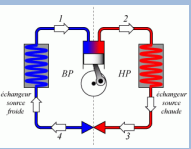
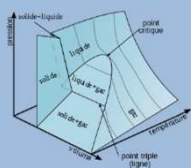
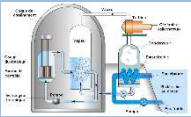


Chapitre III

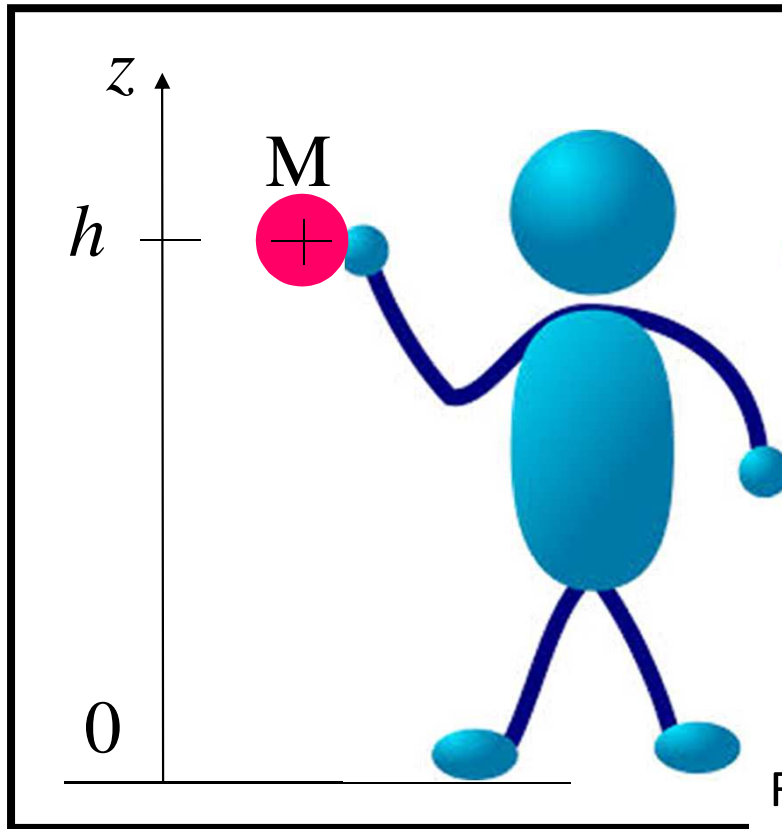
Premier principe

- ❖ Rappels de mécanique
- ❖ L'énergie interne
- ❖ Conservation de l'énergie – énoncé du Premier Principe
- ❖ Travail des forces de pression, sensibilisation à l'idéalité (réversibilité) d'une transformation
- ❖ Fonction d'état, fonction de parcours
- ❖ Quelques transformations particulières – fonction enthalpie
- ❖ Cas du gaz parfait : relation de Mayer
- ❖ Application du 1^{er} principe au cas de la machine frigorifique : Coefficient de performance
- ❖ Application du 1^{er} principe au cycle TAC d'une centrale combiné gaz : cas de l'adiabatique réversible, introduction et intérêt du calcul différentiel, diagramme de Clapeyron
- ❖ Expression différentielle de la variation d'énergie interne et de l'enthalpie: coefficients calorimétriques

3h – semaines 5, 6 et 7



Rappels de mécanique



Théorème de l'énergie cinétique

La variation de l'énergie cinétique d'un point matériel lorsqu'il parcourt sa trajectoire d'un point M_1 à un point M_2 est égale au **travail** de la résultante des forces appliquées au point matériel de M_1 à M_2 le long de la trajectoire

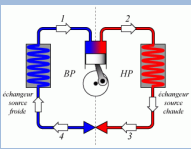
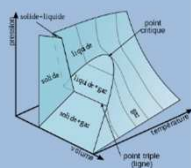
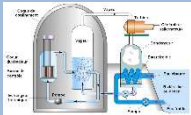
Position du problème

Référentiel terrestre supposé galiléen

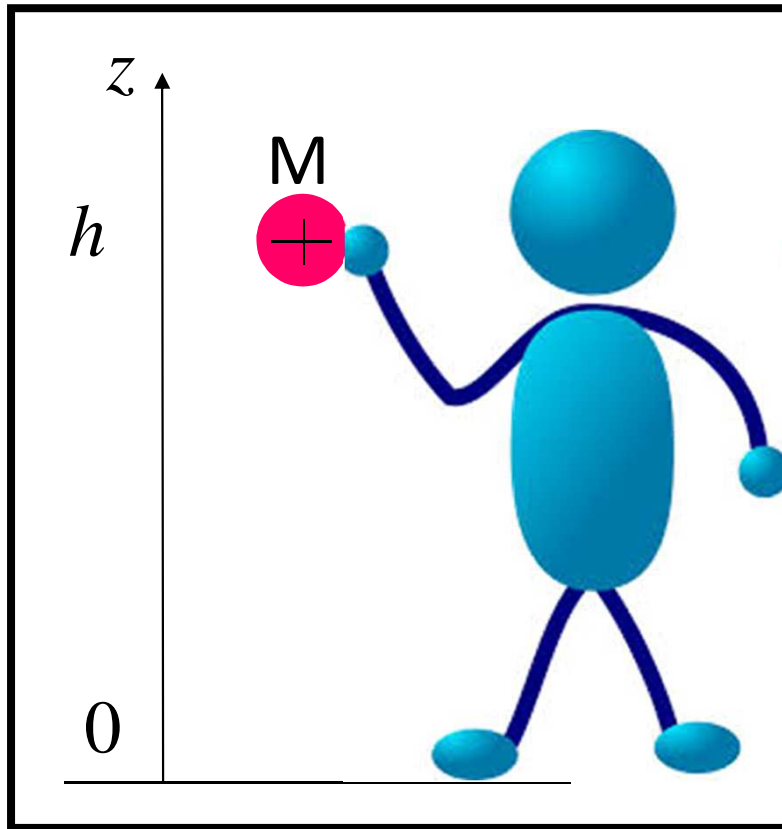
Système :

{balle assimilée à un point matériel M}

Hyp = on néglige les frottements de l'air



Rappels de mécanique



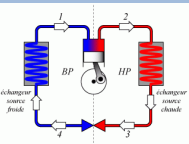
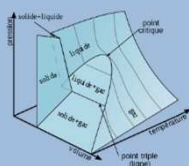
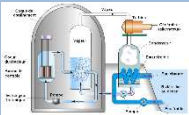
Théorème de l'énergie cinétique

$$\Delta E_{\text{cinétique}} = mgh$$

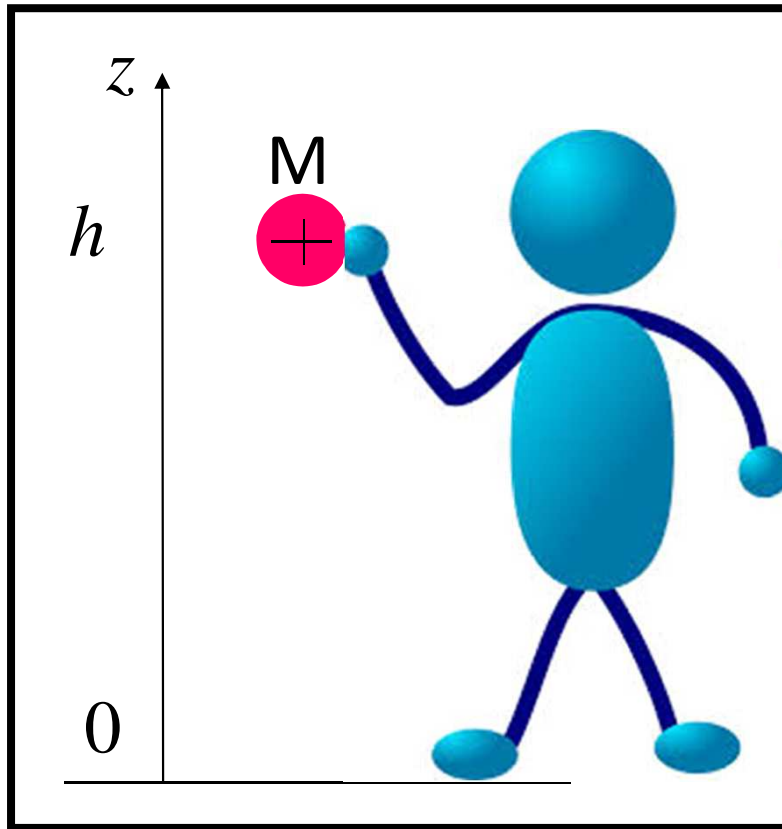
Energie cinétique macroscopique

Poids = force extérieure conservative

Son travail ne dépend pas du chemin suivi !



Rappels de mécanique



Théorème de l'énergie cinétique

$$\Delta E_{\text{cinétique}} = mgh$$

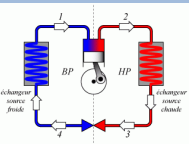
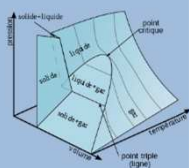
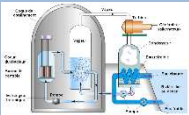
Energie cinétique macroscopique

Energie potentielle de pesanteur

$$\Delta E_{PP} = -mgh = -\Delta E_{\text{cinétique}}$$

Energie potentielle macroscopique

cf TD des 2 premières semaines



Rappels de mécanique

Théorème de l'énergie mécanique

$$\Delta E_{\text{mécanique}} = \Delta E_{c,\text{macroscopique}} + \Delta E_{P,\text{macroscopique}}$$

= W(forces non conservatives)

Mais on voit quand on fait l'expérience avec une craie, qu'il se passe des choses **à l'intérieur du système (aspects microscopiques)**.

Mettons en évidence les limites de ce traitement uniquement macroscopique du système sur un exemple.

Théorème de l'énergie cinétique

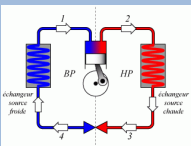
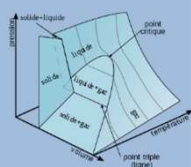
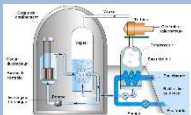
$$\Delta E_{\text{cinétique}} = mgh$$

Energie cinétique **macroscopique**

Energie potentielle de pesanteur

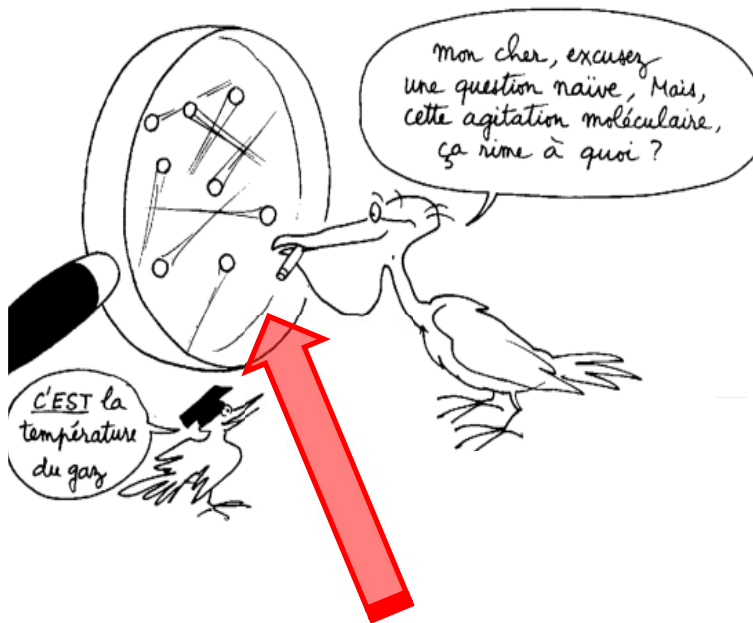
$$\Delta E_{PP} = -mgh = -\Delta E_{\text{cinétique}}$$

Energie potentielle **macroscopique**



L'énergie interne U

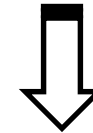
La notion de température



E_{cinétique} MICROSCOPIQUE

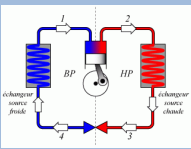
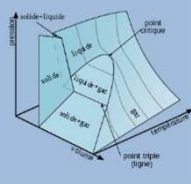
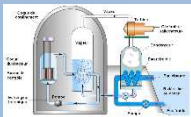
L'énergie potentielle microscopique

Traduit les forces d'interaction à distance entre les molécules

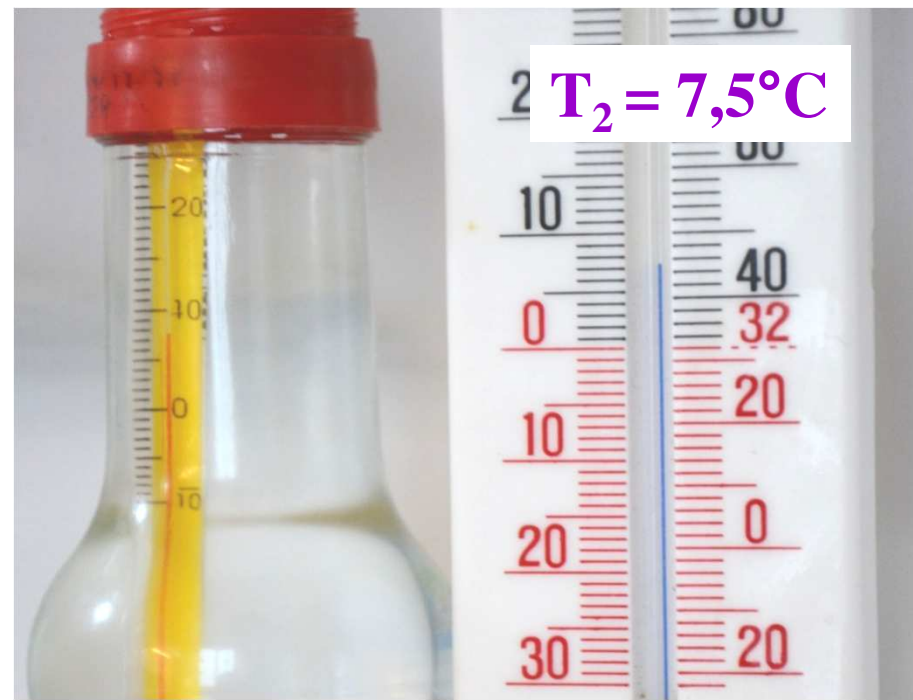
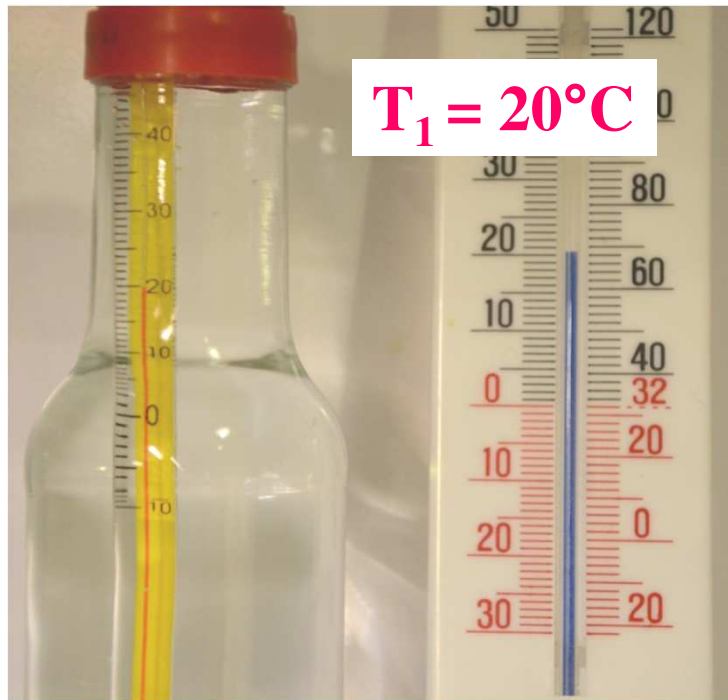


Interactions électrostatiques, Liaisons H,
Interactions de Van Der Waals ...

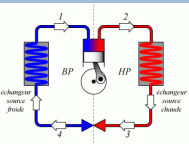
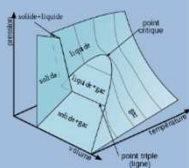
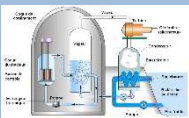
$$U = E_{\text{cinétique microscopique}} + E_{\text{potentielle microscopique}}$$



Insuffisance des théorèmes mécaniques



Q = échange énergétique d'origine microscopique, associé aux chocs moléculaires, qui n'est pas directement mesurable par le travail d'une force.

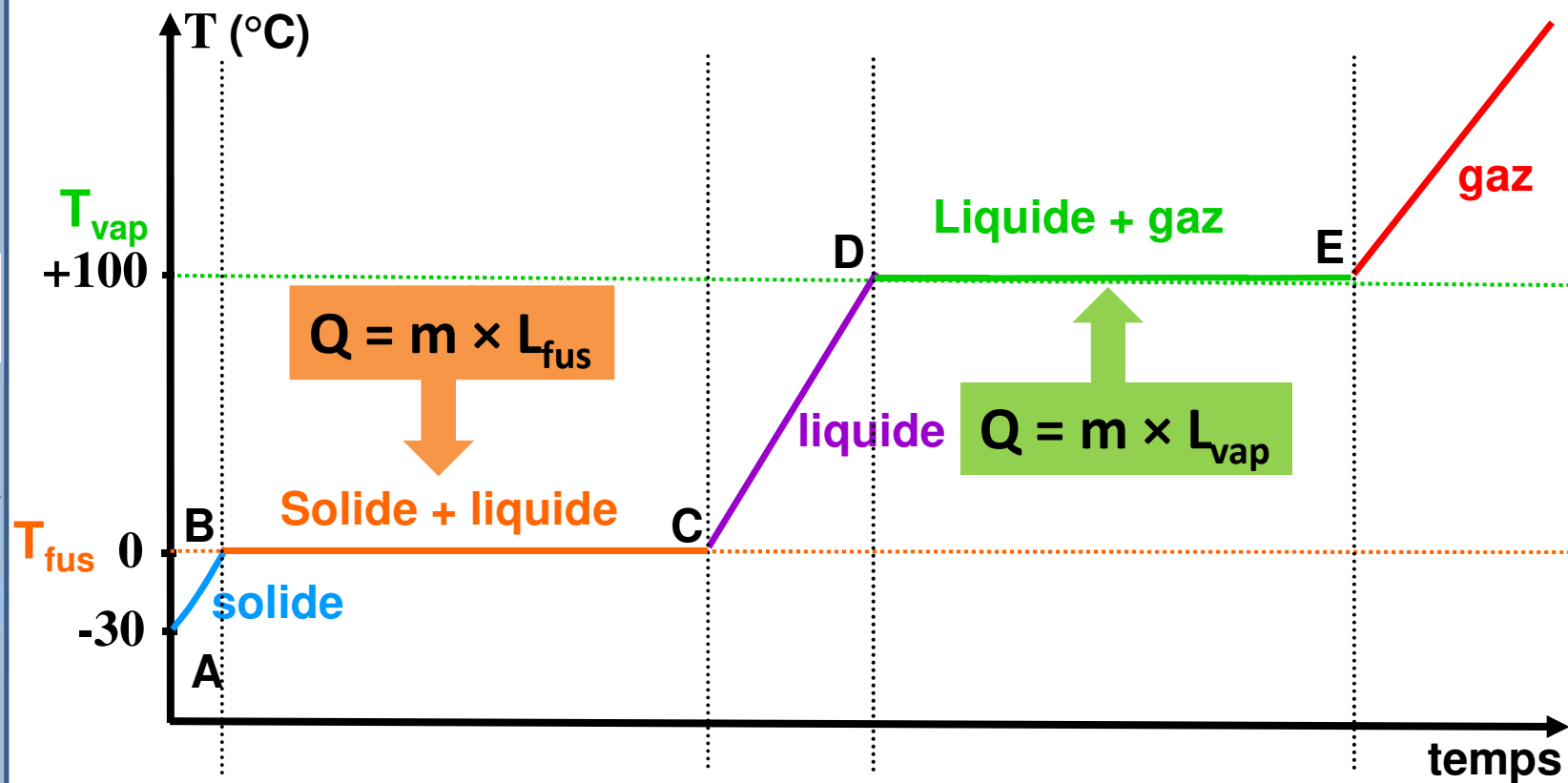


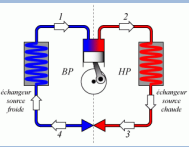
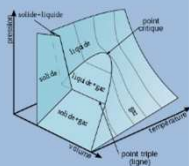
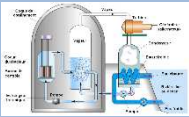
Température vs. Chaleur



Chaleur reçue ou transmise par le système n'est pas forcément associée à une variation de sa température

➔ **Chauffage isobare d'une quantité définie d'eau sous 1 atm**





Le 1^{er} principe : l'énergie se conserve !

Pour un système donné, le premier principe **suppose l'existence d'une fonction d'état extensive U, appelée énergie interne et homogène à une énergie (en J).**

Au cours d'une transformation d'un système fermé entre un état 1 et un état 2 :

$$\Delta E_{\text{mécanique,macro}} + \Delta U = W + Q$$

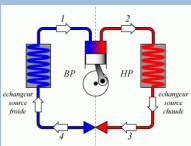
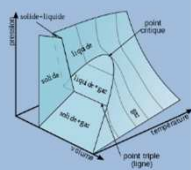
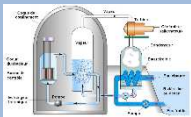
Expression générale

Pour un système macroscopique immobile (« au repos ») :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

Expression pour un système au repos

Principe = affirmation indémontrable dont la validité est justifiée par le fait qu'elle n'est jamais mise en défaut dans toutes les conséquences qu'on peut en tirer



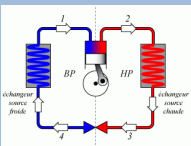
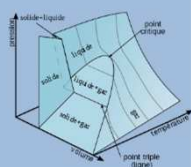
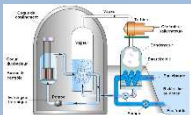
Le 1^{er} principe : l'énergie se conserve !

L'énergie finale ne peut donc pas être créée.

Elle est puisée dans le **stock épuisable** (à part le solaire disponible sous forme de flux) des énergies primaires.

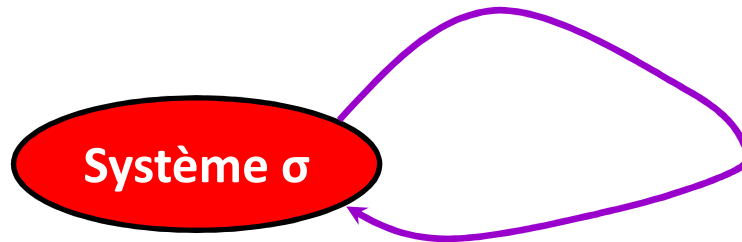
A chaque étape de transformation, l'énergie du système se conserve si ce dernier est isolé, ce qui est rarement le cas dans la pratique.

Dans tous les cas, elle se dégrade comme l'énoncera le second principe.



Transformation fermée

L'énergie totale est conservée au cours d'une transformation :



Etat d'équilibre A



$$W + Q = 0$$

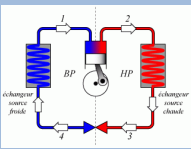
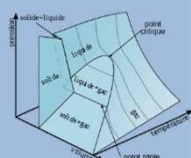
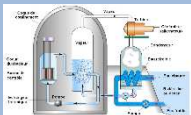
Ou $W = -Q$

Pour un système subissant une transformation fermée :
la somme des quantités de travail et de chaleur échangées avec
l'extérieur est nulle.

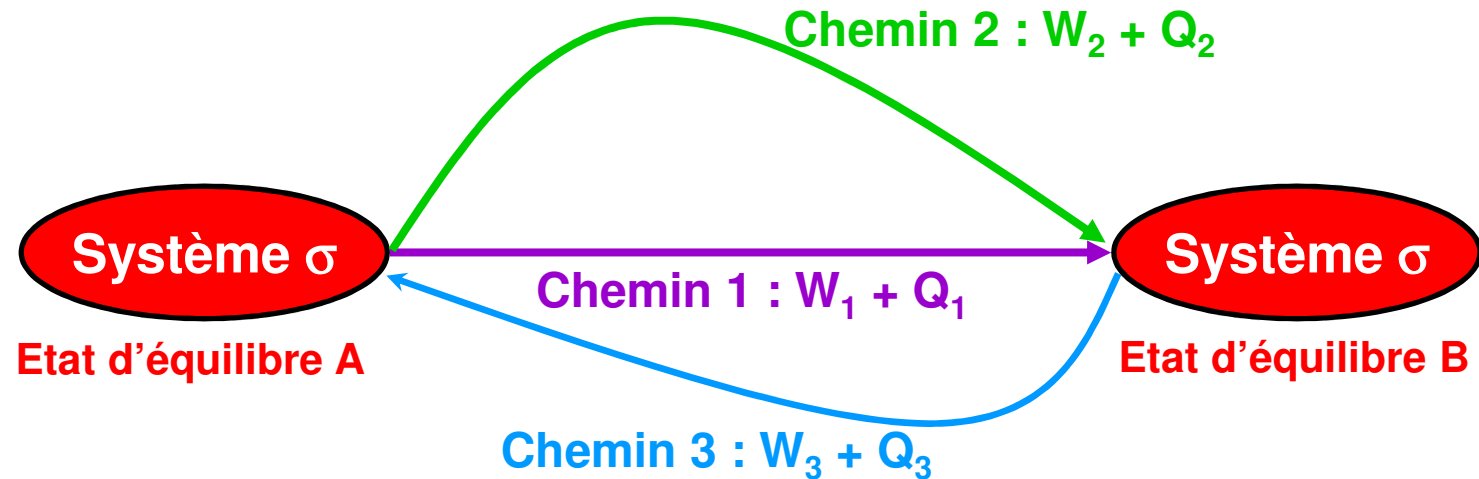
Énergie non calorifique

Énergie calorifique





Transformation ouverte



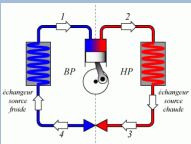
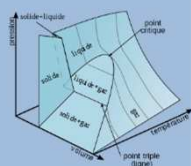
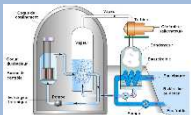
- **1 + 3** = transformation fermée : $W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$
- **2 + 3** = transformation fermée : $W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$



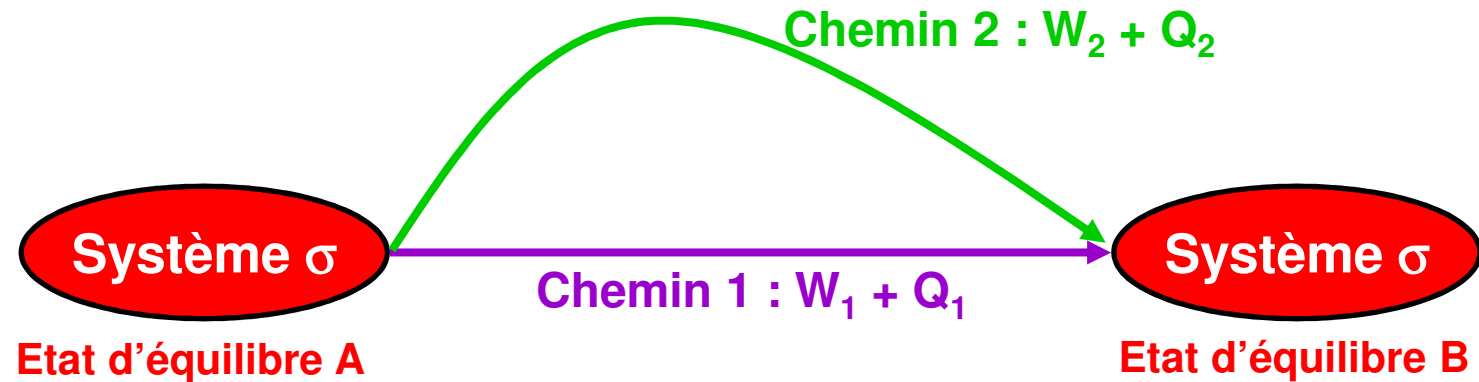
$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \text{cte}$$

Pour un système subissant une transformation ouverte :

La quantité d'énergie totale échangée avec l'extérieur ne dépend pas du chemin suivi : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.



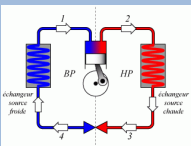
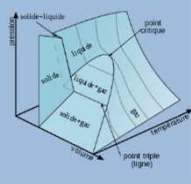
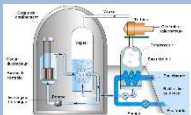
Transformation ouverte



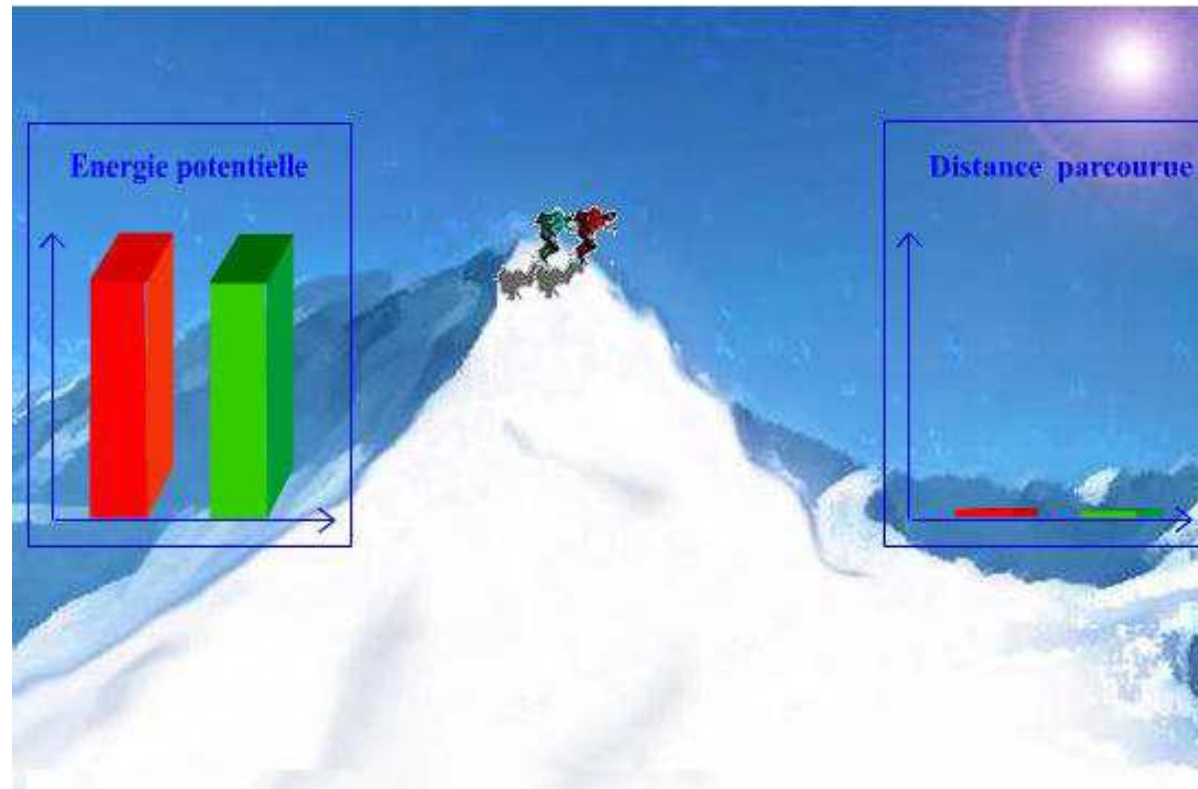
$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \text{cte}$$

Pour un système s **U est une fonction d'état** :

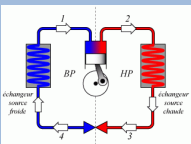
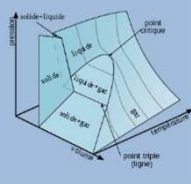
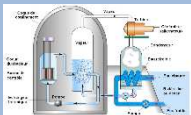
La quantité d'énergie totale échangée avec l'extérieur ne dépend pas du chemin suivi : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.



L'énergie interne est une fonction d'état



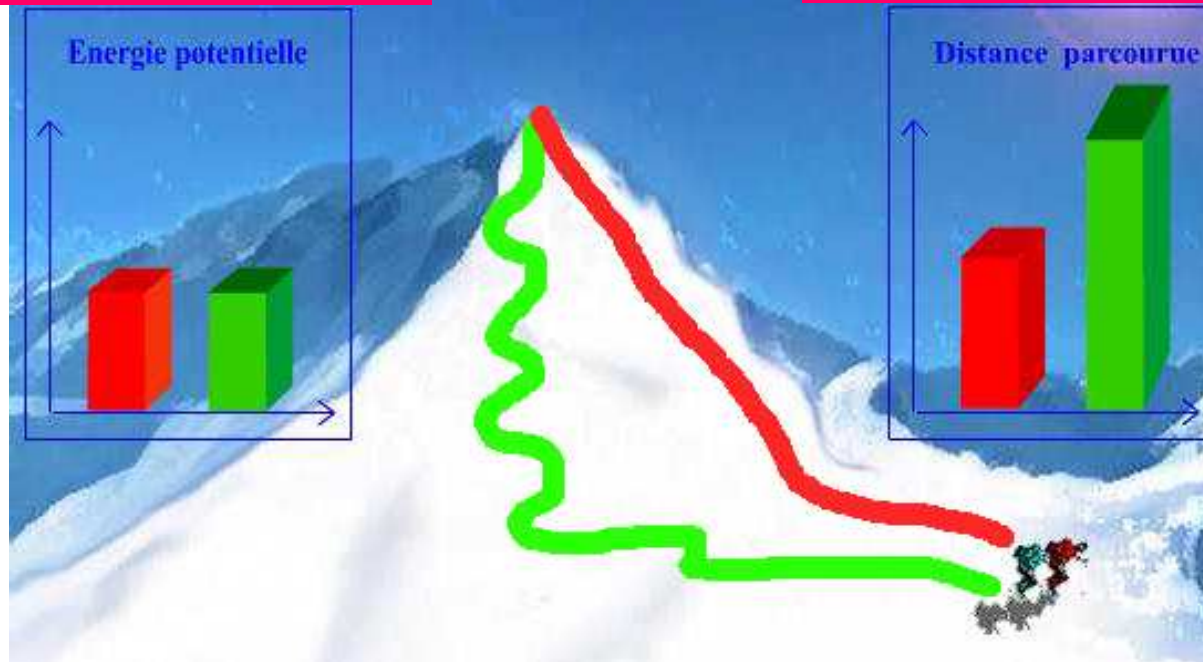
Etat 1 : état initial



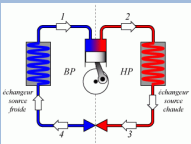
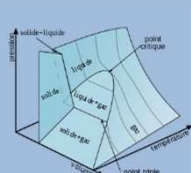
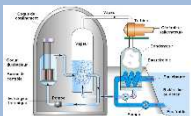
L'énergie interne est une fonction d'état

Fonction d'état

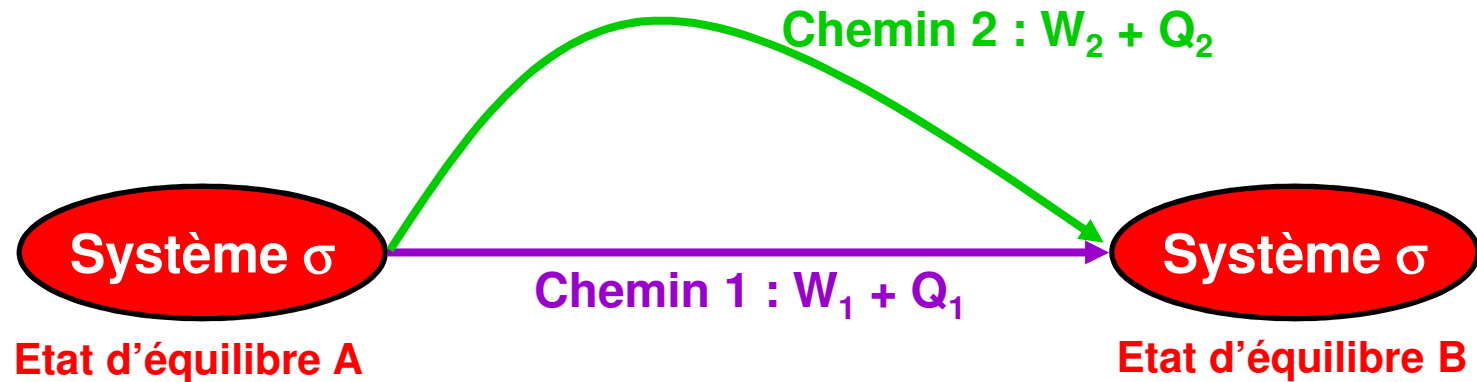
≠ Fonction d'état



Etat 2 : état final



Transformation ouverte



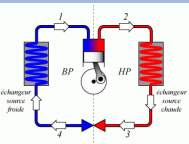
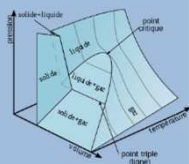
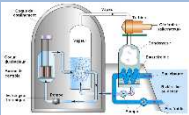
$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \text{cte}$$

Pour un système subissant une transformation ouverte :

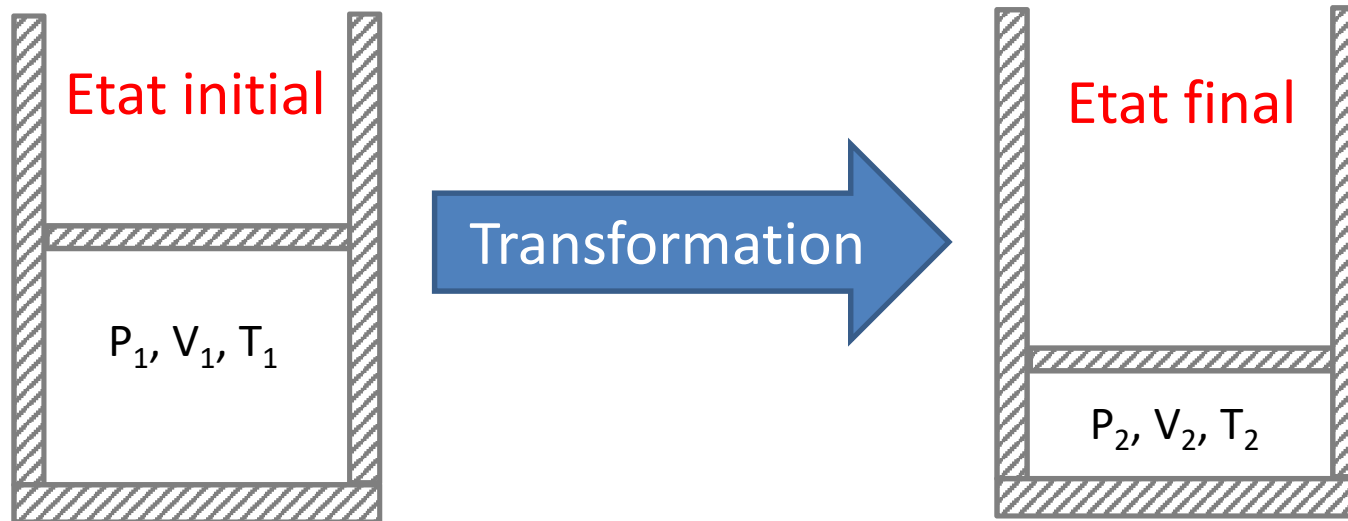
La quantité d'énergie totale échangée avec l'extérieur ne dépend pas du chemin suivi : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

U est une fonction d'état

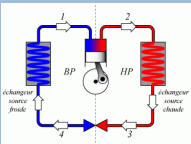
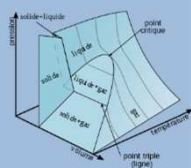
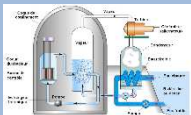
Qu'en est-il de W et Q ?



Calcul du travail des forces de pression au cours d'une transformation du système

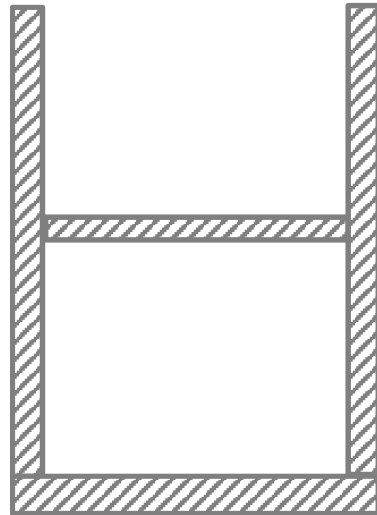


Transformation **ouverte**
car état d'équilibre final \neq état d'équilibre initial
mais **système fermé** !



Transformation d'un système

❖ 2 cas extrêmes pour cet exemple :

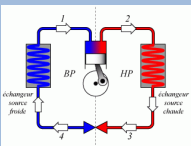
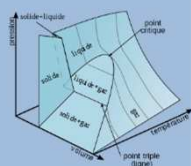
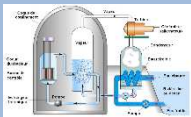


Cas 1 : transformation **très lente** et progressive :
 Le système passe par des **états intermédiaires d'équilibre avec le milieu extérieur**.

Une modification infinitésimale des conditions permet au système qui a évolué sous l'influence de ce phénomène de retrouver son état immédiatement antérieur : la transformation est **renversible**.

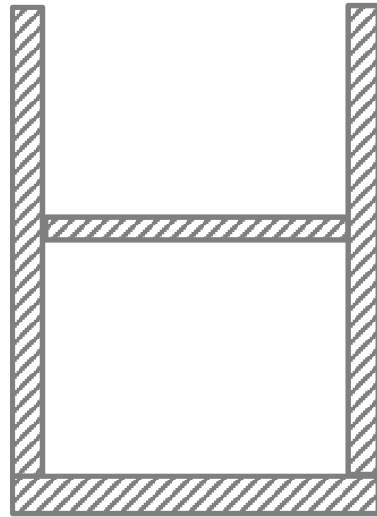
Supposons en outre qu'il en est de même du **milieu extérieur** : la transformation est alors **réversible**.

Dans la pratique, tous les phénomènes réels sont irréversibles. La réversibilité est un *cas limite* mathématique ou une **idéatisation**, qu'il reste très intéressant d'étudier et de modéliser.

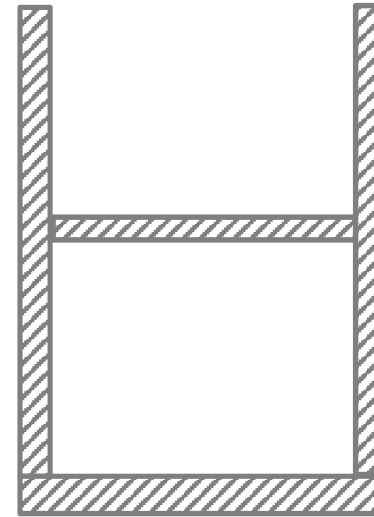


Transformation d'un système

❖ 2 cas extrêmes pour cet exemple :



Les états initial
(P_1, V_1, T_1) et final
(P_2, V_2, T_2) sont
identiques dans
les deux cas

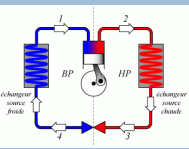
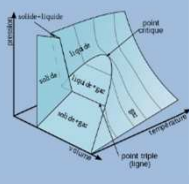
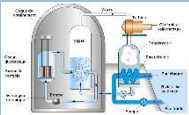


Transformation **réversible**

Cas 2 : transformation **brusque**, hors état d'équilibre :

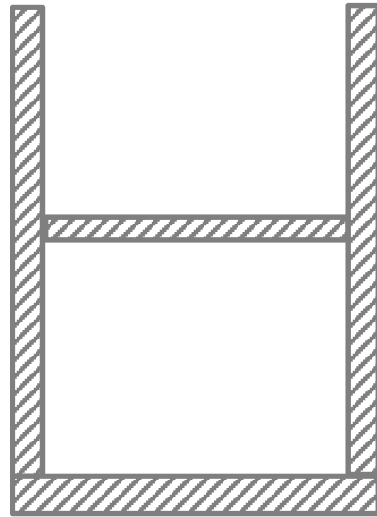
Une des variables finales du système est imposée brutalement par le milieu extérieur.

Impossible de « revenir en arrière », en passant par les mêmes états pour le système et le milieu extérieur

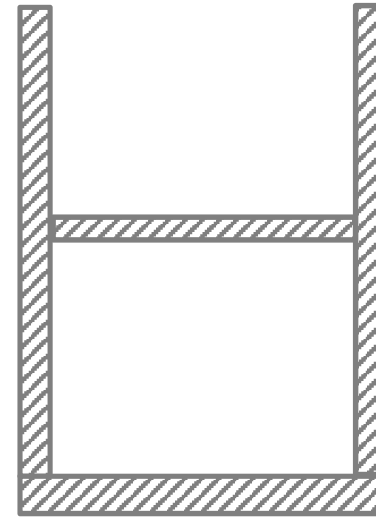


Transformation d'un système

❖ 2 cas extrêmes pour cet exemple :



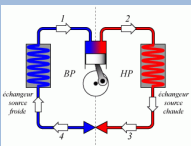
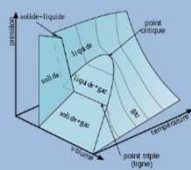
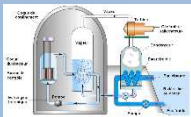
Les états initial
(P_1, V_1, T_1) et final
(P_2, V_2, T_2) sont
identiques dans
les deux cas



Transformation **réversible**

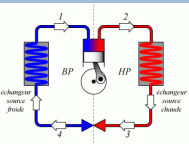
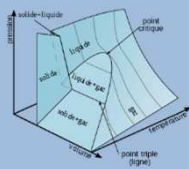
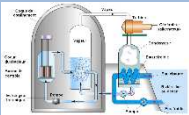
Transformation **brusque**

Dans les 2 cas, c'est une modélisation de la transformation.
Dans la réalité, on se situe en général entre ces 2 cas extrêmes.



Travail des forces de pression

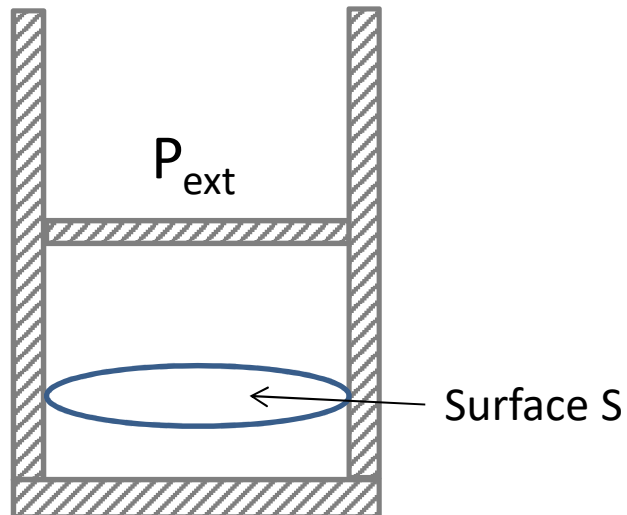
❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F} \cdot \overrightarrow{du}$
 ↑
 déplacement élémentaire du point d'application

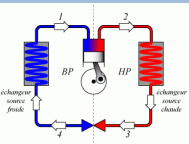
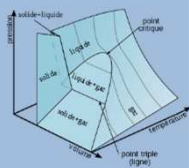
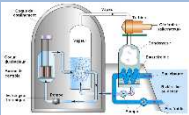


Travail des forces de pression

❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F} \cdot \vec{du}$

déplacement élémentaire du point d'application

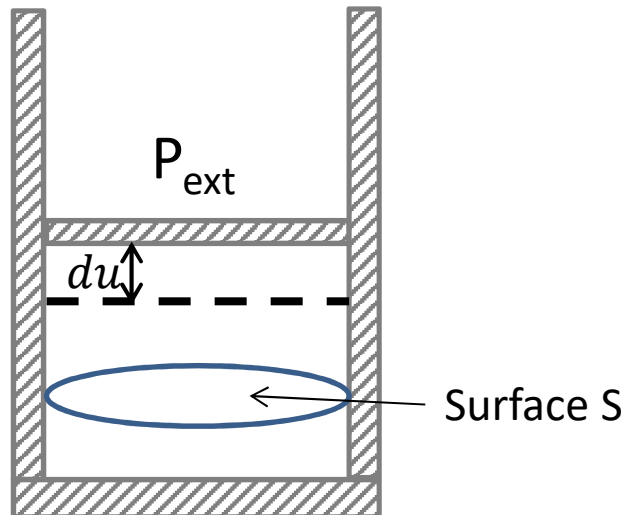


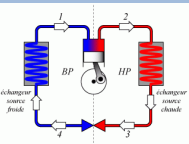
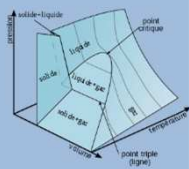
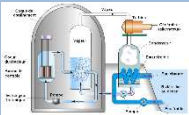


Travail des forces de pression

❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F} \cdot \overrightarrow{du}$

déplacement élémentaire du point d'application

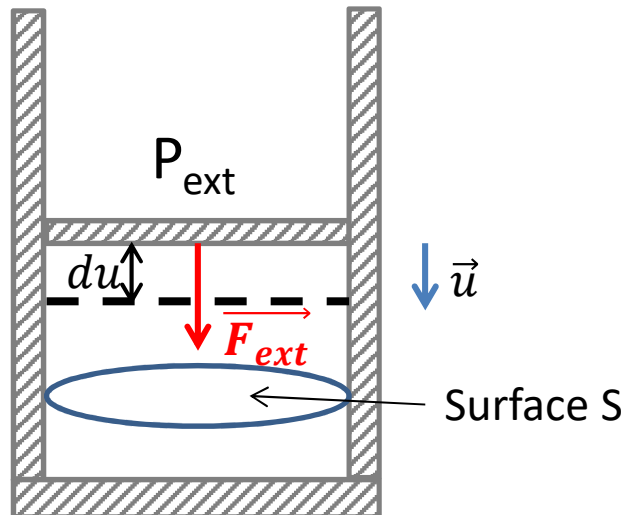




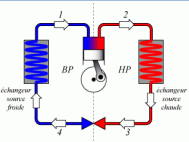
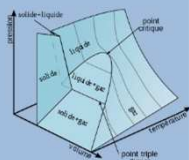
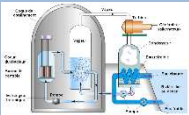
Travail des forces de pression

❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F} \cdot \overrightarrow{du}$

déplacement élémentaire du point d'application

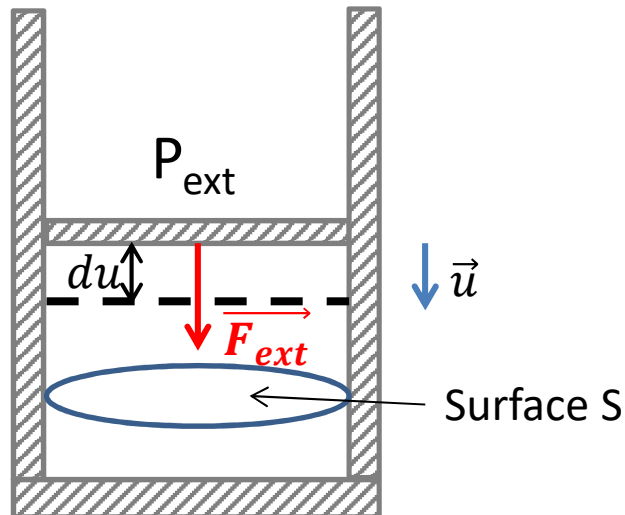


$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$



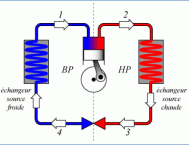
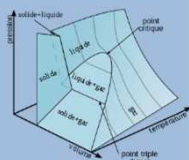
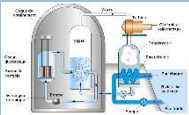
Travail des forces de pression

❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du}$



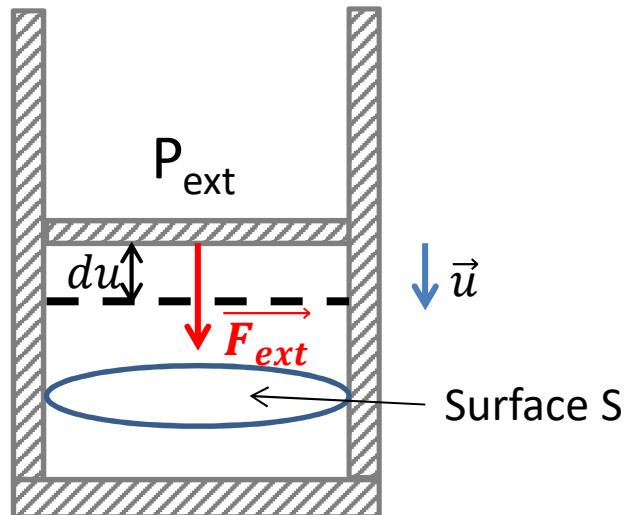
$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

$$W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du} = \int F_{ext} \times du = \int P_{ext} \times S \times du$$



Travail des forces de pression

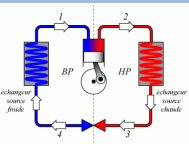
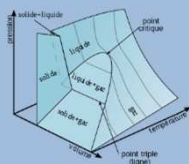
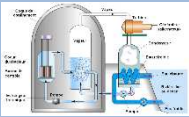
❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du}$



$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

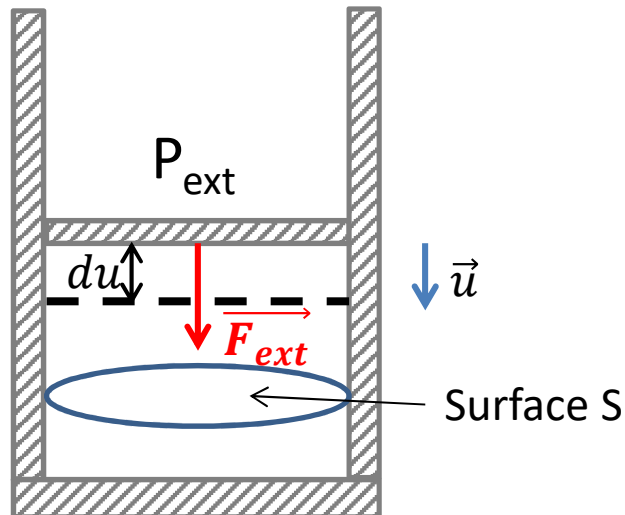
$$W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du} = \int F_{ext} \times du = \int P_{ext} \times S \times du = \int P_{ext} \times |dV|$$

$$W > 0$$



Travail des forces de pression

❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du}$

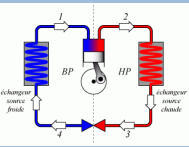
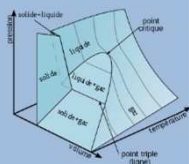
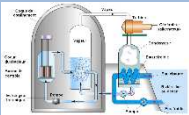


$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

$$W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du} = \int F_{ext} \times du = \int P_{ext} \times S \times du = \int P_{ext} \times |dV|$$

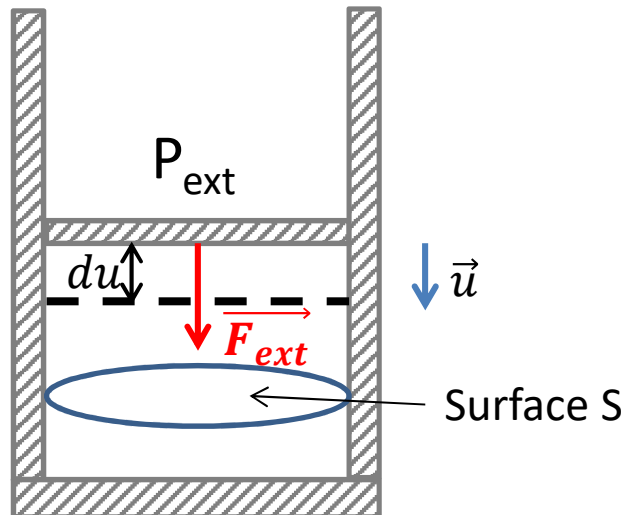
Or : $dV < 0$ donc $|dV| = -dV$

$$W > 0$$



Travail des forces de pression

❖ Calcul du travail : $W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du}$



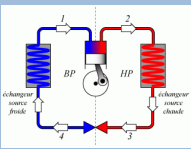
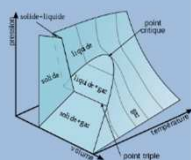
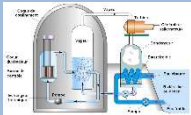
$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

$$W = \int \vec{F}_{ext} \cdot \overrightarrow{du} = \int F_{ext} \times du = \int P_{ext} \times S \times du = \int P_{ext} \times |dV|$$

Or : $dV < 0$ donc $|dV| = -dV$

$$W > 0$$

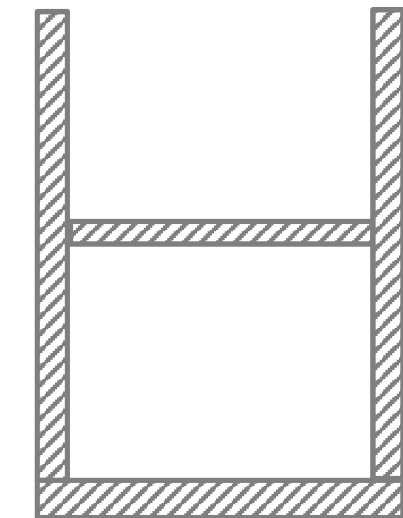
$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$



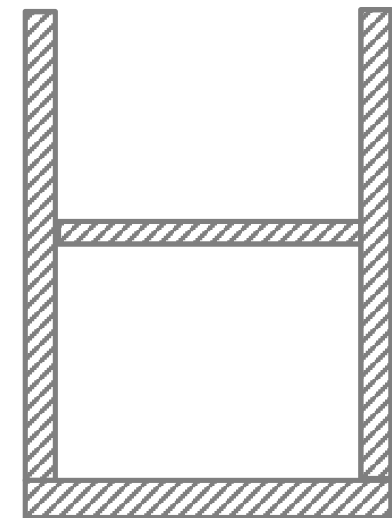
Travail des forces de pression



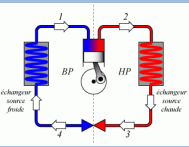
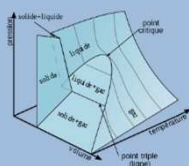
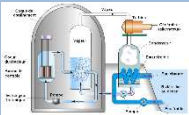
$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$



Transformation
réversible
 $P_{ext} = P_{\sigma}$
à tout instant



Transformation
brusque
 $P_{ext} = cte = P_2$
à tout instant



Travail des forces de pression



$$T_1 = T_2$$

Transformation

réversible

$$P_{ext} = P_{\sigma}$$

à tout instant

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$

Transformation

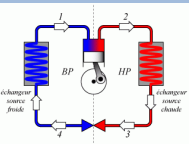
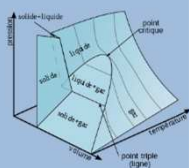
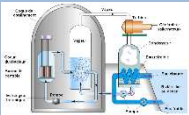
brusque

$$P_{ext} = cte = P_2$$

à tout instant

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

↑
C'est un exemple !



Travail des forces de pression



$$T_1 = T_2$$

Transformation

réversible

$P_{ext} = P_{\sigma}$
à tout instant

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$

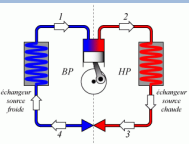
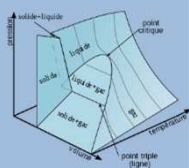
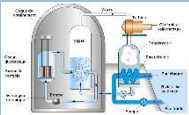
Transformation

brusque

$P_{ext} = cte = P_2$
à tout instant

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

forcément ISOtherme



Travail des forces de pression



$$T_1 = T_2$$

Transformation

réversible

$$P_{ext} = P_{\sigma}$$

à tout instant

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$

Transformation

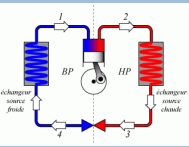
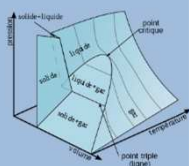
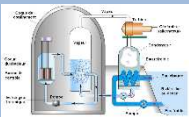
brusque

$$P_{ext} = cte = P_2$$

à tout instant

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

$$P_{\sigma} = nRT/V$$



Travail des forces de pression



$$T_1 = T_2$$

Transformation

réversible

$P_{ext} = P_{\sigma}$
à tout instant

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$

Transformation

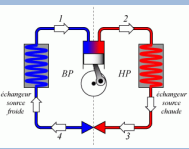
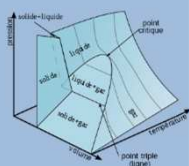
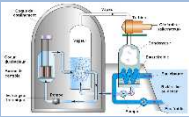
brusque

$P_{ext} = cte = P_2$
à tout instant

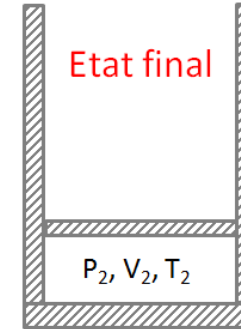
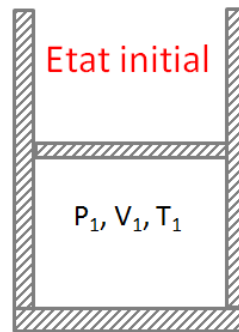
Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

$$P_{\sigma} = nRT/V$$

$$W_{rév} = \int_1^2 -nRT \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$



Travail des forces de pression



$$T_1 = T_2$$

Transformation

réversible

$P_{ext} = P_{\sigma}$
à tout instant

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$

Transformation

brusque

$P_{ext} = cte = P_2$
à tout instant

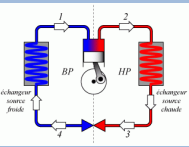
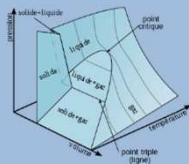
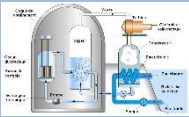
Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

$$P_{\sigma} = nRT/V$$

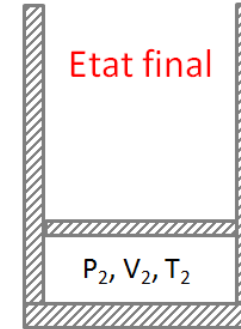
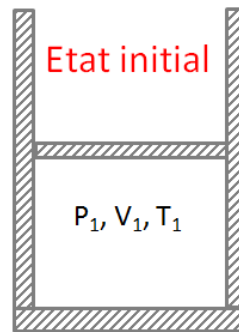
$$W_{rév} = \int_1^2 -nRT \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{brusque} = \int_1^2 -P_2 dV = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$

A.N. : $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 10 \text{ L}$, $T_1 = T_2 = 300 \text{ K}$, $P_2 = 2 \text{ atm}$, $V_2 = 5 \text{ L}$, $n = 0,4 \text{ mol}$



Travail des forces de pression



$$T_1 = T_2$$

Transformation

réversible

$P_{ext} = P_{\sigma}$
à tout instant

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV$$

Transformation

brusque

$P_{ext} = cte = P_2$
à tout instant

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

$$P_{\sigma} = nRT/V$$

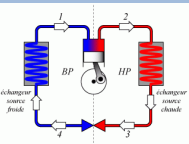
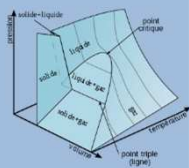
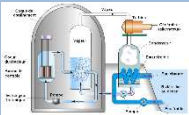
$$W_{rév} = \int_1^2 -nRT \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{brusque} = \int_1^2 -P_2 dV = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$

A.N. : $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 10 \text{ L}$, $T_1 = T_2 = 300 \text{ K}$, $P_2 = 2 \text{ atm}$, $V_2 = 5 \text{ L}$, $n = 0,4 \text{ mol}$

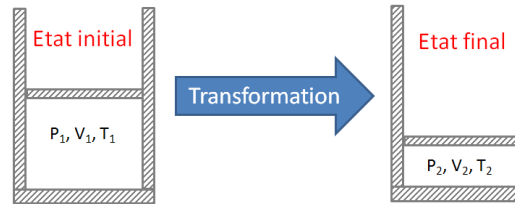
➡ $W_{rév} = 692 \text{ J}$

➡ $W_{brusque} = 1013 \text{ J}$



Travail des forces de pression

Transformation
réversible

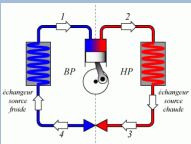
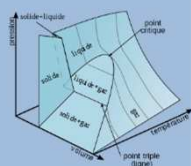
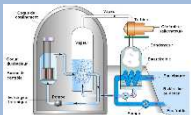


Transformation
brusque

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1=T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$



Travail des forces de pression

Transformation
réversible

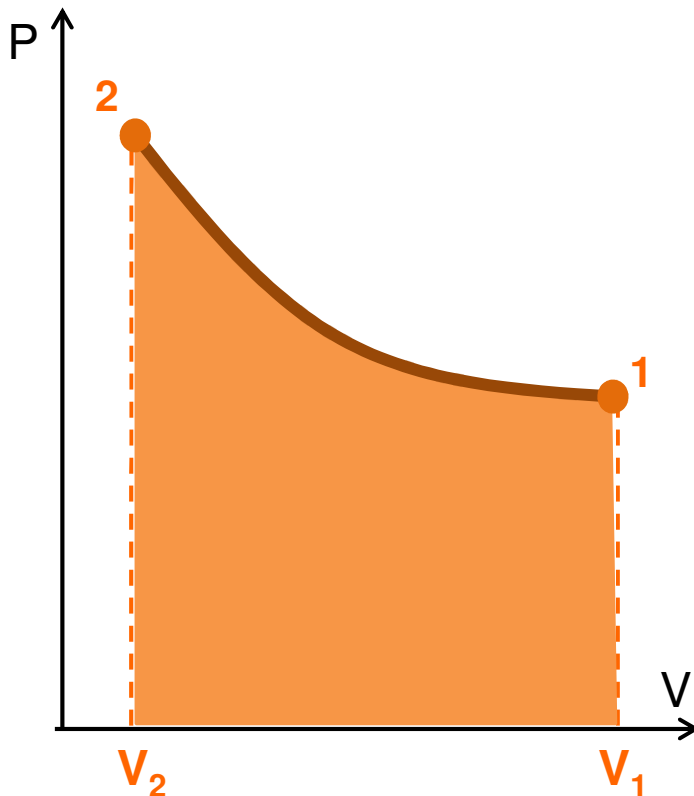


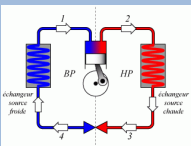
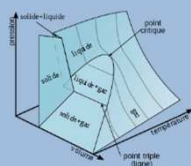
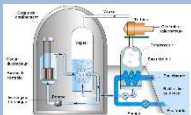
Transformation
brusque

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1=T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

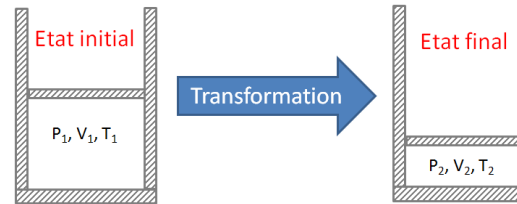
$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$





Travail des forces de pression

Transformation
réversible

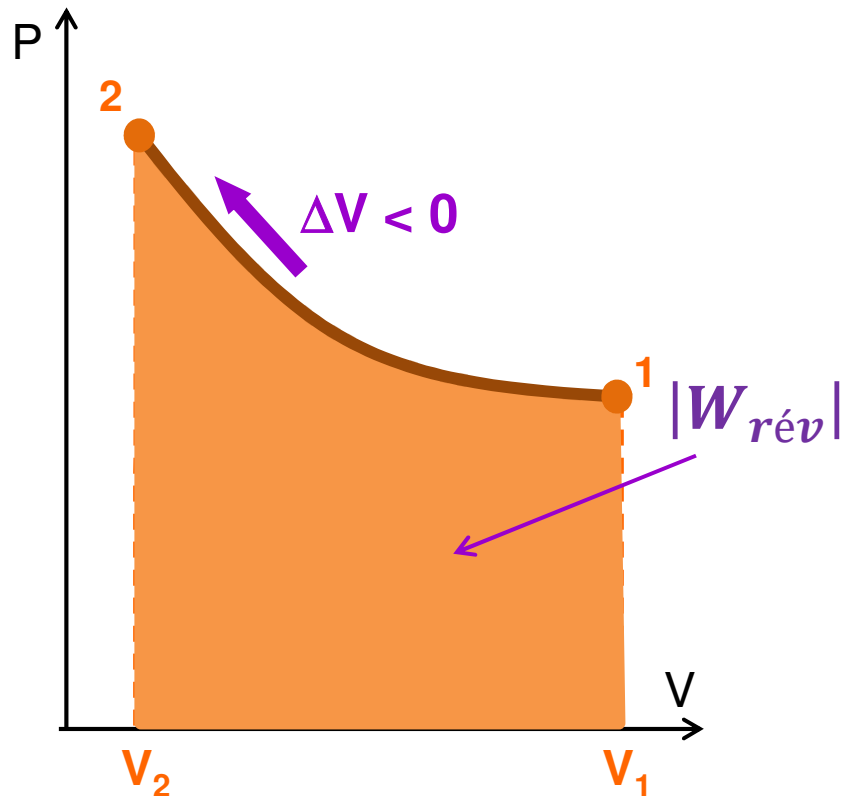


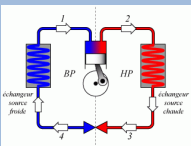
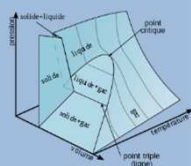
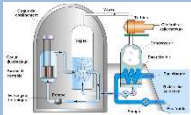
Transformation
brusque

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1=T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

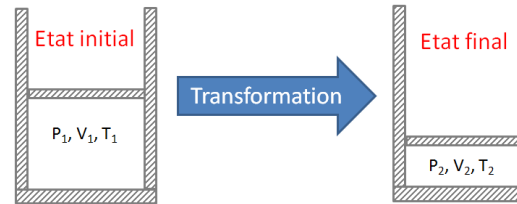
$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$





Travail des forces de pression

Transformation
réversible

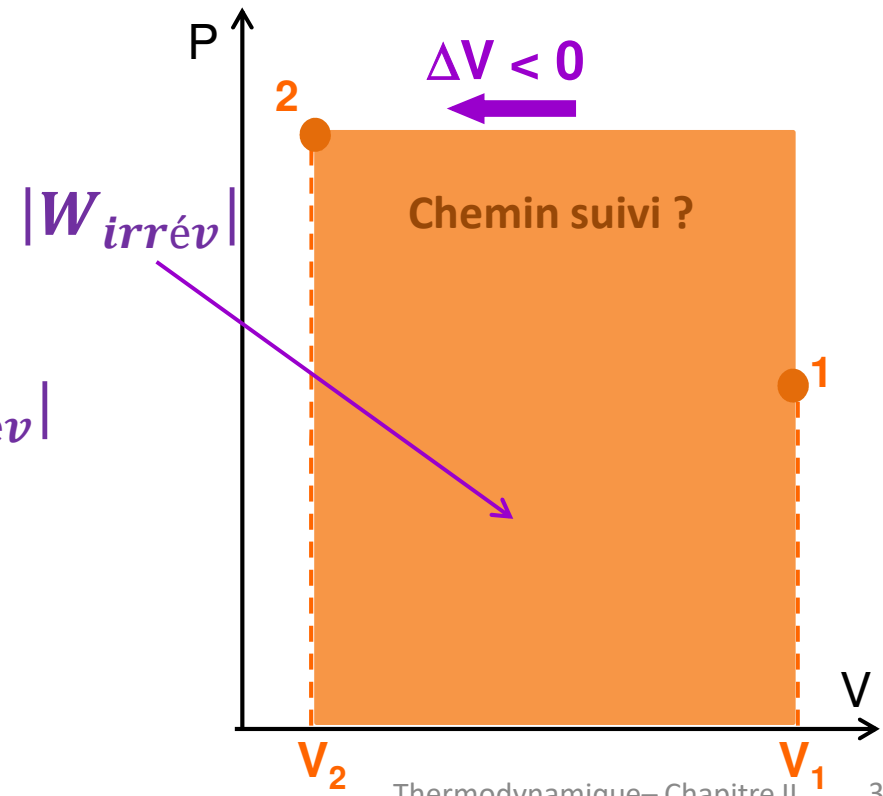
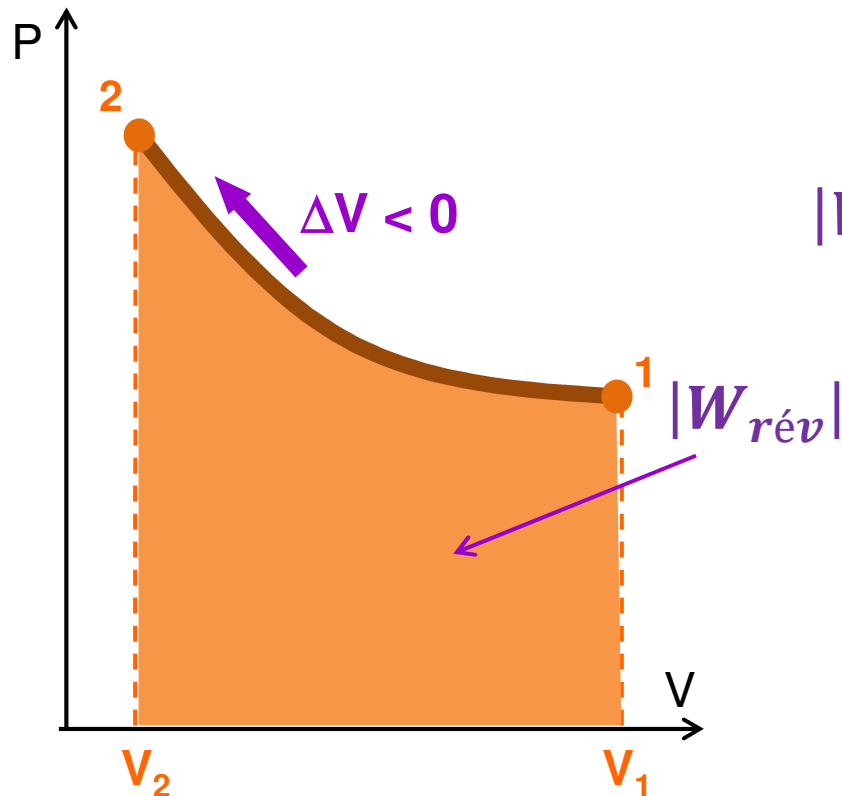


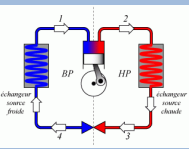
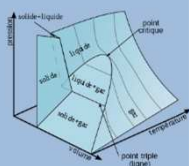
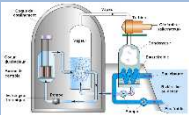
Transformation
brusque

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$





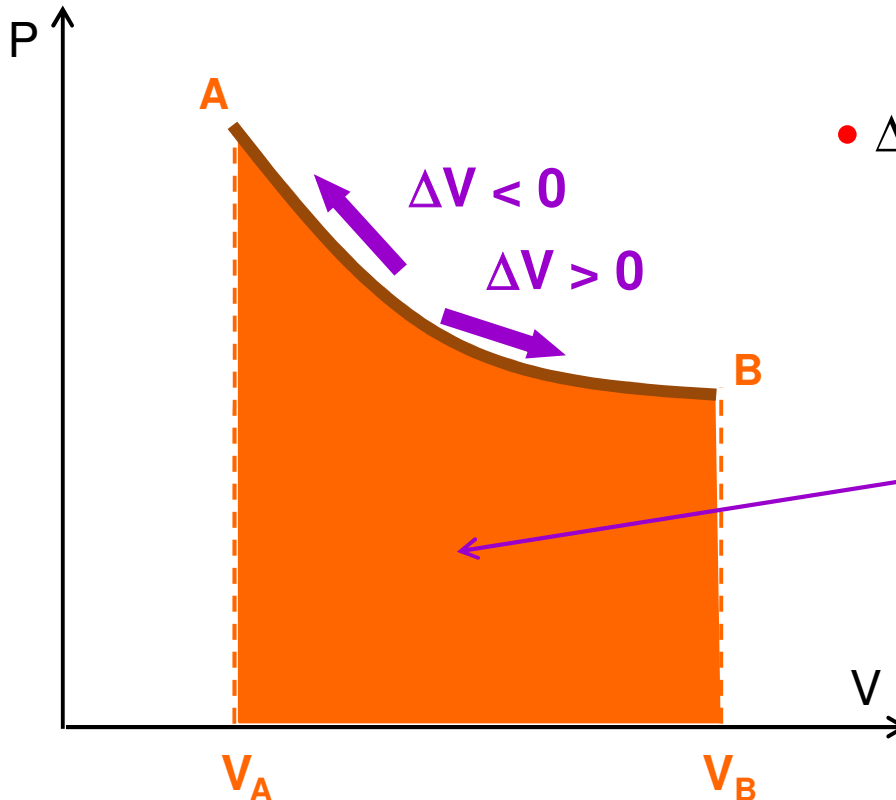
Travail des forces de pression

❖ De façon générale :

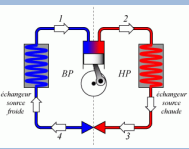
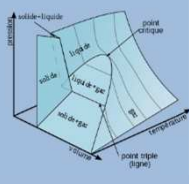
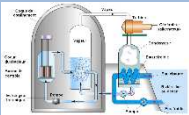
$$W = \int_A^B -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

• $\Delta V > 0 \rightarrow W < 0$: travail cédé par le système

• $\Delta V < 0 \rightarrow W > 0$: travail reçu par le système



**Aire sous la courbe
= valeur absolue du
travail échangé**

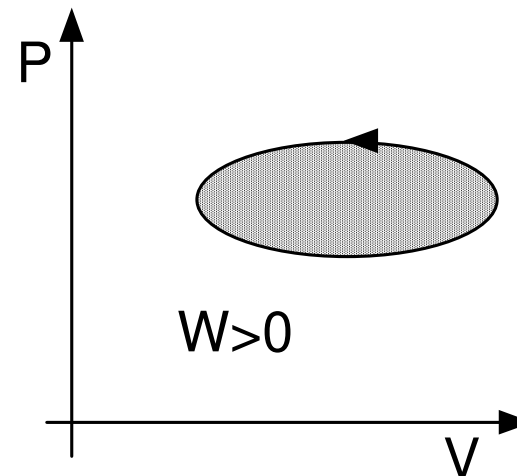
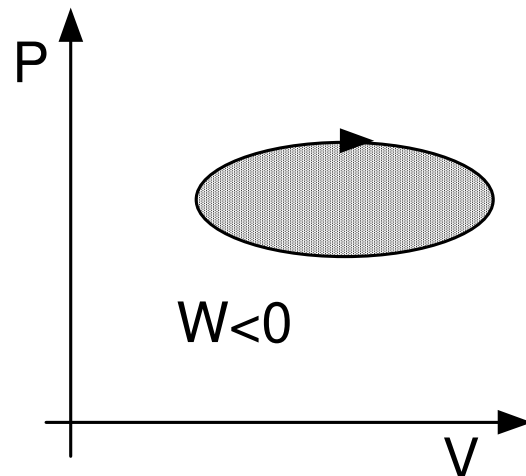


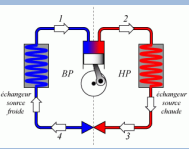
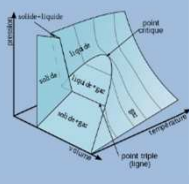
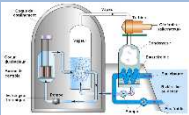
Travail des forces de pression

Cas d'une **transformation fermée** (état initial = état final : **cycle**) :

$$W = \int_A^B - P_{\text{ext}} \cdot dV$$

- Sens des aiguilles d'une montre ➡ $W < 0$: cédé par le système
- Sens trigonométrique ➡ $W > 0$: reçu par le système





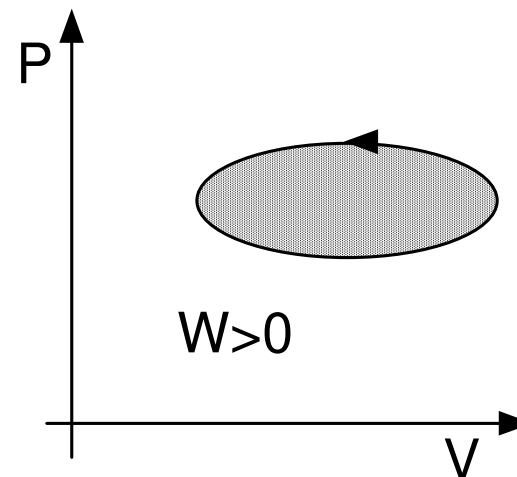
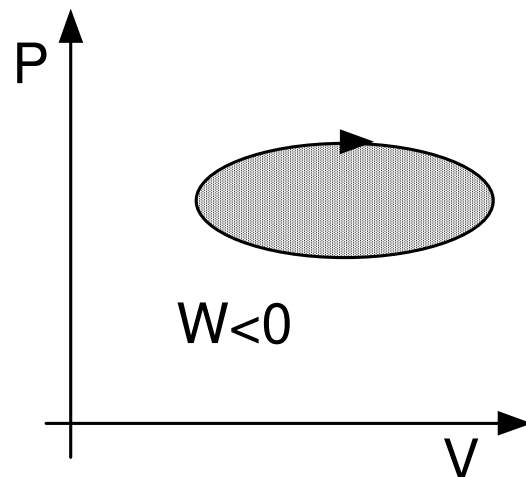
Rappel

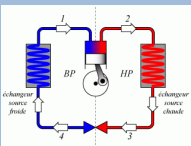
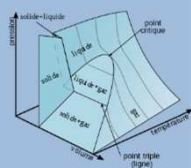
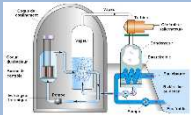
Travail des forces de pression

$$W = \int_A^B -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Cas d'une **transformation fermée** (état initial = état final : **cycle**) :

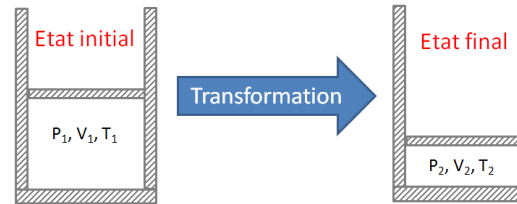
- Sens des aiguilles d'une montre ➡ $W < 0$: cédé par le système
- Sens trigonométrique ➡ $W > 0$: reçu par le système





Travail des forces de pression

Transformation
réversible



Transformation
brusque

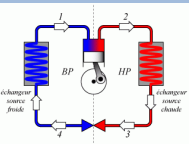
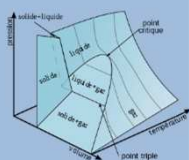
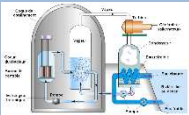
Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1=T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$Q_{\text{rév}} = ?$$

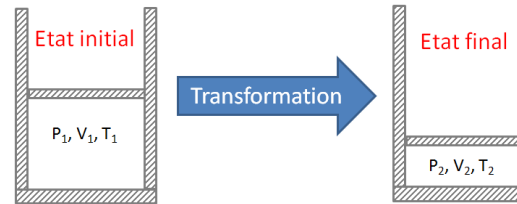
$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$

$$Q_{\text{brusque}} = ?$$



Travail des forces de pression

Transformation
réversible



Transformation
brusque

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1=T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$

$$Q_{\text{rév}} = ?$$

$$Q_{\text{brusque}} = ?$$

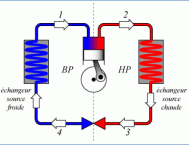
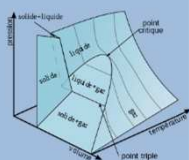
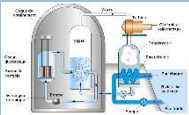
U est une fonction d'état

Donc d'après le 1^{er} principe :

$$Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} = Q_{\text{brusque}} + W_{\text{brusque}} = \Delta U$$

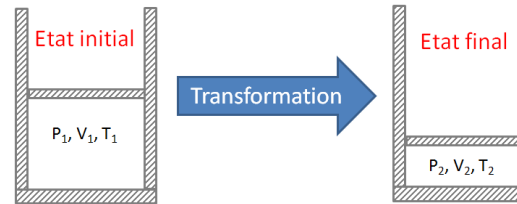
Q et W sont des grandeurs de parcours

qui dépendent du chemin suivi



Travail des forces de pression

Transformation
réversible



Transformation
brusque

Cas du gaz parfait et d'une transformation monotherme ($T_1 = T_2$)

$$W_{\text{rév}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{\text{brusque}} = -P_2 \times (V_2 - V_1)$$

$$Q_{\text{rév}} = ?$$

$$Q_{\text{brusque}} = ?$$

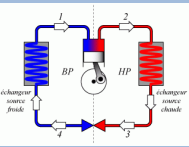
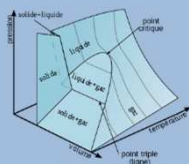
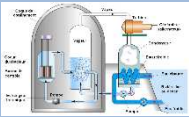
U est une fonction d'état

Donc d'après le 1^{er} principe :

$$Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} = Q_{\text{brusque}} + W_{\text{brusque}} = \Delta U$$

Q et W Comment calculer Q ? **parcours**


qui dépendent du chemin suivi



Dépendance de l'énergie interne à la température

Cas particulier des gaz parfaits :

$$E_{\text{potentielle microscopique}} = 0$$


 $U = E_{\text{cinétique microscopique}}$
 qui ne dépend que de la variable d'état T

Théorie cinétique des gaz (hors programme) :

$$U = A \times T \quad \longrightarrow \quad \Delta U = A \times \Delta T \quad (A = \text{cte})$$

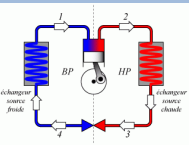
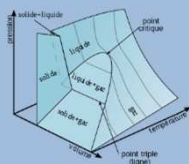
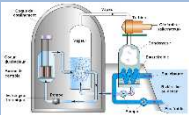
Cas des phases condensées :

$$E_{\text{potentielle microscopique}} = \text{cte}$$

$$E_{\text{cinétique microscopique}} \text{ ne dépend que de la variable d'état } T$$

Approximation :

$$U \approx B \times T + C \quad \longrightarrow \quad \Delta U \approx B \times \Delta T \quad (B = \text{cte})$$



Cas d'une transformation isochore

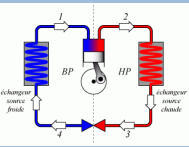
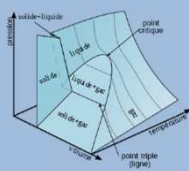
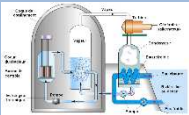
$$V_1 = V_2$$

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV = 0$$

$$Q = Q_V = \Delta U$$

Rappel : Capacité thermique (ou capacité calorifique) = grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

C'est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin.



Cas d'une transformation isochore

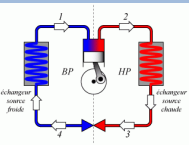
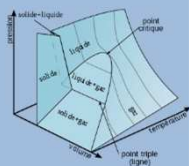
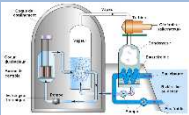
$$V_1 = V_2$$

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV = 0$$

$$Q = Q_V = \Delta U$$

- ❖ **Pour les gaz** (compressibles) : la capacité thermique dépend de la façon dont la variation de température est réalisée
 - Il existe une infinité de façons de faire varier sa température d'un degré, en combinant chaleur et travail
 - Parmi celles-ci, on retient deux valeurs particulières :
 - C_p : capacité thermique à pression constante
 - C_v : capacité thermique à volume constant

$$Q_V = C_V \times \Delta T = \Delta U$$



Cas d'une transformation isochore

$$V_1 = V_2$$

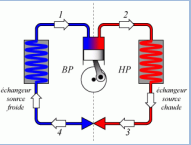
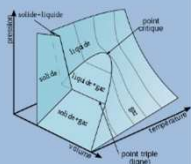
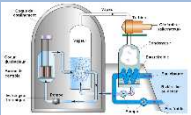
$$Q_V = C_V \times \Delta T = \Delta U$$

Cas particulier des gaz parfaits : U ne dépend que de T

D'où la généralisation :

∀ transformation d'un GP

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



Cas d'une transformation isochore

$$V_1 = V_2$$

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV = 0$$

$$Q = Q_V = \Delta U$$

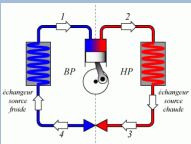
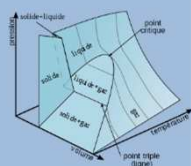
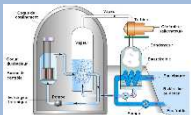
Cas des phases condensées :

- ❖ **Pour les solides et les liquides** (considérés comme incompressibles) : la capacité thermique ne dépend pas de la façon dont la variation de température est réalisée : on définit une valeur de capacité thermique.

$$Q_V = C \times \Delta T = \Delta U$$

$$\Delta U \approx C \times \Delta T$$

∀ transformation



Dépendance de l'énergie interne à la température

Cas particulier des gaz parfaits :

$$E_{\text{potentielle microscopique}} = 0$$

→ $U = E_{\text{cinétique microscopique}}$
 qui ne dépend que de la variable d'état T

Pour tout type de
transformation

Théorie cinétique des gaz (hors programme) :

$$U = A \times T \quad \longrightarrow \quad \Delta U = A \times \Delta T \quad (A = \text{cte})$$

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

Cas des phases condensées :

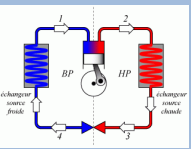
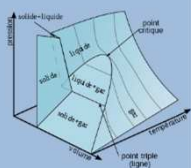
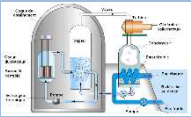
$$E_{\text{potentielle microscopique}} = \text{cte}$$

$$E_{\text{cinétique microscopique}} \text{ ne dépend que de la variable d'état } T$$

Approximation :

$$U \approx B \times T + C \quad \longrightarrow \quad \Delta U \approx B \times \Delta T \quad (B = \text{cte})$$

$$\Delta U \approx C \times \Delta T$$



Cas d'une transformation monobare

$P_1 = P_2 = P_{ext}$ et $P_{ext} = \text{cte}$ mais P_{syst} peut varier

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV = -P_{ext} \times (V_2 - V_1)$$

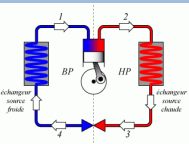
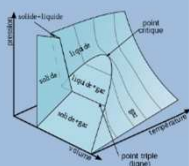
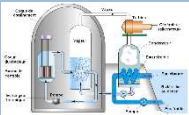
$$Q = Q_P = \Delta U + P_{ext} \times (V_2 - V_1) \quad \text{Bof...}$$

Introduction de la fonction **enthalpie** : $H = U + P \cdot V$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V) = \Delta U + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 \\ &= \Delta U + P_{ext}(V_f - V_i) \end{aligned}$$

$$Q = Q_P = \Delta H$$



Cas d'une transformation monobare

$P_1 = P_2 = P_{ext}$ et $P_{ext} = \text{cte}$ mais P_{syst} peut varier

$$W = \int_1^2 -P_{ext} \times dV = -P_{ext} \times (V_2 - V_1)$$

$$Q = Q_P = \Delta U + P_{ext} \times (V_2 - V_1) \quad \text{Bof...}$$

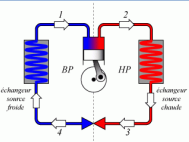
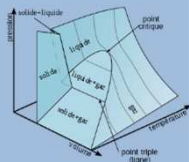
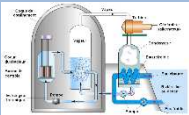
Introduction de la fonction **enthalpie** : $H = U + P \cdot V$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(P \cdot V) = \Delta U + P_2 V_2 - P_1 V_1 \\ &= \Delta U + P_{ext}(V_f - V_i) \end{aligned}$$

$$Q = Q_P = \Delta H$$

H est une fonction d'état

$$H = U + P \cdot V$$



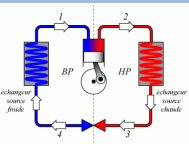
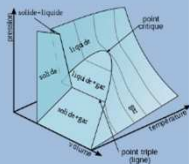
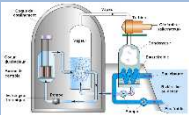
Cas d'une transformation monobare

$P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$ et $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ mais P_{syst} peut varier

$$Q = Q_P = \Delta H$$

- ❖ **Pour les gaz** (compressibles) : la capacité thermique dépend de la façon dont la variation de température est réalisée
 - Il existe une infinité de façons de faire varier sa température d'un degré, en combinant chaleur et travail
 - Parmi celles-ci, on retient deux valeurs particulières :
 - C_p : capacité thermique à pression constante
 - C_v : capacité thermique à volume constant

$$Q_P = C_P \times \Delta T = \Delta H$$



Cas d'une transformation monobare

$P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$ et $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ mais P_{syst} peut varier

$$Q_P = C_P \times \Delta T = \Delta H$$

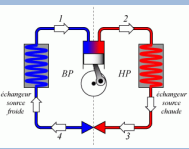
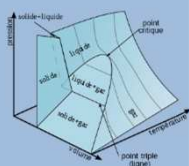
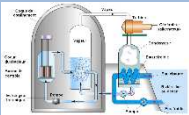
Cas particulier des gaz parfaits :

$H = U + P \cdot V = U + nRT$: ne dépend que de T

D'où la généralisation :

∀ transformation d'un GP

$$\Delta H = C_P \times \Delta T$$



Dépendance de l'énergie interne et de l'enthalpie à la température

Cas particulier des gaz parfaits :

$$E_{\text{potentielle microscopique}} = 0$$

→ $U = E_{\text{cinétique microscopique}}$
qui ne dépend que de la variable d'état T

Pour tout type de
transformation

Théorie cinétique des gaz (hors programme) :

$$U = A \times T$$



$$\Delta U = A \times \Delta T \quad (A = \text{cte})$$

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

$$\Delta H = C_P \times \Delta T$$

Cas des phases condensées :

$$E_{\text{potentielle microscopique}} = \text{cste}$$

$E_{\text{cinétique microscopique}}$ ne dépend que de la variable d'état T

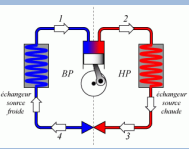
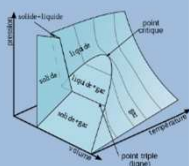
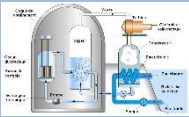
Approximation :

$$U \approx B \times T + C$$



$$\Delta U \approx B \times \Delta T \quad (B = \text{cte})$$

$$\Delta U \approx C \times \Delta T$$



Relation entre C_p et C_v – Relation de Mayer pour un gaz parfait

$$H = U + P \cdot V$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V) = \Delta U + \Delta(nRT)$$

$$\Delta H = C_p \times \Delta T$$

$$\Delta U = C_v \times \Delta T$$

+

Système fermé : $n = \text{cte}$



$$C_p \times \Delta T = C_v \times \Delta T + nR \times \Delta T$$

$$C_p = C_v + nR$$

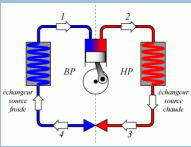
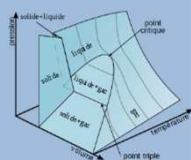
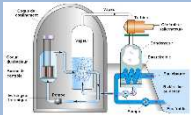
$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$$

$$\bar{C}_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\bar{C}_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

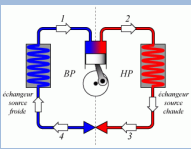
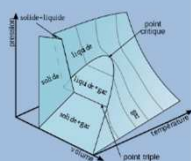
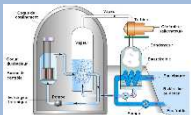
Attention : capacité
thermiques **molaires**



Bilan – transformations particulières

Vocabulaire et définitions à connaître :

- ❖ **Isochore** : volume du système constant tout au long de la transformation $V = cte = V_{finale} = V_{initiale}$
- ❖ **Isobare** : pression du système constante et uniforme tout au long de la transformation $P = cte = P_{finale} = P_{initiale} = P_{ext}$
- ❖ **Monobare** : $P_{finale} = P_{initiale} = P_{ext}$ et $P_{ext} = cte$ mais la pression du système peut varier au cours de la transformation avant de revenir à sa valeur initiale
 → Une transformation monobare réversible est isobare.
- ❖ **Isotherme** : température du système constante et uniforme tout au long de la transformation $T = cte = T_{finale} = T_{initiale} = T_{ext}$
- ❖ **Monotherme** : $T_{finale} = T_{initiale} = T_{ext}$ et $T_{ext} = cte$ mais la température du système peut varier au cours de la transformation avant de revenir à sa valeur initiale
 → Une transformation monotherme réversible est isotherme.



Bilan – transformations particulières

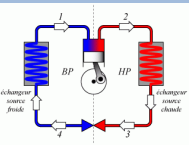
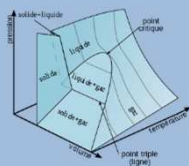
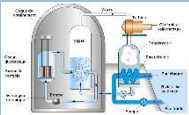
<i>Transformation</i>	<i>Caractéristique</i>	<i>Conséquence</i>
Fermée	Etat initial = Etat final	$\Delta U = \Delta H = 0$
Isochore	$V_{initial} = V_{final} \rightarrow W = 0$	$\Delta U = Q = Q_V$
Monobare	$P_{initiale} = P_{finale} = P_{extérieure}$	$\Delta H = Q = Q_p$
Monotherme	$T_{initiale} = T_{finale} = T_{extérieure}$	GP : $\Delta U = \Delta H = 0$ Liq ou sol : $\Delta U \approx 0$

Rappel :

Système isolé : $Q = W = \Delta U = 0$

Système thermiquement isolé : $Q = 0$

Transformation adiabatique



Bilan – transformations particulières

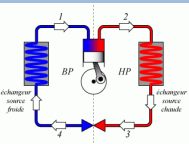
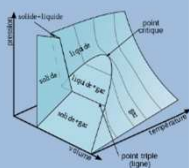
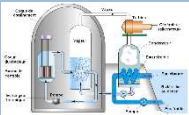
Pour un GP : Rappel

$$\Delta U = C_V \times \Delta T = n\bar{C}_v(T_f - T_i)$$

Or : $T_f = \frac{P_f V_f}{nR}$ et $T_i = \frac{P_i V_i}{nR}$ donc :

$$\Delta U = n\bar{C}_v(T_f - T_i) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_f V_f - P_i V_i)$$

*Pour toute transformation d'un GP
 (réversible, renversible, brusque...)*



Bilan – transformations particulières

Transformation adiabatique : $Q = 0$ donc $W = \Delta U$

En conséquence, lors d'une transformation adiabatique,

W ne dépend pas du chemin suivi puisqu'il vaut alors ΔU qui est une fonction d'état!!

Dans ce cas seulement, on peut également calculer le travail pour une transformation **adiabatique d'un GP**

$$\Delta U = n\bar{C}_v(T_f - T_i) = \frac{1}{\gamma - 1}(P_f V_f - P_i V_i) = W_{\text{adiab, GP}}$$