

## ☆ Anki

q: Premier principe de la thermodynamique

a: À tout système thermodynamique, on associe une fonction d'état appelée énergie interne, notée  $U$  et vérifiant:

1.  $U$  est une *grandeur extensive*
2. La variation d'énergie totale dans un système est la somme des échanges énergétiques:

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

*Éléments de preuve:*

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

$$\Leftrightarrow (U + E_m)(B) - (U + E_m)(A) = Q + W$$

$$\Leftrightarrow U(B) + E_{m(B)} - (U(A) + E_{m(A)}) = Q + W$$

Il existe aussi une version différentielle qui observe les changements infinitésimaux d'énergie:

$$d(U + E_m) = \delta Q + \delta W$$

ce principe traduit la **conservation de l'énergie**. À condition d'être un système fermé (de ne rien échanger avec l'extérieur), l'énergie totale reste constante.

*Remarque:*

Ce principe est fondamental: on ne peut pas avoir de travail ou de changement de température sans qu'il y ait eu apport d'énergie

Comme en mécanique, la variation d'énergie totale "ne dépend pas du chemin suivi", mais les transferts d'énergie en eux-mêmes si.

*Reformulation:*

il existe une fonction d'état extensive  $U$  telle que l'énergie d'un système est  $E = U + E_m$



## Anki

q: L'énergie interne est-elle intensive ou extensive?

a: L'énergie interne est extensive. On peut donc découper un système en sous-systèmes, résoudre l'énergie interne pour chacun des sous-systèmes, puis faire la somme pour trouver l'énergie interne totale,



## Anki

q: Application du premier principe de la thermodynamique: Cas d'un système isolé

a: Un système est isolé s'il n'y a aucun transfert énergétique.

$$\begin{cases} Q = 0 \\ W = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta(E_m + Q) = 0$$

## ☆ Anki

q: Application du premier principe de la thermodynamique: Systèmes à énergie mécanique constante

a:

On aura alors:

$$\Delta U = W + Q$$

*Remarque:*

La majorité des systèmes rencontrés seront dans ce cas.

On différencie deux cas

**Cas  $W = 0$**

la majorité du temps, le seul travail présent sera celui des forces de pression, et toutes les transformations seront alors *isochores*. On aura alors:

$$\Delta U = Q$$

**Cas  $Q = 0$**

Toutes les transformations seront aediabatiques, donc:

$$\Delta U = W$$

## ☆ Anki

q: Expression générale de l'énergie interne

a: → L'énergie interne  $U$  est une fonction d'état

→ Elle peut donc s'exprimer à l'aide des deux variables intensives choisies: on choisira le volume  $V$  et la température  $T$

$$U(V, T)$$

en dérivant  $U$ :

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

*Éléments de méthode:*

On comprend la logique: la température est liée aux transferts thermiques, et on a exprimé le travail des forces de pression avec un  $dV$ .

Une variation de volume impliquera une variation d'énergie interne.

## ☆ Anki

q: Gaz parfait - 1ère loi de Joule

a: Dans un gaz parfait monoatomique, on avait posé l'énergie interne:

$$U = \left(\frac{3}{2}\right)nRT$$

L'énergie interne ne dépend alors que de la température.

*Éléments de méthode:*

On dit qu'un système vérifie la première loi de Joule si son énergie interne ne dépend **que** de la température.

---

Dans un gaz parfait non-monoatomique, on avait posé:

$$U = C_V T \text{ avec } C_V \geq \frac{3}{2}nR$$

Énergie microscopique :

- Liée uniquement à l'agitation des molécules
- donc uniquement à la température
- on néglige les interactions entre les particules

★ Anki

q: Définition: Capacité thermique à volume constant  $C_V$

a: Elle peut être définie pour n'importe quel système

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

et on a alors  $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + C_V dT$

**Cas d'un gaz parfait monoatomique**

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

On calcule la dérivée partielle de la température par-rapport au volume:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}nR \Rightarrow C_V = \frac{3}{2}nR$$

**Cas d'un gaz parfait non-monoatomique**

$$U = C_V T \Rightarrow C_V \geq \frac{3}{2}nR$$

Dans l'hypothèse d'un gaz parfait qui ne dépend que de la température?

$$dU = C_V dT \Rightarrow U(T) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$



## Anki

q: Énergie interne des phases condensées - Capacité thermique

a: Pour modéliser les phases condensées, on utilise le modèle des fluides incompressibles:

Comme fluide incompressible :  $V = c^{\text{te}} \Rightarrow dV = 0$

L'énergie interne est donc proportionnelle à la température:

$$U = CT$$



## ☆ Anki

q: Définition: Enthalpie

a: Définition de l'enthalpie  $H$  (en joules):

$$H = U + PV$$

L'enthalpie s'exprime uniquement avec des variables d'état. C'est donc une fonction d'état.

Ainsi, comme pour l'énergie interne:

- Les variations d'enthalpie ne dépendent pas du chemin suivi. (On utilise donc un  $\Delta$  et un d).
- $H$  est une grandeur **extensive** car somme de  $U$  et de  $PV$  (grandeurs extensives)

*Éléments de méthode:*

On se servira souvent de l'enthalpie lorsqu'on est à pression constante

Si le système est à pression constante, et à phase condensée (volume constant), et à l'équilibre, on a  $\Delta H = Q$

☆ Anki

q: Seconde loi de Joule

a: L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

*Éléments de méthode:*

Un gaz parfait vérifie la première loi de Joule, donc l'énergie interne ne dépend que de la température.

On a :  $PV = nRT = f(T)$  L'enthalpie ne dépend donc que de la température: c'est la **seconde loi de Joule**.



Anki

q: Définition: capacité thermique à pression constante

a:

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



## Anki

q: Définition: Capacités thermiques massiques et capacités thermiques molaires

a:

Capacité thermique massique:

$$c_V = \frac{C_V}{m} \text{ et } c_p = \frac{C_p}{m}$$

Capacité thermique molaire:

$$c_{V,m} = \frac{C_V}{n} \text{ et } c_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

*Remarque:*

Notation non standards, tjrs regarder l'énoncé

☆ Anki

q: Relation de Mayer

a:

$$C_P - C_V = nR$$

*Éléments de preuve:*

**À connaître**

On part de:

$$H = U + PV$$

Or, dans un gaz parfait,  $PV = nRT$ , donc:

$$H = U + nRT$$

$$H(T) = U(T) + nRT$$

$$dH = dU + nR dT$$

Par la première loi de Joule:

$$C_P dT = C_V dT + nR dT$$

$$dT(C_P - C_V - nR) = 0$$

Cette relation est valide peu importe la variation  $dT$  (qui est non nulle).

On en déduit

$$C_P - C_V = nR$$

*Éléments de méthode:*

On peut l'exprimer avec les capacités thermiques massiques:

$$c_p - c_v = \frac{nR}{m} = \frac{R}{M} \text{ avec } M \text{ la masse molaire du système.}$$

Ou molaires:

$$c_{p,m} - c_{v,m} = R$$

★ Anki

q: Coefficient  $\gamma$  - Expression des capacités thermiques

a: On définit  $\gamma$  le rapport entre les deux capacités thermiques:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_{p,m}}{c_{p,v}}$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \text{ ou } C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

*Éléments de preuve:*

Les capacités massiques, qu'elles soient à pression constante ou à volume constant, ne sont pas indépendantes (on peut en exprimer une en fonction de l'autre)

En utilisant la relation de Meyer:

$$C_p - C_v = nR$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = \gamma C_v$$

$$(\gamma - 1)C_v = nR$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \text{ ou } C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

*Éléments de méthode:*

On en déduit également:

$$C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$c_v = \frac{R}{M(\gamma - 1)}$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}$$

*Remarque:*

Vu qu'elles sont liées par les relations de Meyer,  $\gamma$  suffit à caractériser les capacités thermiques. Souvent, on nous donnera seulement la valeur de  $\gamma$  d'un gaz parfait.

☆ Anki

q: Lois de Laplace

a:

Les 3 lois de Laplace en résumé

$$PV^\gamma = c^{\text{te}}$$

$$P^{1-\gamma}T^\gamma = c^{\text{te}}$$

$$TV^{\gamma-1} = c^{\text{te}}$$

*Remarque:*

⚠ Ces relations nécessitent de nombreuses hypothèses:

- La transformation est adiabatique
- La transformation est quasistatique
- Le système étudié est un gaz parfait (on oublie les fluides incompressibles)



## Anki

q: Définition: calorimétrie

a: On appelle **calorimétrie** la mesure et le calcul de transferts thermiques en l'absence de travail extérieur.

C'est l'aspect expérimental lié à ce qui a été fait auparavant.



☆ Anki

q: Généralisation du théorème des moments à toute grandeur extensive

a: Si un système est composé de deux phases, respectivement de masse  $m_1$  et  $m_2$ , d'énergie interne  $U_1$  et  $U_2$  et d'enthalpie  $H_1$  et  $H_2$ . On a:

$$U = U_1 + U_2 \text{ et } H = H_1 + H_2$$

$$U = (m_1 + m_2)u = m_1 u_1 + m_2 u_2$$

En divisant par  $m_1 + m_2$ :

$$u = \underbrace{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}_{\text{titre massique}} u_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} u_2 = x_1 u_1 + x_2 u_2$$

Or, on a :

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$$

Donc:

$$u = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2$$

Ainsi:

$$x_1 = \frac{u - u_2}{u_1 - u_2}$$

On peut faire exactement la même chose sur  $H$ :

$$x_1 = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2}$$

où  $x_1, x_2$  sont des titres massiques

★ Anki

q: Définition: enthalpie de changement de phase

a: Le changement d'état s'opère toujours à température et pression constante

→ Pression constante: grandeur énergétique appropriée est l'enthalpie

On définit l'**enthalpie de changement de phase** comme étant l'énergie nécessaire pour effectuer le changement de phase de 1kg du corps étudié.

Comme  $H$  dépend de la température et de la pression

$$dH = C_p dT$$

$$dH = h_{1 \rightarrow 2} dm$$

*Remarque:*

Bien évidemment,  $H_{1 \rightarrow 2}$  est relié au  $H_1$  et au  $H_2$  utilise dans le théorème des moments.

