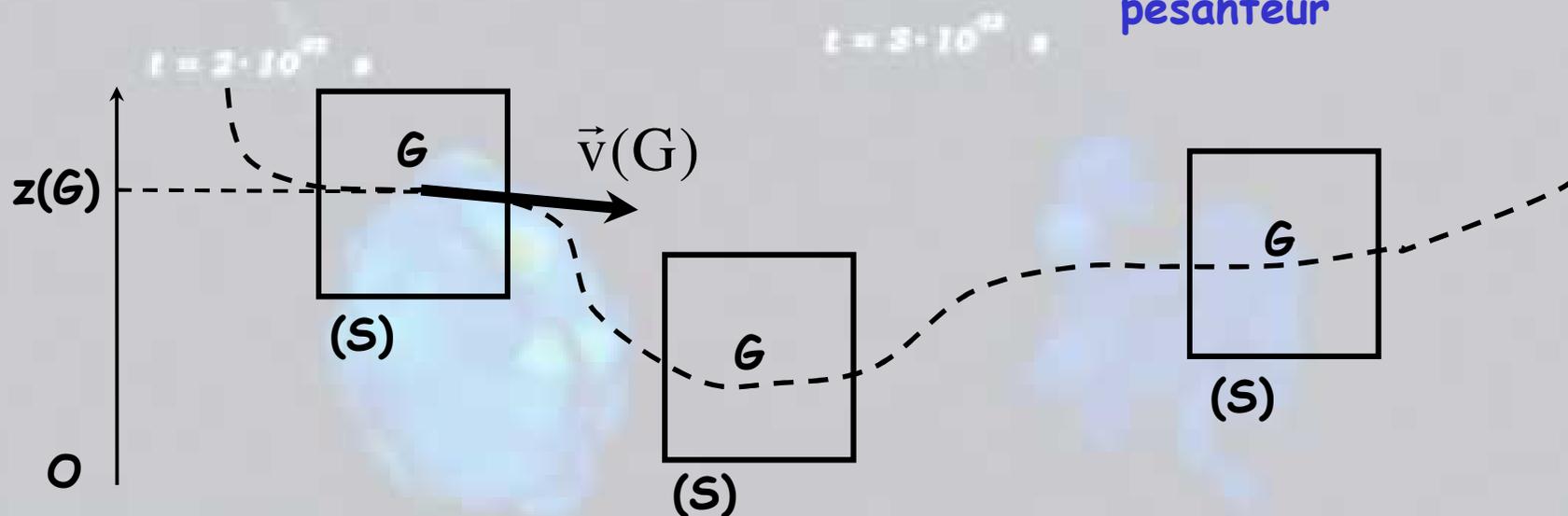


Si le système est en mouvement dans (R), son énergie mécanique  $E_m$  sera alors :

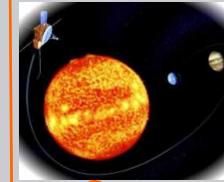
$$E_m = U + \frac{1}{2} M_{\text{totale}} v(G)^2 + M_{\text{totale}} g z(G)$$

Energie cinétique  
macroscopique

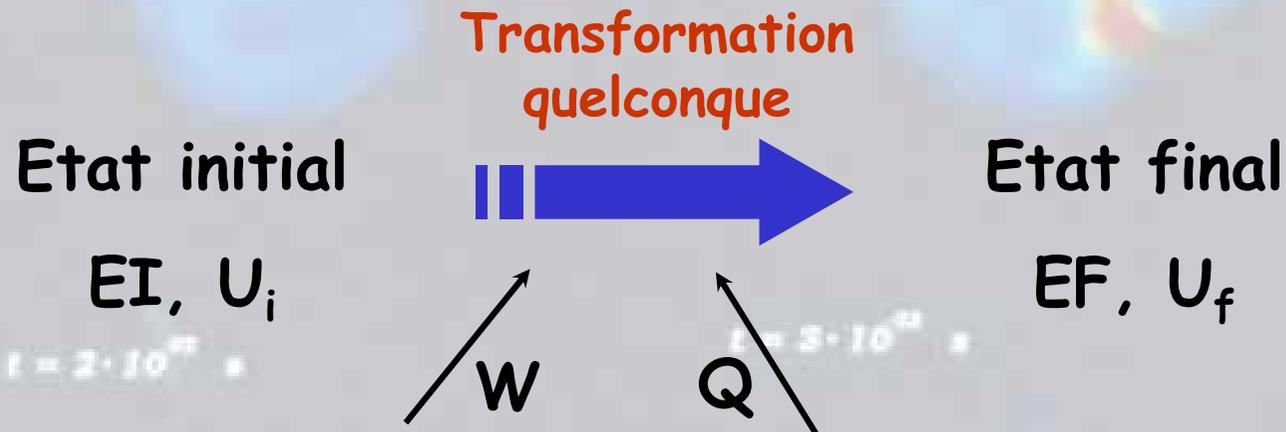
Energie potentielle  
macroscopique de  
pesanteur







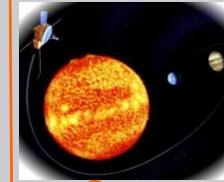
Le premier principe de la thermodynamique est un principe de **conservation de l'énergie** :



$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q$$

Pour une transformation élémentaire (réversible ou quasi statique) :

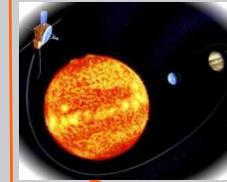
$$dU = \delta W + \delta Q$$



### 3 - Transformations particulières :

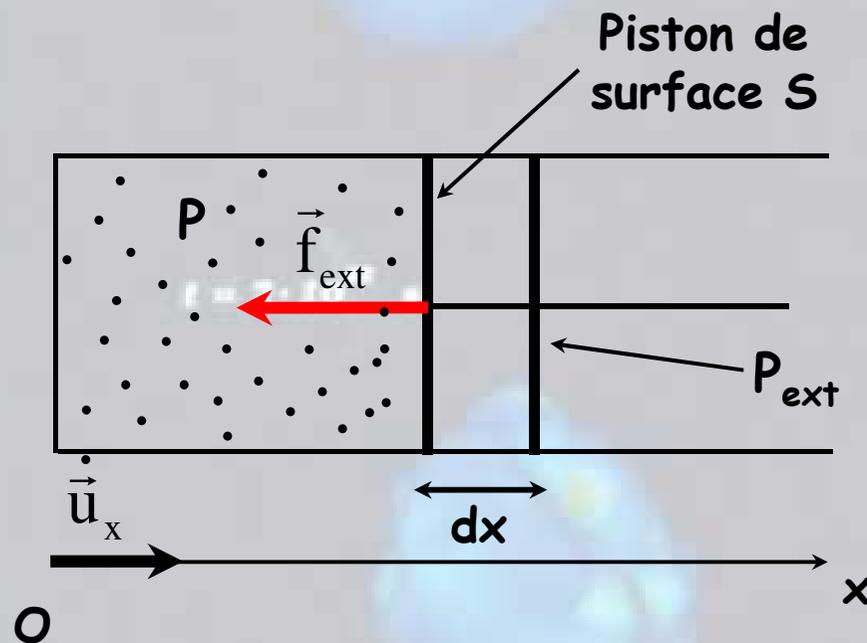
- Transformation purement thermique ( $W = 0$ ) :  $\Delta U = Q$
- Transformation adiabatique ( $Q = 0$ ) :  $\Delta U = W$
- Transformation cyclique (suite de transformations durant lesquelles le système revient à son état initial) :  $\Delta U = (W + Q)_{\text{cycle}} = 0$
- Si le système (S) est animé d'un mouvement d'ensemble par rapport au référentiel (R) du laboratoire :

$$\Delta \left( U + \frac{1}{2} M_{\text{tot}} v(G)^2 + M_{\text{tot}} g z(g) \right) = W + Q$$



### III - TRAVAIL

#### 1 - Travail des forces de pression :



La force de pression extérieure s'écrit :

$$\vec{f}_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} S \vec{u}_x$$

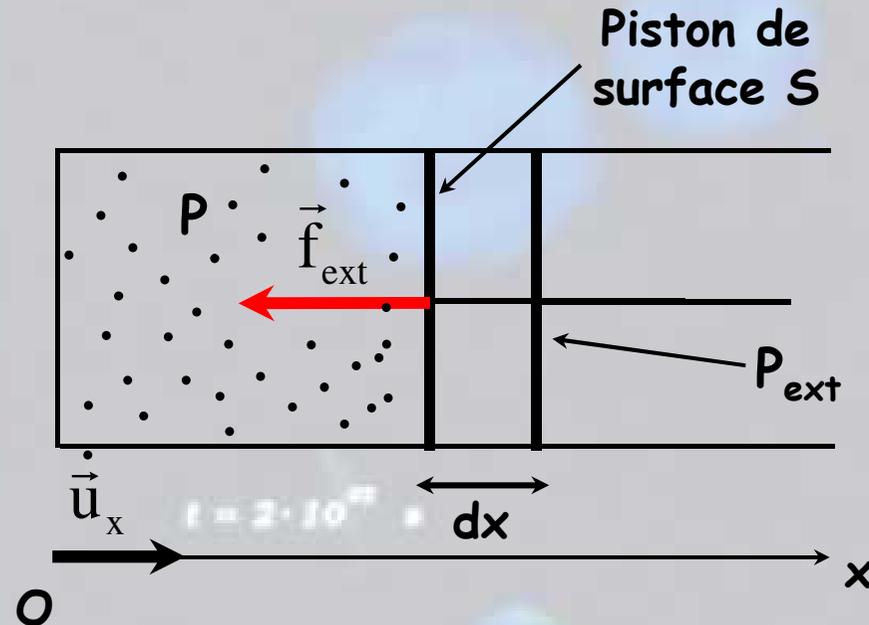
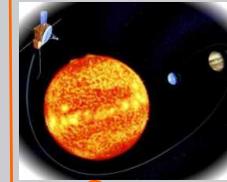
Lors d'un déplacement élémentaire du piston, son travail vaut :

$$\delta W_{\text{ext}} = \vec{f}_{\text{ext}} \cdot (dx \vec{u}_x) = (-P_{\text{ext}} S \vec{u}_x) \cdot (dx \vec{u}_x)$$

$$\delta W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} S dx$$

Or,  $S dx = dV$  (variation du volume du gaz,  $> 0$  sur le dessin), ainsi :

$$\delta W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} dV$$



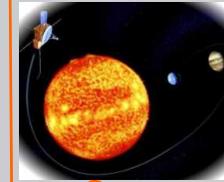
$$\delta W_{\text{ext}} = - P_{\text{ext}} dV$$

Si  $dV < 0$  (le volume diminue) : le travail est positif (le gaz reçoit de l'énergie sous forme de travail).

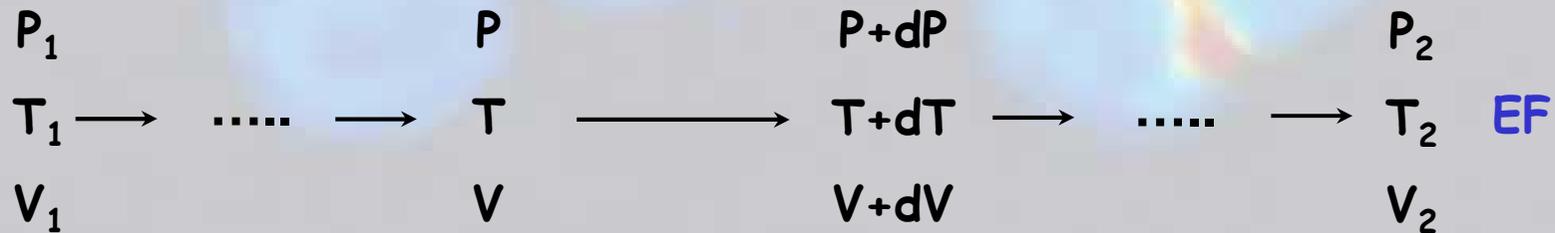
Si  $dV > 0$  (le volume augmente) : le travail est négatif (le gaz se détend et fournit du travail à l'extérieur).

Ce résultat se généralise à un volume quelconque (gaz, liquide, solide) ; ainsi, le travail reçu de la part des forces de pressions extérieures par un système thermodynamique qui voit son volume varier de  $dV$  vaut :

$$\delta W_{\text{ext}} = - P_{\text{ext}} dV$$



2 - Cas d'une transformation réversible, interprétation géométrique du travail :



(suite d'états d'équilibre)

Lors d'une transformation réversible, la pression extérieure est constamment égale à la pression intérieure  $P$ , c'est-à-dire celle du système. Par conséquent, le travail des forces de pression vaut :

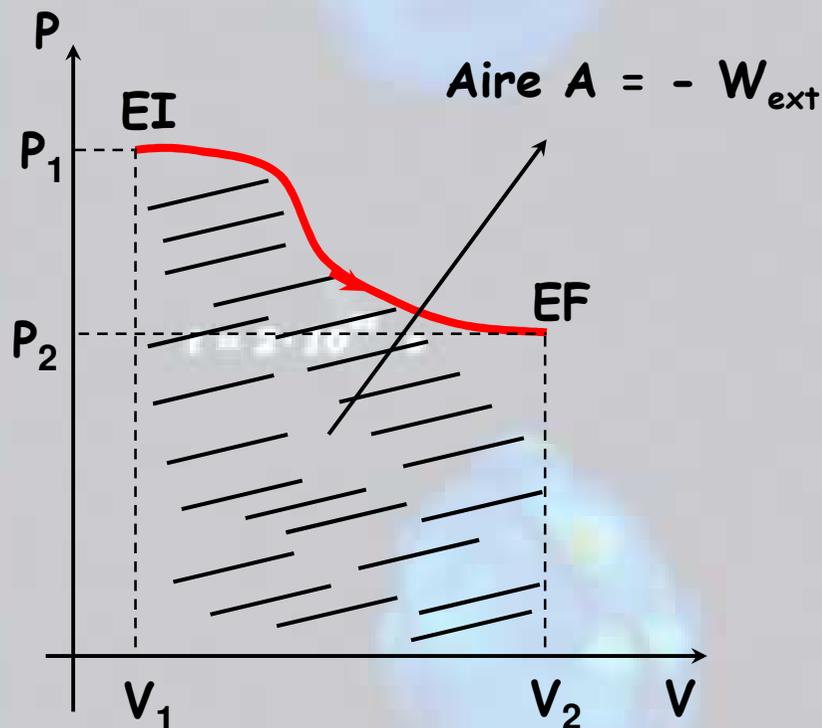
$$\delta W_{\text{ext}} = - P dV$$

$$W_{\text{ext}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Remarque : si le volume reste constant, le travail des forces de pression est nul.



Interprétation géométrique du travail :

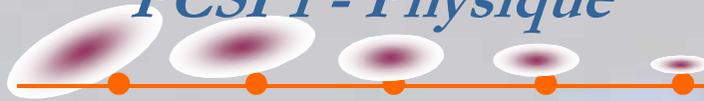


$$W_{ext} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -A$$

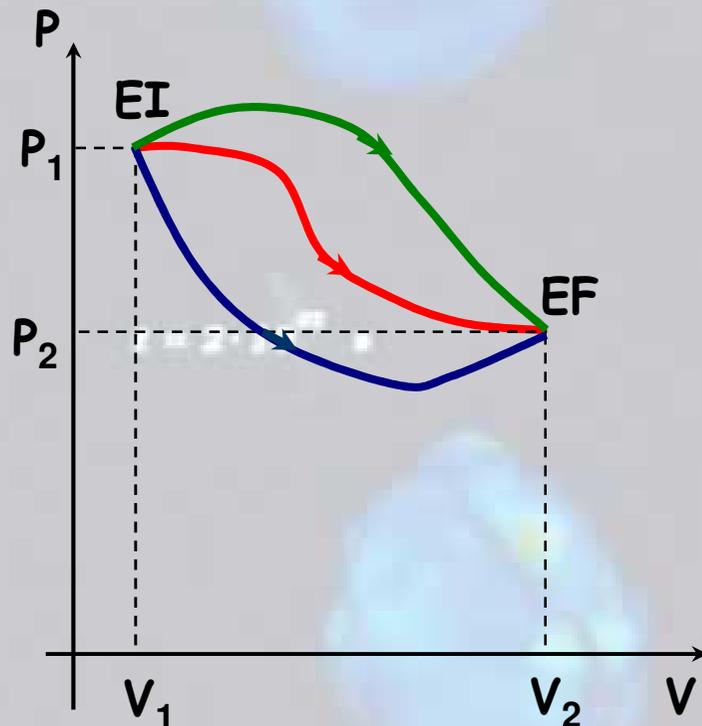
Ici,  $A > 0$  et  $W_{ext} < 0$  :

le gaz reçoit un travail négatif (il fournit de l'énergie sous forme de travail à l'extérieur puisqu'il se détend).

Le plan  $(P, V)$  est appelé plan de Clapeyron (coordonnées de Clapeyron) ; **attention,  $P$  est en ordonnée et  $V$  en abscisse !**



Le travail dépend du chemin suivi pour aller d'un même état EI à un même état final, comme le montre la figure suivante :

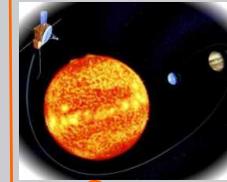


Les aires délimitées par chacune des trois courbes sont à chaque fois différentes : par conséquent, le travail reçu par un système dépend du chemin suivi et ne dépend pas uniquement de l'état initial et de l'état final.

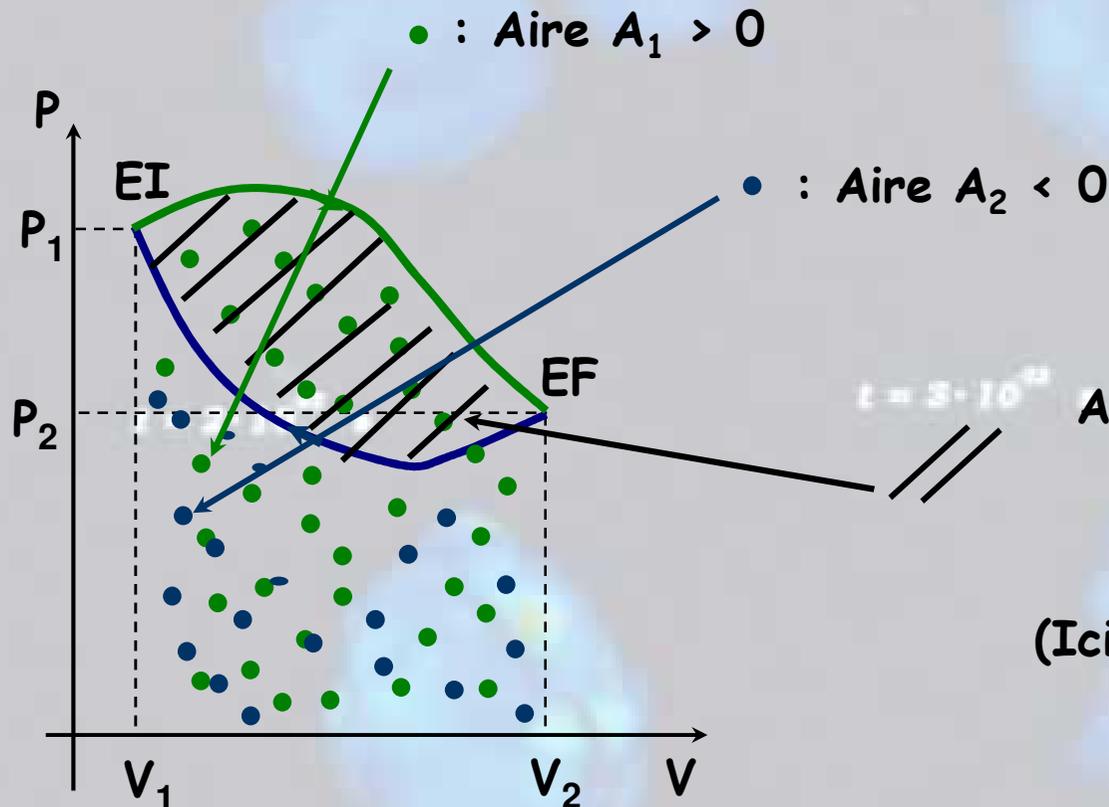
Le travail n'est pas une fonction d'état.

Ne pas écrire :  $dW$  (mais  $\delta W$ )

Ne pas écrire :  $\Delta W = W_f - W_i$  mais  $W$



Cas d'un cycle réversible :



Aire totale délimitée par le cycle.

$$W_{\text{tot}} = -(A_1 + A_2)$$

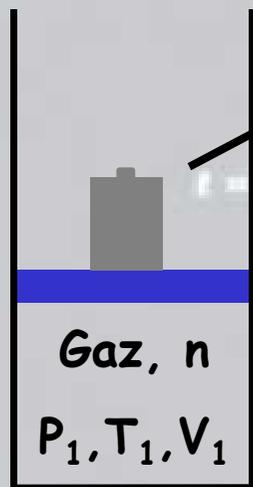
(Ici,  $W < 0$  : le cycle est moteur)



### 3 - Transformation à pression extérieure constante :

On reprend l'exemple qui a permis de définir une transformation irréversible. Ici, la **pression extérieure** est constante (égale à  $P_{atm}$ ).

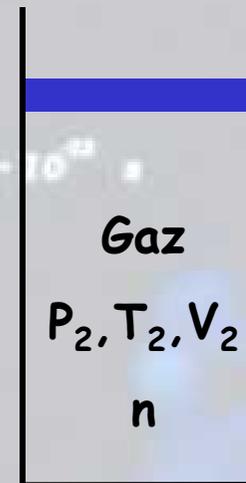
$$P_{ext} = P_{atm}$$



EI

On enlève rapidement la masse marquée  
(oscillations puis arrêt du piston)

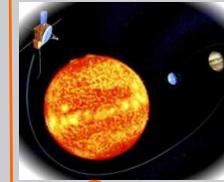
$$P_{ext} = P_{atm} = P_2$$



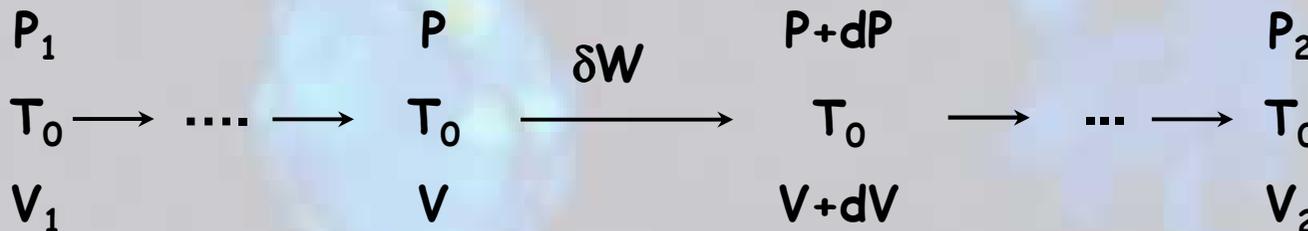
EF

La pression du système, elle, n'est pas définie durant la transformation !

$$\delta W_{ext} = -P_{ext} dV = -P_{atm} dV \quad ; \quad W_{ext} = -P_{atm} (V_2 - V_1)$$



4 - Transformation réversible isotherme d'un gaz parfait :

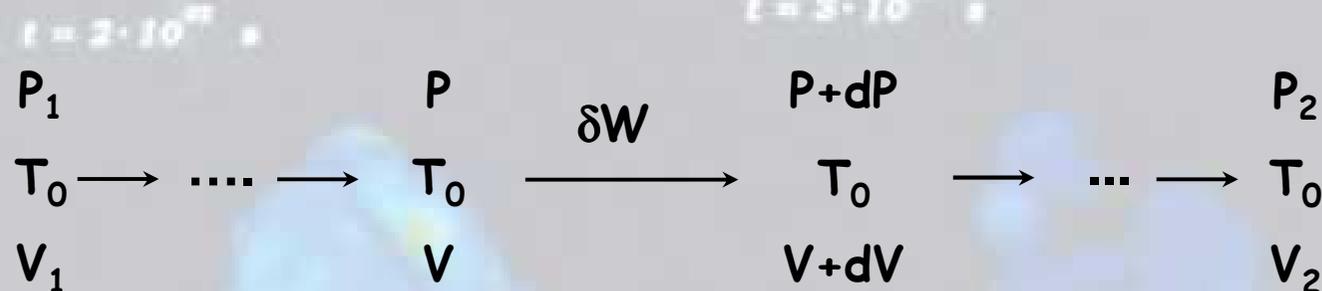




**Parois diathermes (ou diathermanes)** : parois qui laissent passer la chaleur (contrairement aux parois adiabatiques ou athermanes).

**Thermostat (ou source de chaleur)** : corps de très grande taille, dont la température reste constante (égale ici à  $T_0$ ) même lorsque le corps reçoit de la chaleur.

Ici, le gaz parfait subit une transformation réversible à température constante ; on parlera de **transformation isotherme**.



Le travail élémentaire  $\delta W$  vaut :

$$\delta W = - PdV$$



En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\delta W = -\frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \frac{dV}{V}$$

Et le travail total reçu par le gaz lors de la transformation est :

$$W = -nRT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Sachant que (loi de Mariotte) :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_0$$

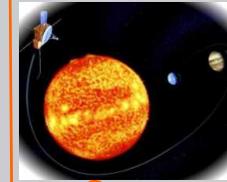
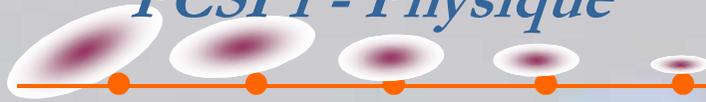
Il vient :

$$W = -nRT_0 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT_0 \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$W = -P_1 V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -P_1 V_1 \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

Pour une détente,  $W < 0$  :  
le gaz fournit du travail à  
l'extérieur.





AN :

$$n = 2.10^3 \text{ mol} ; T_0 = 0^\circ\text{C} ; V_1 = 1 \text{ m}^3 ; V_2 = 4 \text{ m}^3 ; W = -6 \text{ 300 kJ}$$

## 5 - Transformation réversible isotherme d'un gaz de VDW :

Le calcul mathématique est différent :

$$\delta W = -PdV \quad \text{or} \quad \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT_0 \quad (1 \text{ mole})$$

D'où :

$$\delta W = - \left( \frac{RT_0}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$W = -RT_0 \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$



## 6 - Travail des forces de pression sur un solide : (ex n°1)

Le travail élémentaire vaut :  $\delta W = -PdV$

A température constante :

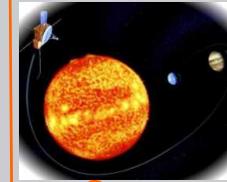
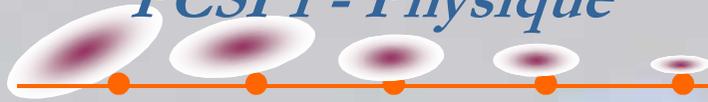
$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad \text{soit} \quad dV = -V\chi_T dP = -\frac{m\chi_T}{\mu} dP$$

D'où :

$$\delta W = \frac{m\chi_T}{\mu} P dP$$

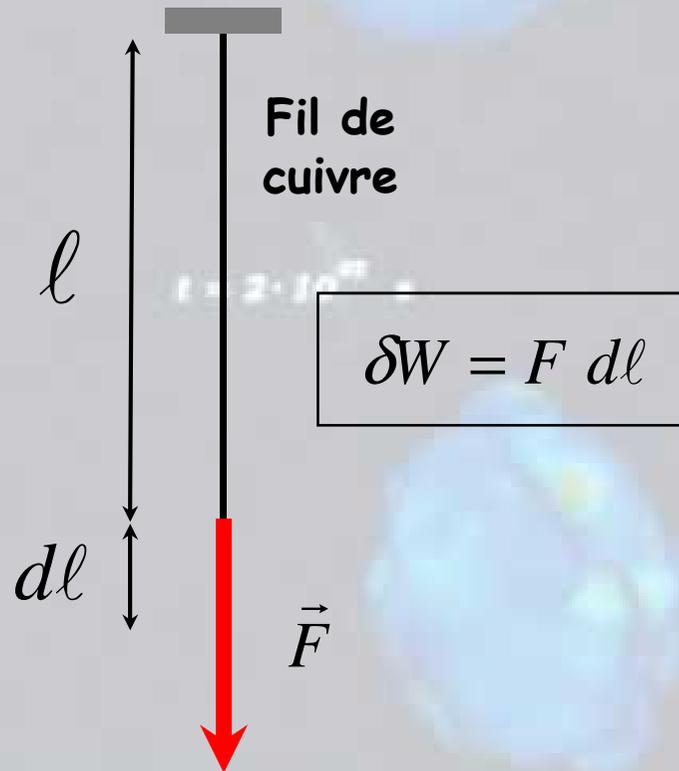
$$W = \frac{m\chi_T}{2\mu} (P_f^2 - P_i^2)$$

**Application numérique** :  $W = 0,34 \text{ J}$  (ce travail est faible vis-à-vis de celui calculé pour un GP : ainsi, lorsqu'un gaz est comprimé, on peut négliger le travail effectué sur le matériau du récipient contenant le gaz).

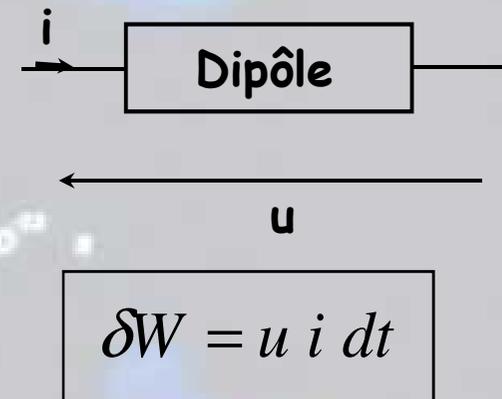


## 7 - Autres formes de travaux :

### Cas d'un fil (de cuivre, par exemple)

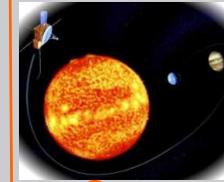
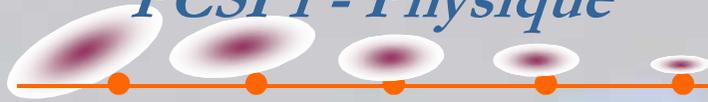


### Cas d'un dipôle électrique



Si le dipôle est un conducteur ohmique de résistance  $R$  :  $u = Ri$  et le travail électrique est ensuite dissipé sous forme de chaleur :

$$\delta W \rightarrow \delta Q = Ri^2 dt$$



## IV - TRANSFERT THERMIQUE (CHALEUR)

### 1 - Définition et ordres de grandeur :

**Travail des forces de pression** : échange d'énergie d'origine macroscopique, c'est-à-dire le travail des forces définies à notre échelle et qui s'exercent sur la surface délimitant le système.

**Transfert thermique (« Chaleur »)** : échange d'énergie au niveau microscopique (exemple : récipient rigide contenant un gaz et placé sur une plaque chauffante).

On note  $Q$  le transfert thermique reçu par un système (grandeur algébrique,  $>$  ou  $<$  0).

$Q$  s'exprime en Joule (J) dans le SI.

Historiquement, on utilise **la calorie** :  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$



« La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un gramme d'eau de  $1^{\circ}\text{C}$  (de 1 K) à pression constante de 1 bar et à partir de  $14,5^{\circ}\text{C}$ . »

**Quelques ordres de grandeurs :**

\* On chauffe 1 kg d'eau de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  sous 1 bar :

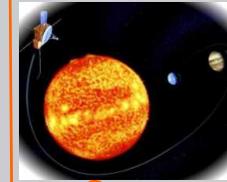
$$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

$$Q = 80 \text{ kcal} = 334,4 \text{ kJ}$$

\* On transforme 1 kg d'eau liquide en vapeur à  $100^{\circ}\text{C}$  sous 1 bar :

$$Q = 2\,255 \text{ kJ}$$

(Q est ici appelée **chaleur latente de vaporisation** de l'eau).



## 2 - Transformation adiabatique :

Lors d'une transformation adiabatique, le système ne reçoit pas de transfert thermique ( $Q = 0$ ).

Le 1<sup>er</sup> principe donne alors :

$$\Delta U = W$$

Pour un gaz parfait monoatomique, par exemple :

$$\frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = W$$

Par conséquent, si  $W > 0$  (compression de l'air dans une pompe à vélo), alors  $T_2 > T_1$  : le gaz s'échauffe alors qu'il n'a pas reçu de chaleur !

**Il est ainsi important de ne pas nécessairement associer quantité de chaleur et modification de température !**





### 3 - Capacités calorifiques à volume constant :

On considère une transformation réversible élémentaire :

$$\begin{array}{ccc} P & & P+dP \\ T & \xrightarrow{\delta W, \delta Q} & T + dT \\ V & & V+dV \\ & dU & \end{array}$$

Le 1<sup>er</sup> principe donne :  $dU = \delta W + \delta Q$

Or, avec  $U(T, V)$  ici :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{et} \quad \delta W = -P dV$$

D'où :

$$\delta Q = dU - \delta W = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$



On note :

$$\delta Q = c_V dT + \ell dV$$

Avec :

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

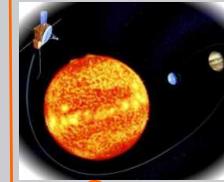
$$\ell = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

Capacité calorifique totale du système à volume constant

Capacité calorifique totale du système à « température constante »

A volume constant, le transfert thermique nécessaire pour modifier la température de  $dT$  s'écrit :

$$\delta Q = c_V dT$$



On définit : ( $c_v$  désigne la capacité calorifique totale à volume constant)

\* Capacité calorifique **massique** à volume constant ( $m$  est la masse totale du système) :

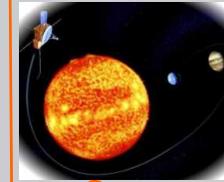
$$c_{V,m} = \frac{1}{m} c_V$$

\* Capacité calorifique **molaire** à volume constant ( $M$  est la masse molaire du système) :

$$C_{V,mol} = \frac{c_V}{(m/M)} = \frac{M}{m} c_V$$

$$; \quad C_{V,mol} = M c_{V,m}$$

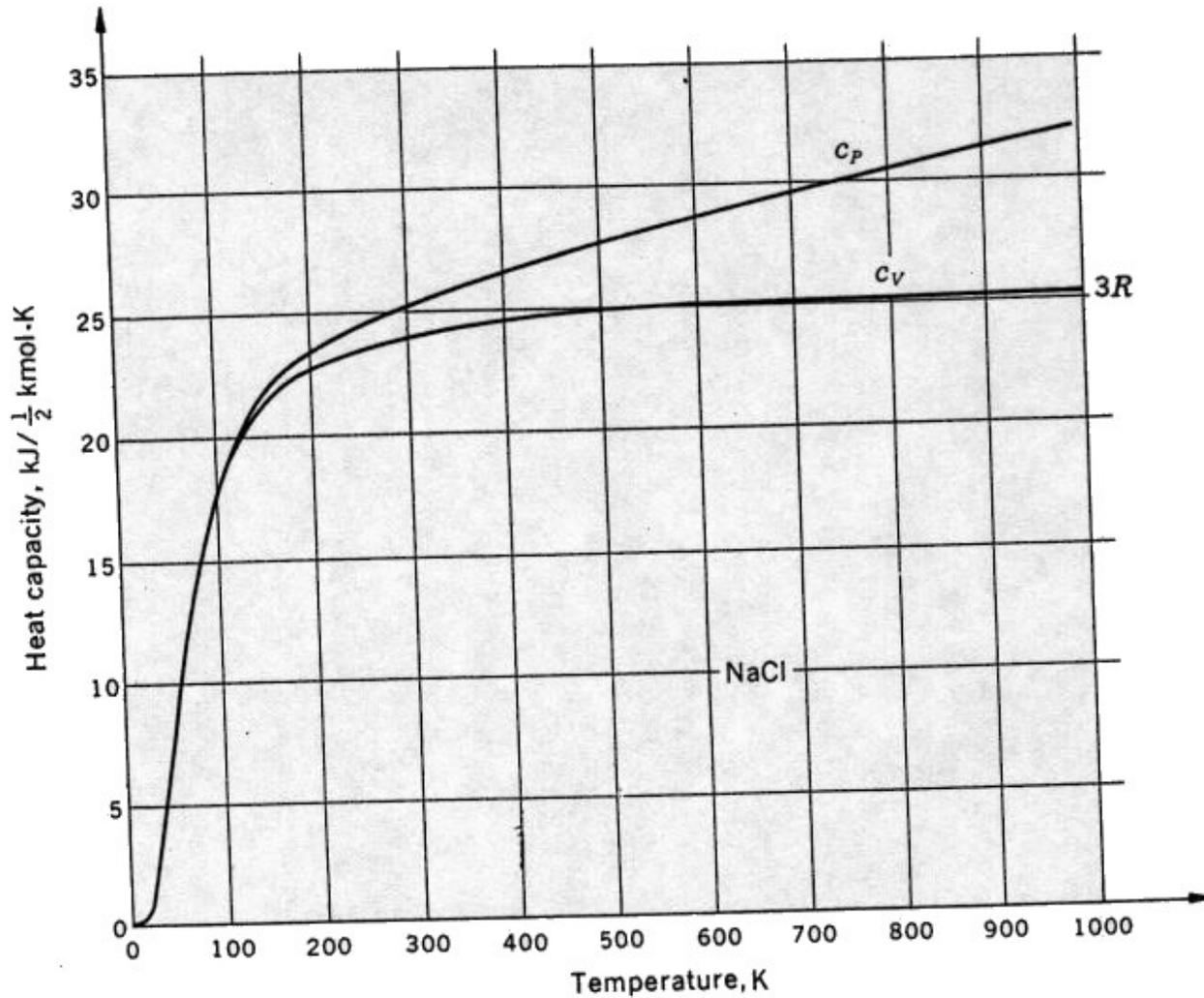
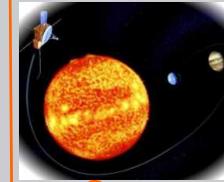
Les tables thermodynamiques donnent les valeurs de  $c_{V,m}$  ou de  $C_{V,mol}$  en fonction de  $T$  et de  $V$ . Par exemple, pour NaCl :



T, K	$c_p,$ kJ/kmol · K	$\beta,$ (MK) <sup>-1</sup>	$\kappa,$ (TPa) <sup>-1</sup>	$v,$ l/kmol	$c_v,$ kJ/kmol · K	$\kappa_s,$ (TPa) <sup>-1</sup>
10	0.151	0.171	38.9	26.4	0.151	38.9
20	1.30	1.72	38.9	26.4	1.30	38.9
30	4.76	7.44	38.9	26.4	4.76	38.9
40	9.98	17.2	38.9	26.4	9.97	38.9
50	15.7	29.3	39.0	26.4	15.7	38.9
60	21.0	41.4	39.2	26.4	20.9	39.1
70	25.5	52.2	39.4	26.4	25.3	39.2
80	29.3	61.5	39.6	26.5	29.1	39.3
90	32.3	69.5	39.8	26.5	32.0	39.4
100	35.0	75.8	40.0	26.5	34.7	39.6
125	40.1	88.2	40.4	26.6	39.5	39.8
150	43.3	96.3	40.7	26.6	42.4	39.9
175	45.4	103	41.1	26.7	44.2	40.0
250	48.6	114	42.3	26.9	46.6	40.6
290	49.2	118	43.0	27.0	46.7	40.8

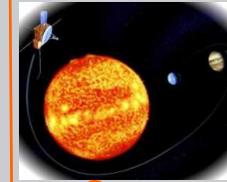
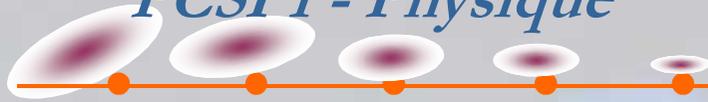
Extraits de tables thermodynamiques pour NaCl





$C_p$  et  $C_v$   
pour NaCl





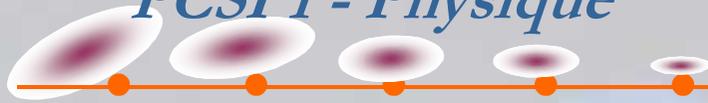
Cas des gaz parfaits :

Pour un gaz parfait **monoatomique** :

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad \text{donc} \quad c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{V,mol} = \frac{c_V}{n} = \frac{3}{2} R \\ C_{V,m} = \frac{C_{V,mol}}{M} = \frac{3}{2} \frac{R}{M} = \frac{3}{2} r \end{array} \right. \quad (r = \frac{R}{M}, \text{ constante massique du}$$

gaz parfait)



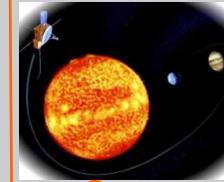
Cas des gaz parfaits :

Pour un gaz parfait **diatomique** (aux températures usuelles) :

$$U = \frac{5}{2} nRT \quad \text{donc} \quad c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} nR$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{V,mol} = \frac{c_V}{n} = \frac{5}{2} R \\ C_{V,m} = \frac{C_{V,mol}}{M} = \frac{5}{2} \frac{R}{M} = \frac{5}{2} r \end{array} \right. \quad (r = \frac{R}{M}, \text{ constante massique du}$$

gaz parfait)



On peut ainsi écrire  $U$  sous une forme valable quelle que soit l'atomicité du gaz :

$$U = nC_{V,mol} T = mc_{V,m} T$$

$i = 2 \cdot 10^{23}$

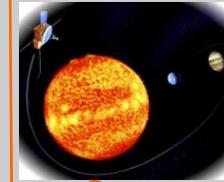
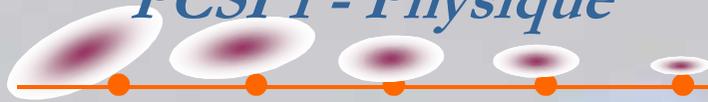
$$\frac{3}{2} R \text{ ou } \frac{5}{2} R$$

$i = 5 \cdot 10^{23}$

$$\frac{3}{2} r \text{ ou } \frac{5}{2} r$$

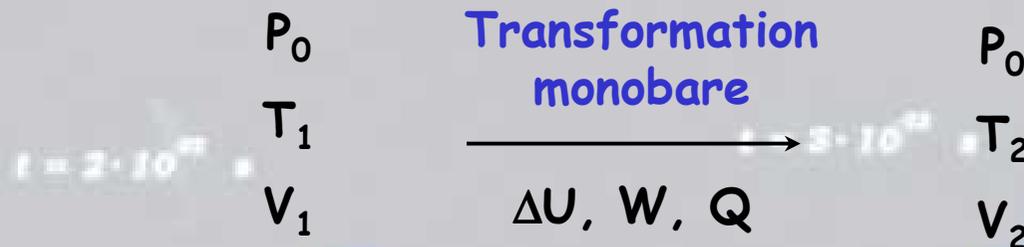
De manière élémentaire, le 1<sup>er</sup> principe donne (transformation réversible) :

$$dU = nC_{V,mol} dT = mc_{V,m} dT = -P dV + \delta Q$$



#### 4 - Définition de la fonction « enthalpie » :

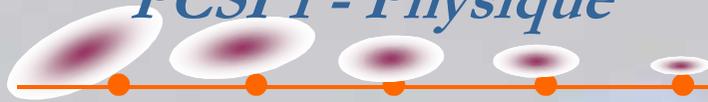
On considère une transformation quelconque mais réalisée à **pression extérieure constante** (cas, par exemple, de réactions chimiques effectuées à la pression atmosphérique), appelée **transformation monobare** :



La pression du système est égale à la pression extérieure  $P_0$  dans l'EI et dans l'EF. Elle peut ne pas être définie lors de la transformation !

Le 1<sup>er</sup> principe donne :

$$\Delta U = W + Q = -P_0(V_2 - V_1) + Q$$



On déduit l'expression du transfert thermique :

$$Q = \Delta U + P_0(V_2 - V_1) = (U_2 + P_0V_2) - (U_1 + P_0V_1)$$

On définit une nouvelle fonction d'état, appelée **enthalpie** et notée  $H$  :

$$H = U + PV$$

(homogène à une énergie)

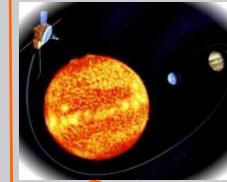
Le transfert thermique devient alors :

$$Q = (U_2 + P_0V_2) - (U_1 + P_0V_1) = H_2 - H_1 \quad \Rightarrow \quad Q = \Delta H$$

Ainsi, lors de transformations monobares (et donc également lors de transformations isobares), le transfert thermique se calcule facilement à partir de la variation de cette nouvelle fonction d'état, l'enthalpie.

Rappel : à volume constant,  $Q = \Delta U$





Expression différentielle de  $H$  :

Lors d'une transformation réversible élémentaire :

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$$

Soit, avec  $dU = -PdV + \delta Q$  :

$$dH = VdP + \delta Q$$

Pour un gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT$$

Gaz monoatomique :  $H = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$

Gaz diatomique :  $H = \frac{5}{2}nRT + nRT = \frac{7}{2}nRT$



## 5 - Capacité calorifique à pression constante :

On considère une transformation réversible élémentaire :

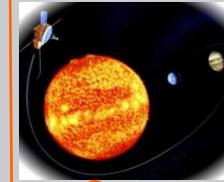
$P$	$\delta W, \delta Q$	$P+dP$		$dH = VdP + \delta Q$
$T$	$\longrightarrow$	$T + dT$		$\delta Q = dH - VdP$
$V$	$dH$	$V+dV$		

Or, avec  $H(T,P)$  :

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

On obtient le transfert thermique élémentaire :

$$\delta Q = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP$$



On note :

$$\delta Q = c_p dT + k dV$$

Avec :

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Capacité calorifique totale du système à pression constante

$$k = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V$$

Capacité calorifique totale du système à « température constante »

A pression constante, le transfert thermique nécessaire pour modifier la température de  $dT$  s'écrit :

$$\delta Q = c_p dT$$



On définit : ( $c_p$  désigne la capacité calorifique totale à pression constante)

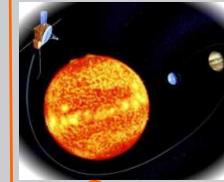
\* Capacité calorifique **massique** à pression constante ( $m$  est la masse totale du système) :

$$C_{P,m} = \frac{1}{m} C_P$$

\* Capacité calorifique **molaire** à pression constante ( $M$  est la masse molaire du système) :

$$C_{P,mol} = \frac{C_P}{(m/M)} = \frac{M}{m} C_P \quad ; \quad C_{P,mol} = M C_{P,m}$$

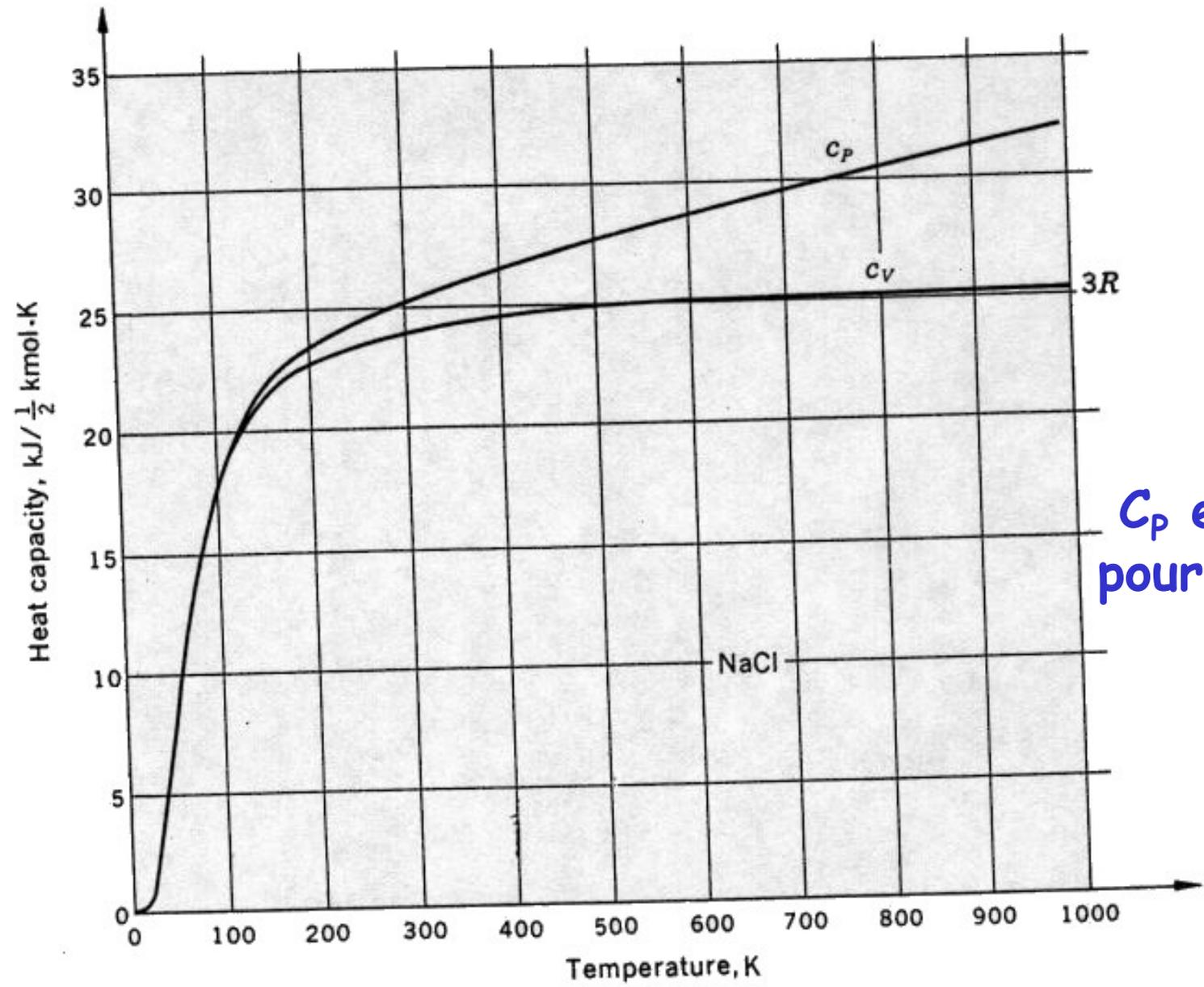
Les tables thermodynamiques donnent les valeurs de  $c_{p,m}$  ou de  $C_{p,mol}$  en fonction de  $T$  et de  $V$ . Par exemple, pour NaCl :



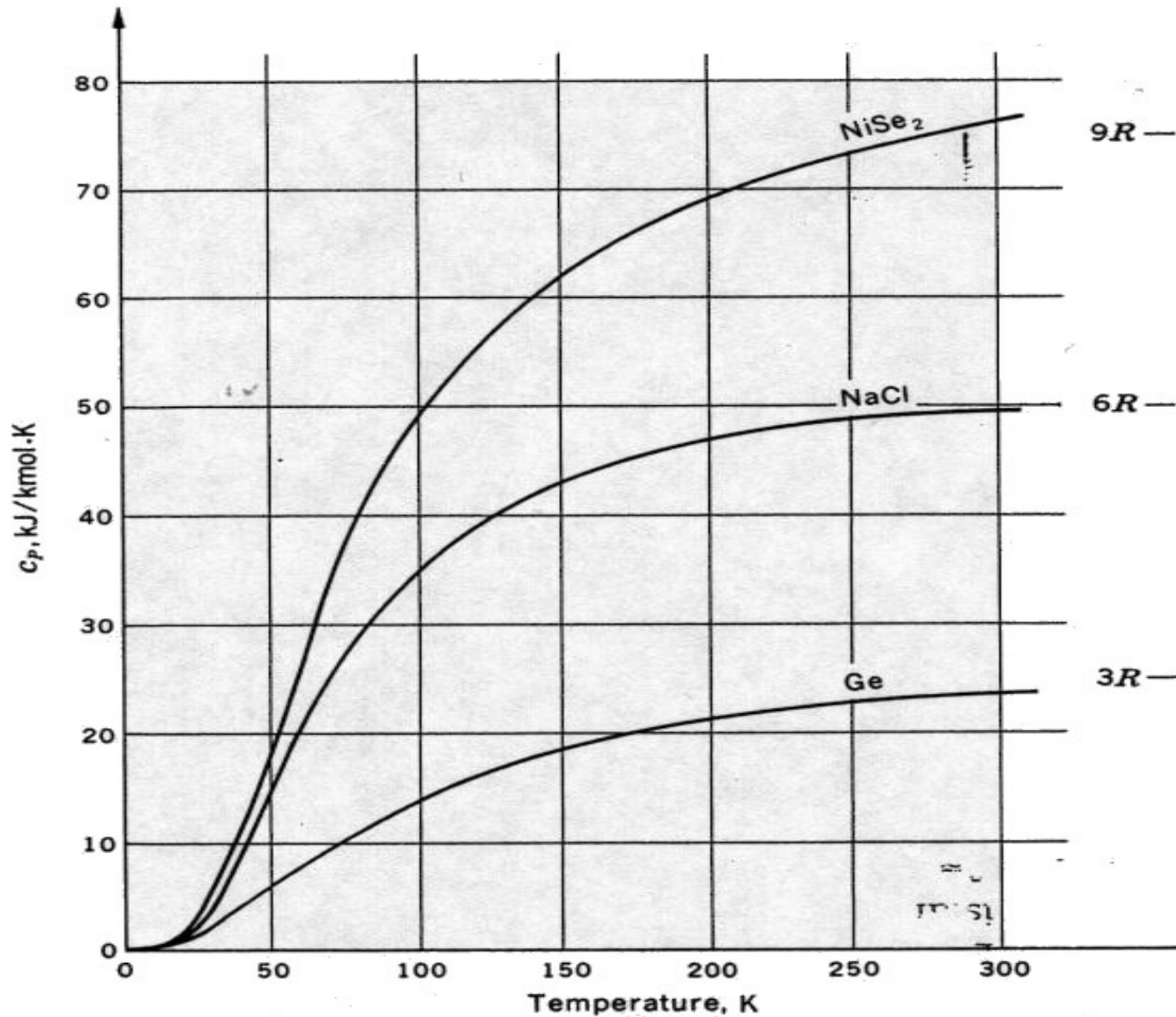
T, K	$c_p,$ kJ/kmol · K	$\beta,$ (MK) <sup>-1</sup>	$\kappa,$ (TPa) <sup>-1</sup>	$v,$ l/kmol	$c_v,$ kJ/kmol · K	$\kappa_s,$ (TPa) <sup>-1</sup>
10	0.151	0.171	38.9	26.4	0.151	38.9
20	1.30	1.72	38.9	26.4	1.30	38.9
30	4.76	7.44	38.9	26.4	4.76	38.9
40	9.98	17.2	38.9	26.4	9.97	38.9
50	15.7	29.3	39.0	26.4	15.7	38.9
60	21.0	41.4	39.2	26.4	20.9	39.1
70	25.5	52.2	39.4	26.4	25.3	39.2
80	29.3	61.5	39.6	26.5	29.1	39.3
90	32.3	69.5	39.8	26.5	32.0	39.4
100	35.0	75.8	40.0	26.5	34.7	39.6
125	40.1	88.2	40.4	26.6	39.5	39.8
150	43.3	96.3	40.7	26.6	42.4	39.9
175	45.4	103	41.1	26.7	44.2	40.0
250	48.6	114	42.3	26.9	46.6	40.6
290	49.2	118	43.0	27.0	46.7	40.8

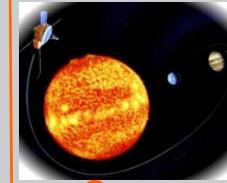
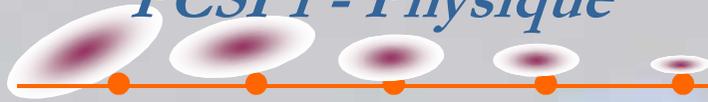
Extraits de tables thermodynamiques pour NaCl





$C_p$  et  $C_v$   
pour NaCl





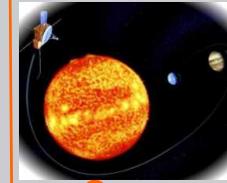
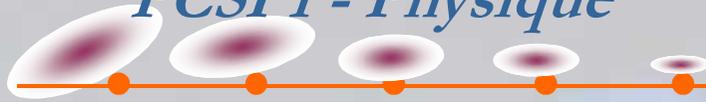
Cas des gaz parfaits :

Pour un gaz parfait **monoatomique** :

$$H = \frac{5}{2} nRT \quad \text{donc} \quad c_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2} nR$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{P,mol} = \frac{c_P}{n} = \frac{5}{2} R \\ C_{P,m} = \frac{C_{P,mol}}{M} = \frac{5}{2} \frac{R}{M} = \frac{5}{2} r \end{array} \right. \quad (r = \frac{R}{M}, \text{ constante massique du}$$

gaz parfait)

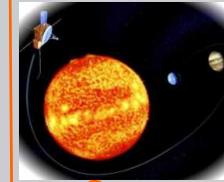
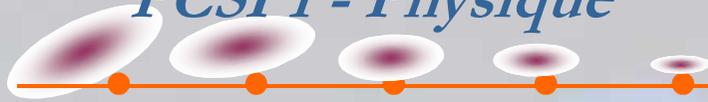


Cas des gaz parfaits :

Pour un gaz parfait **diatomique** (aux températures usuelles) :

$$H = \frac{7}{2} nRT \quad \text{donc} \quad c_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = \frac{7}{2} nR$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{P,mol} = \frac{C_P}{n} = \frac{7}{2} R \\ C_{P,m} = \frac{C_{P,mol}}{M} = \frac{7}{2} \frac{R}{M} = \frac{7}{2} r \end{array} \right. \quad (r = \frac{R}{M}, \text{ constante massique du gaz parfait})$$



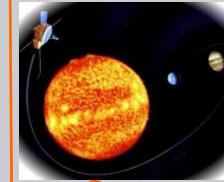
On peut ainsi écrire  $H$  sous une forme valable quelle soit l'atomicité du gaz :

$$H = nC_{P,mol} T = mc_{P,m} T$$

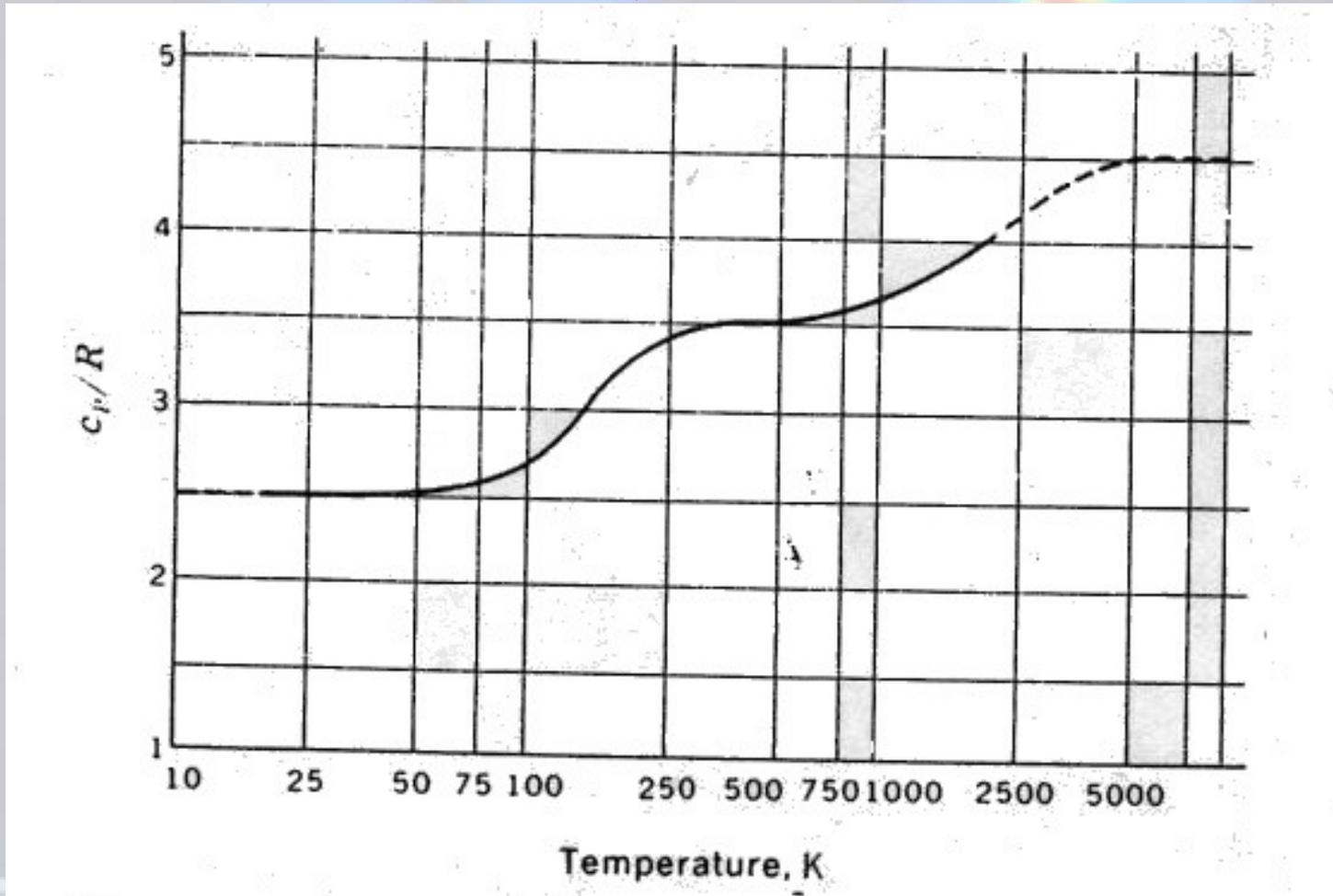
$$i = 2 \cdot 10^{23} \quad \frac{5}{2} R \quad \text{ou} \quad \frac{7}{2} R \quad \quad \quad i = 5 \cdot 10^{23} \quad \frac{5}{2} r \quad \text{ou} \quad \frac{7}{2} r$$

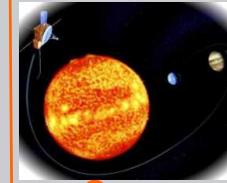
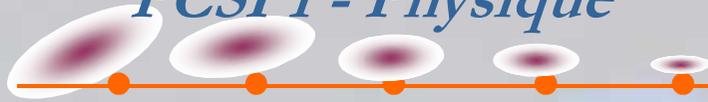
De manière élémentaire, le 1<sup>er</sup> principe donne (transformation réversible) :

$$dH = nC_{P,mol} dT = mc_{P,m} dT = VdP + \delta Q$$



Evolution du rapport  $C_{p,mol} / R$  pour le dihydrogène :





Relation de Mayer :

Sachant que :

$$H = U + PV = U + RT \quad (\text{pour } 1 \text{ mol})$$

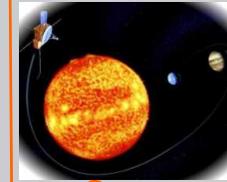
Il vient (relation de Mayer) :

$$l = 2 \cdot 10^{-27} \text{ s}$$

$$l = 3 \cdot 10^{-23} \text{ s}$$

$$C_{P,mol} = C_{V,mol} + R$$

$$C_{P,mol} - C_{V,mol} = R$$



## 6 - Bilans thermiques pour des gaz parfaits :

a - Transformation isochore :

$$\Delta U = nC_{V,mol}(T_2 - T_1) = Q \quad ; \quad W = 0$$

b - Transformation isobare :

$$\Delta H = nC_{P,mol}(T_2 - T_1) = Q \quad ; \quad W = -P_0(V_2 - V_1)$$

c - Transformation isotherme :

$$\Delta U = 0 \quad ; \quad W = -Q = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



## 7 - Cas des phases condensées :

Pour les phases condensées (liquides ou solides), en négligeant la variation de volume ( $dV = 0$ ), on pourra considérer que :

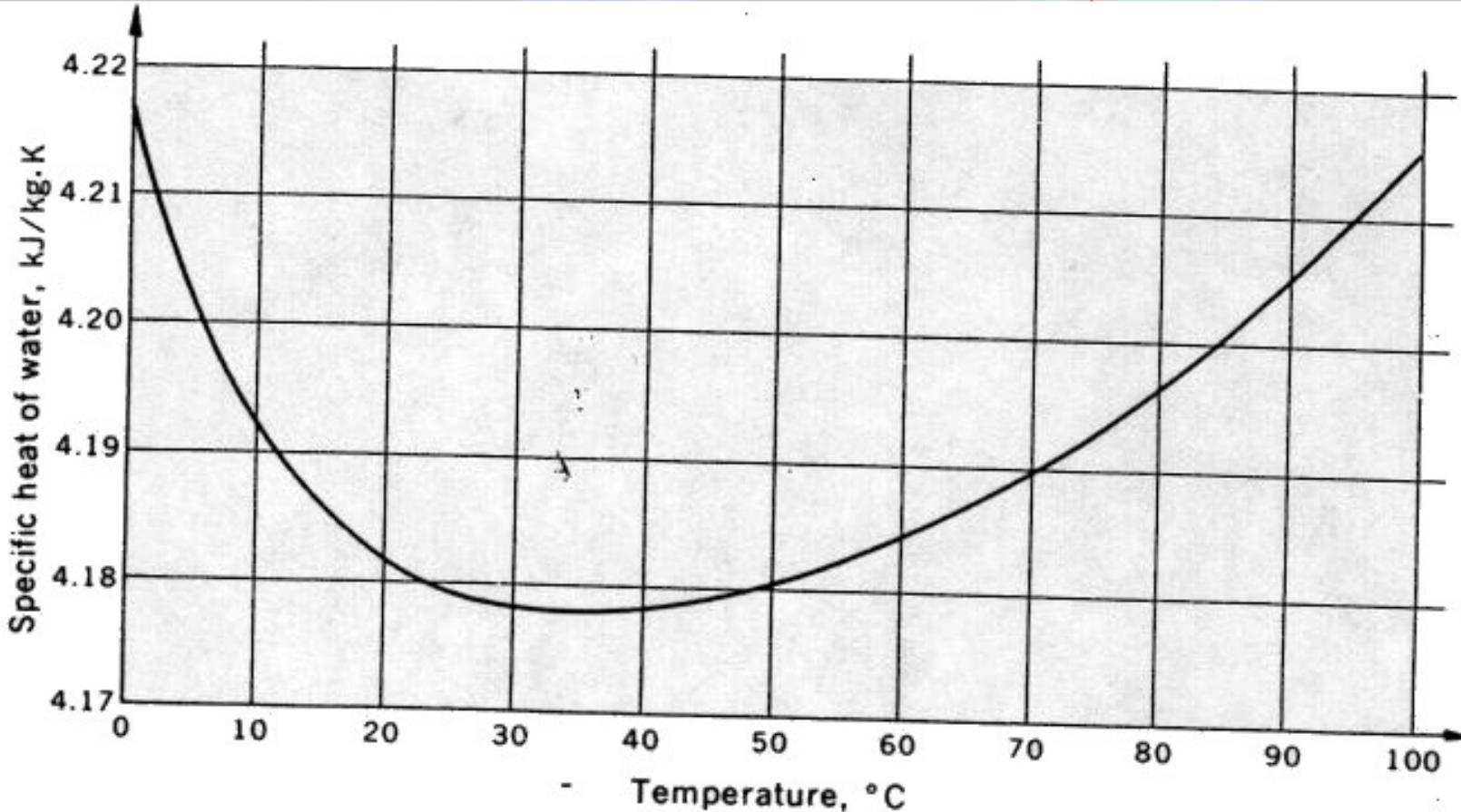
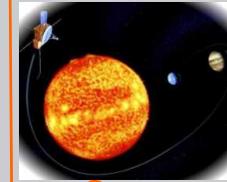
$$dU \approx nC_{V,mol} dT \quad \text{ou} \quad dU \approx mc_{V,m} dT$$

De plus, le volume étant souvent faible, on pourra négliger le terme  $PV$  devant  $U$  et poser ainsi que :

$$H \approx U \quad (\text{Pour une phase condensée})$$

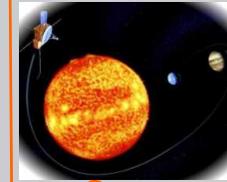
Par conséquent ( $c_m$  désigne la capacité calorifique massique de la phase condensée et  $C_{mol}$  la capacité molaire) :

$$C_{P,m} \approx C_{V,m} = c_m \quad ; \quad dU \approx dH = mc_m dT = nC_{mol} dT$$



Capacité calorifique massique de l'eau en fonction de la température





## 8 - Applications aux mesures calorimétriques :

a - On place initialement une masse  $M$  d'eau à la température  $T_0$  dans un calorimètre. Un corps solide, de masse  $m$ , est sorti d'une étuve à la température  $T_1 > T_0$ . On le place dans le calorimètre. A l'équilibre, la température est notée  $T_2$ .

Montrer que la capacité calorifique massique du solide vaut :

$$c_{m,sol} = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_2} \frac{M}{m} c_{m,eau}$$

b - Le calorimètre n'est pas parfait et possède une « valeur en eau », notée  $\mu$  ( $\mu$  est la masse d'eau qui aurait même capacité calorifique que le calorimètre et ses accessoires).

En déduire la nouvelle expression de la capacité calorifique massique du solide.





## V - BILANS ENERGETIQUES POUR DES GAZ PARFAITS

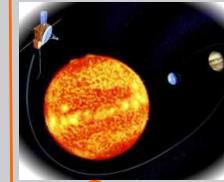
### 1 - Transformation réversible isotherme d'un GP :

Lors d'une transformation réversible isotherme,  $\Delta U = 0$ . Par conséquent :

$$W = -Q$$

$$W = -Q = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Si le gaz est comprimé,  $W > 0$  et  $Q < 0$  : le gaz, qui a tendance à s'échauffer lors de la compression, a cédé de la chaleur au thermostat.



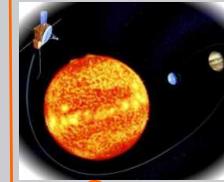
## 2 - Transformation adiabatique réversible d'un GP, loi de Laplace :

Hypothèse : pas de transfert de chaleur et réversibilité de la transformation.

$$\begin{array}{ccc}
 P & \xrightarrow{\delta W, \delta Q = 0} & P+dP \\
 T & & T + dT \\
 V & \xrightarrow{dH, dU} & V+dV
 \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} nC_{V,mol} dT = -PdV + \delta Q \\ nC_{P,mol} dT = VdP + \delta Q \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} nC_{V,mol} dT = -PdV \quad (1) \\ nC_{P,mol} dT = VdP \quad (2) \end{array} \right.$$

On fait le rapport membres à membres (2) / (1) :



$$\frac{C_{P,mol}}{C_{V,mol}} = - \frac{VdP}{PdV}$$

On pose  $\gamma = \frac{C_{P,mol}}{C_{V,mol}}$ , alors (en supposant  $\gamma$  constant) :

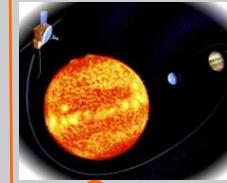
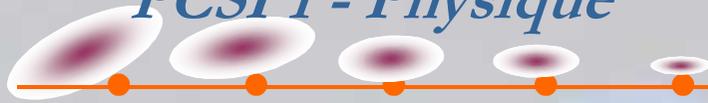
$$\gamma = - \frac{VdP}{PdV} \quad d'o\grave{u} \quad \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$d(\ln P) + \gamma d(\ln V) = 0$$

$$d(\ln P) + d(\ln V^\gamma) = d(\ln PV^\gamma) = 0$$

$$PV^\gamma = cste = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$$

(Loi de Laplace )



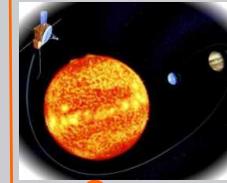
En utilisant l'équation d'état des GP, on aboutit à deux autres formulations de la loi de Laplace :

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = cste = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$TV^{\gamma-1} = cste = T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

**Application numérique** : on comprime de l'air de manière adiabatique réversible du volume  $V_1$  au volume  $V_1 / 10$  ; la température initiale est  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ . Calculer la température finale  $T_2$ .

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad ; \quad T_2 = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} T_1 = 736 \text{ K}$$



Valeurs de  $\gamma$  :

**Gaz monoatomique :** 
$$\gamma = \frac{C_{P,mol}}{C_{V,mol}} = \frac{(5/2)R}{(3/2)R} = \frac{5}{3}$$

**Gaz diatomique :** 
$$\gamma = \frac{C_{P,mol}}{C_{V,mol}} = \frac{(7/2)R}{(5/2)R} = \frac{7}{5}$$

Relations entre  $C_{p,mol}$ ,  $C_{V,mol}$  et  $\gamma$  :

$$C_{P,mol} - C_{V,mol} = R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{C_{P,mol}}{C_{V,mol}}$$

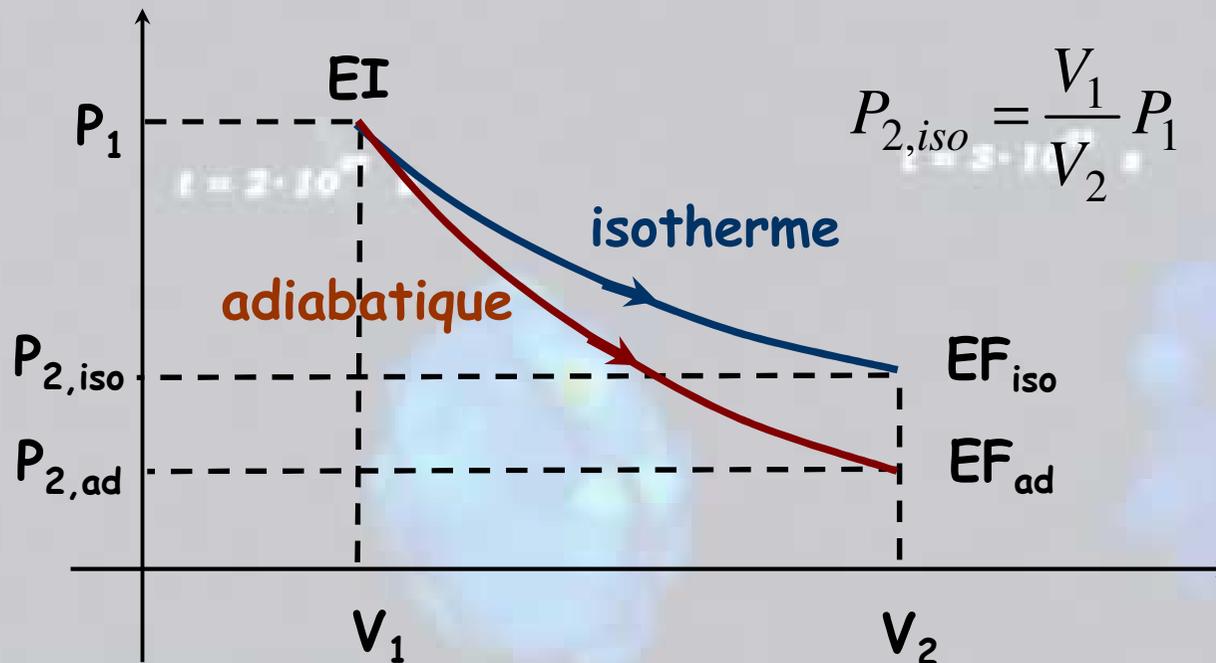
On déduit :

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



Représentations graphiques d'une adiabatique et d'une isotherme (dans le plan de Clapeyron) :

On considère deux transformations réversibles (une isotherme et une adiabatique) faisant passer le GP du même EI ( $P_1, V_1, T_1$ ) à deux EF différents, mais de même volume  $V_2$  :

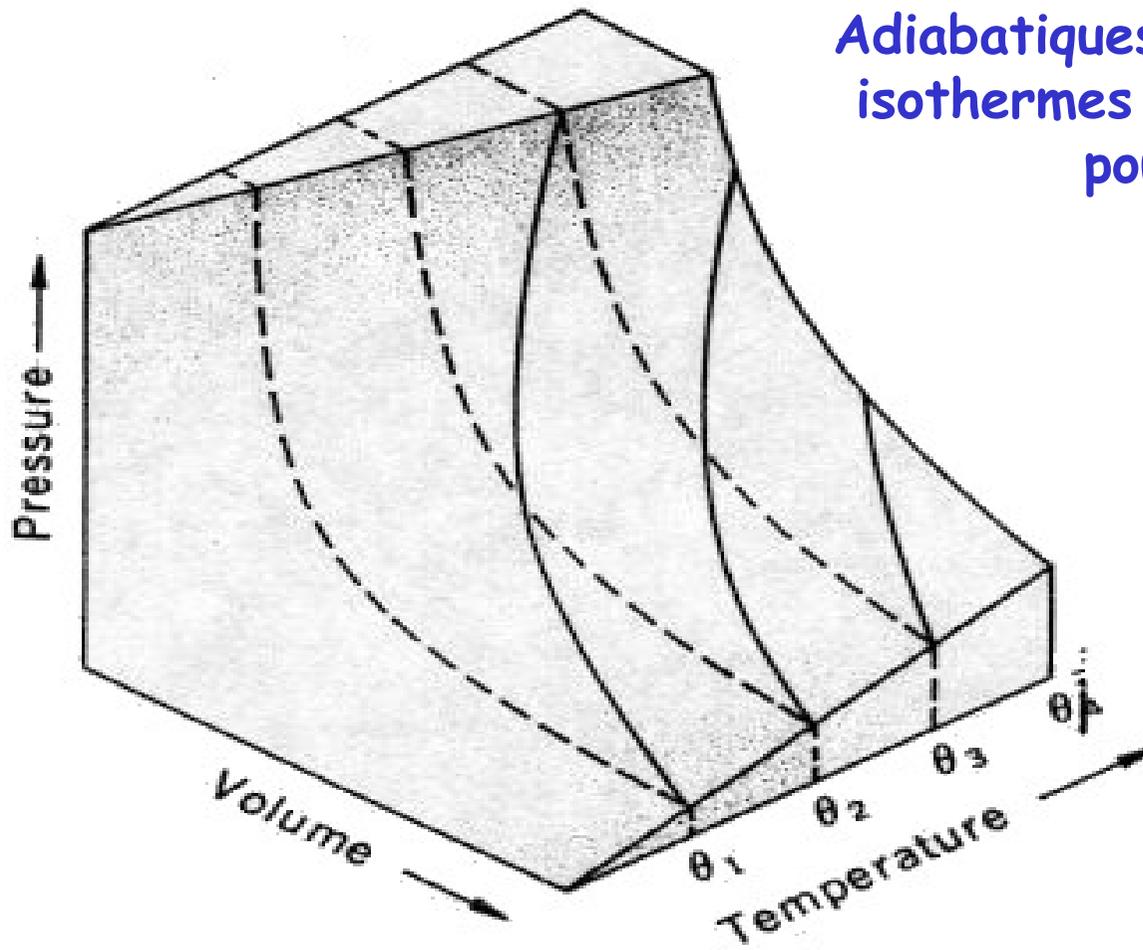
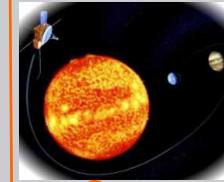


$$P_{2,iso} = \frac{V_1}{V_2} P_1$$

$$P_{2,ad} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma P_1$$

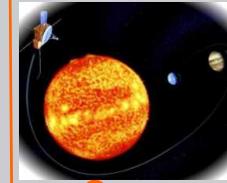
$$P_{2,ad} < P_{2,iso}$$

(car  $\gamma > 1$ )



Adiabatiques (traits pleins) et  
isothermes (traits pointillés)  
pour un GP





Travail reçu par le gaz :

Le travail reçu par le gaz pourrait s'écrire sous la forme d'une intégrale :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 V_1^\gamma \frac{1}{V^\gamma} dV = \dots$$

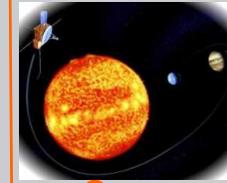
Il est beaucoup plus simple d'écrire le 1<sup>er</sup> principe (avec  $Q = 0$ ) :

$$W = \Delta U = n C_{V,mol} (T_2 - T_1)$$

$$W = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Lycée **Clemenceau**

*PCSI 1 - Physique*



Document GANIL

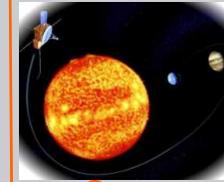
Mesure du coefficient  $\gamma$  (expérience de Ruchhardt) :

Énoncé

$$l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

ANIMATION

Solution

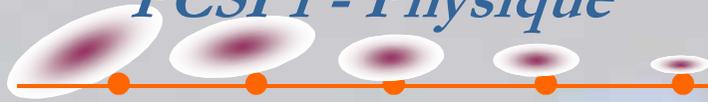


### 3 - Transformation adiabatique irréversible d'un GP :

Hypothèse : pas de transfert de chaleur mais la transformation est irréversible.



La transformation s'effectue à **pression extérieure constante**, égale à la pression atmosphérique  $P_0$  (cependant, elle n'est pas monobare !).



Bilan énergétique :

$$\Delta U = W$$

$$\Delta U = nC_{V,mol}(T_2 - T_1)$$

$$W = -P_0(V_2 - V_1)$$

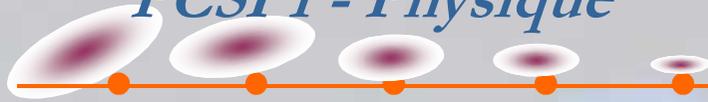
$$nC_{V,mol}(T_2 - T_1) = -P_0(V_2 - V_1)$$

Après calculs (avec  $P_1 / P_0 = 2$ ) :

$$V_2 = \frac{\gamma+1}{\gamma} V_1$$

et

$$T_2 = \frac{\gamma+1}{2\gamma} T_1$$



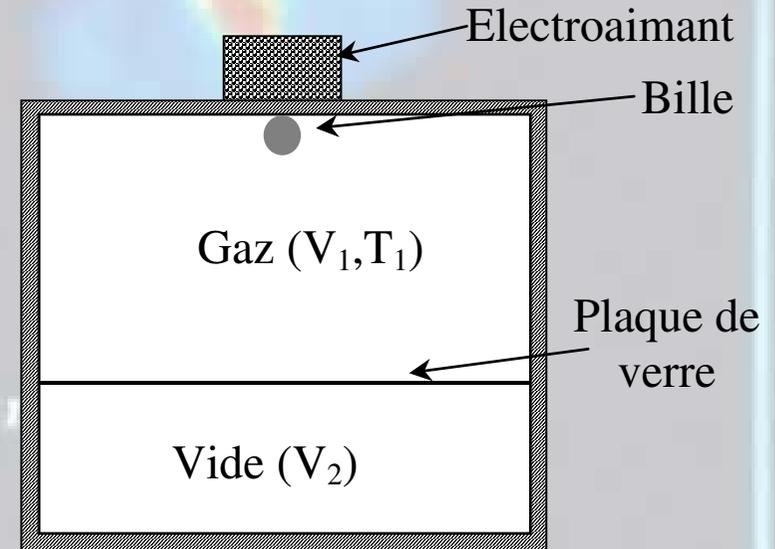
#### 4 - Détente de Joule Gay-Lussac (XIX<sup>ème</sup> siècle) :

Un récipient indéformable et adiabatique est divisé en deux compartiments de volumes  $V_1$  et  $V_2$  par une plaque de verre.

Le compartiment (1) contient  $n$  moles d'un gaz parfait à la température  $T_1$ .

Le compartiment (2) est vide.

On coupe l'électroaimant : la bille tombe et casse la paroi de verre. Le gaz se détend alors dans le volume  $V = V_1 + V_2$  qui lui est offert.

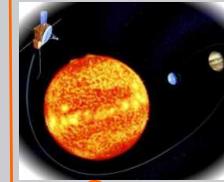


Récipient rigide et adiabatique

A l'équilibre, l'état final du gaz est caractérisé par le volume  $V$  et par la nouvelle température  $T_2$ .

La détente de Joule-Gay-Lussac est un phénomène irréversible : le gaz ne peut, sans intervention extérieure, occuper le compartiment (1), en laissant (2) vide !





Le gaz est isolé adiabatiquement ( $Q = 0$ ) et mécaniquement (parois rigides,  $W = 0$ ) de l'extérieur. Par conséquent, le premier principe donne :

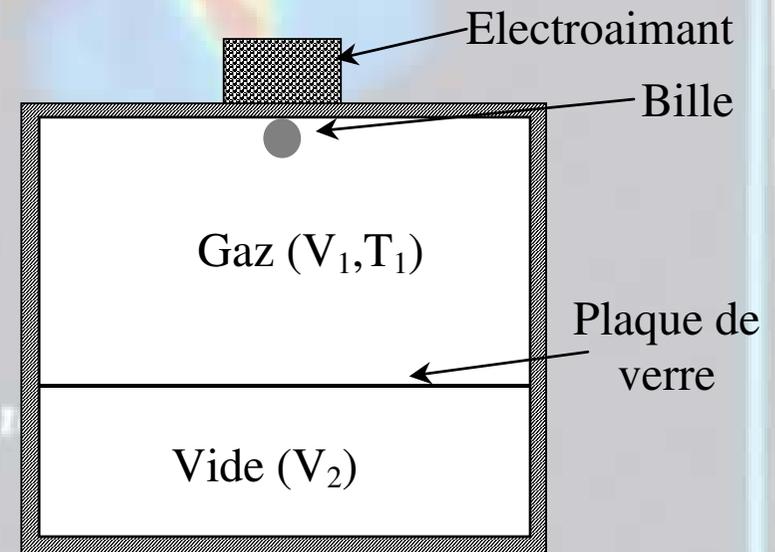
$$\Delta U = W + Q = 0$$

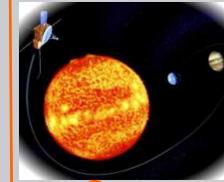
Une détente de Joule-Gay-Lussac se fait donc à énergie interne constante :

$$U(T_1, V_1) = U(T_2, V_1 + V_2)$$

Pour un gaz parfait, on déduit , puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

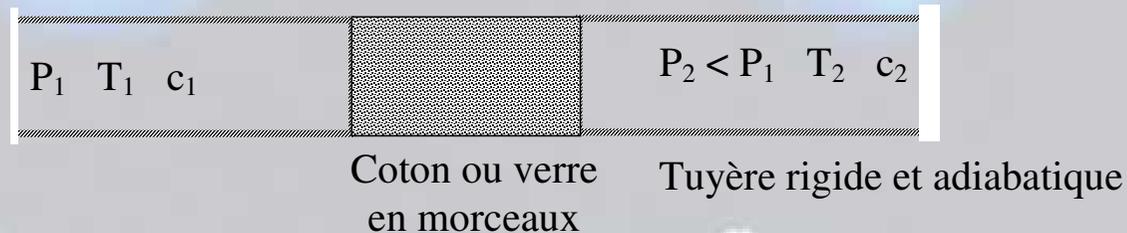
$$T_1 = T_2$$





## 5 - Détente de Joule Thomson (1852) :

Gaz en écoulement « lent »



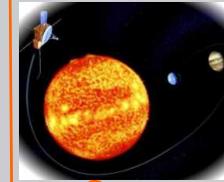
En régime permanent, la pression et la température sont uniformes de chaque côté de la paroi poreuse.

Quelques valeurs numériques :

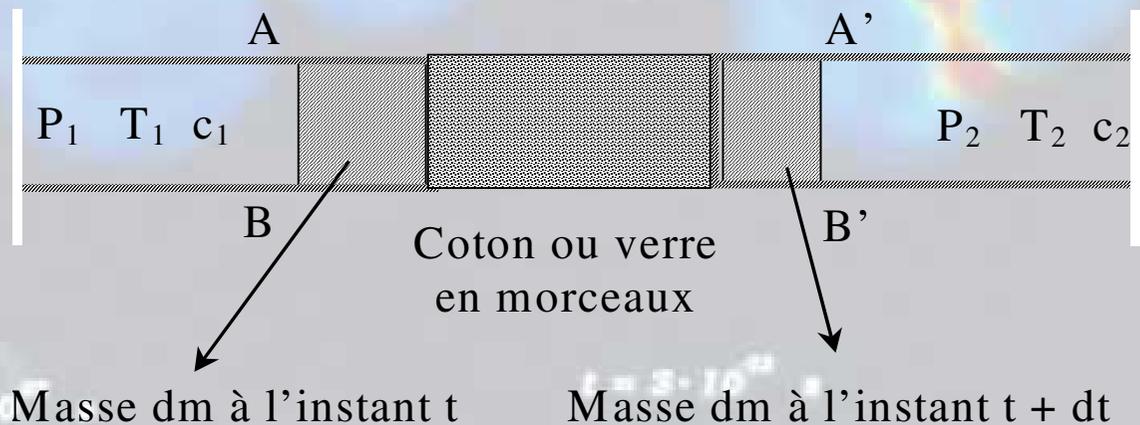
$$P_1 = 2 \text{ bar} ; T_1 = 20^\circ\text{C} ; P_2 = 1 \text{ bar} \quad \text{alors } \Delta T = -1,15^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 200 \text{ bar} ; T_1 = 0^\circ\text{C} ; P_2 = 1 \text{ bar} \quad \text{alors } \Delta T = -45^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 200 \text{ bar} ; T_1 = -90^\circ\text{C} ; P_2 = 1 \text{ bar} \quad \text{alors } \Delta T = -100^\circ\text{C}$$

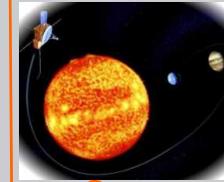


Gaz en écoulement

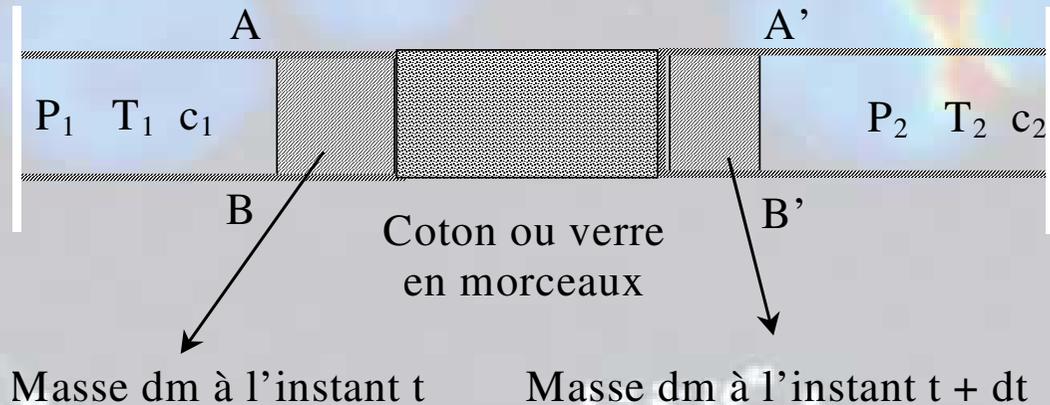


On considère à l'instant  $t$  le **système fermé** constitué du gaz compris dans la paroi poreuse et de la masse  $dm$  de gaz (dans l'état  $P_1$  et  $T_1$ ) qui va rentrer, pendant l'intervalle de temps  $dt$ , dans la paroi. A l'instant  $t + dt$ , ce système est constitué de la même quantité de gaz comprise dans la paroi et de la même masse  $dm$  de gaz qui est sortie, étant désormais dans les conditions  $P_2$  et  $T_2$ .





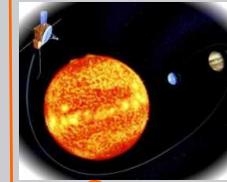
Gaz en écoulement  
→



Le 1<sup>er</sup> principe appliqué à ce système (en négligeant l'énergie cinétique macroscopique) s'écrit, en régime permanent :

$$(U_{\text{gaz dans la paroi}} + U_{A'B'}) - (U_{\text{gaz dans la paroi}} + U_{AB}) = P_1 V_{AB} - P_2 V_{A'B'}$$

$$U_{A'B'} - U_{AB} = P_1 V_{AB} - P_2 V_{A'B'}$$



On note :

- $u_{m,1}$  et  $u_{m,2}$  les énergies internes massiques dans les états (1) et (2).
- $v_{m,1}$  et  $v_{m,2}$  les volumes massiques dans les états (1) et (2).

Alors :

$$U_{A'B'} = (dm) u_{m,2} \quad ; \quad U_{AB} = (dm) u_{m,1}$$

$$V_{A'B'} = (dm) v_{m,2} \quad ; \quad V_{AB} = (dm) v_{m,1}$$

Et l'équation  $U_{A'B'} - U_{AB} = P_1 V_{AB} - P_2 V_{A'B'}$  devient :

$$u_{m,2} - u_{m,1} = P_1 v_{m,1} - P_2 v_{m,2}$$

$$(u_{m,2} + P_2 v_{m,2}) - (u_{m,1} + P_1 v_{m,1}) = 0$$



Finalemment :

$$h_{m,2} - h_{m,1} = 0$$

Où  $h_{m,1}$  et  $h_{m,2}$  désignent les enthalpies massiques du gaz dans les états (1) et (2).

La détente de Joule-Thomson se fait donc à enthalpie constante

$$l = 2 \cdot 10^{-27} \text{ s}$$

$$l = 3 \cdot 10^{-22} \text{ s}$$

(Détente isenthalpique)

Pour un gaz parfait :

$$h_{m,2} = c_{P,m} T_2 \quad \text{et} \quad h_{m,1} = c_{P,m} T_1 \quad \left( c_{P,m} = \frac{5}{2} r \quad \text{ou} \quad \frac{7}{2} r, \quad \text{avec} \quad r = \frac{R}{M} \right)$$

Par conséquent :

$$T_2 = T_1$$