

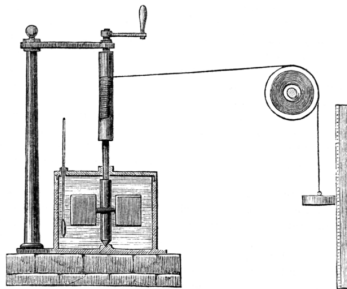
Premier principe de la thermodynamique

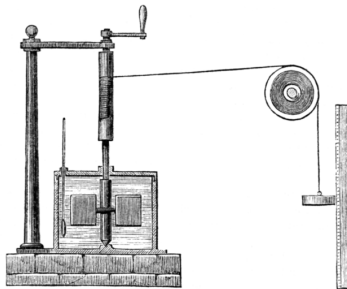
Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

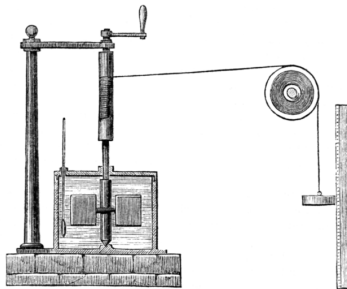
15 avril 2022

- ▶ **Pressure** par Fishbone
- ▶ **Heat dies down** de Kaiser Chiefs
- ▶ **Blacking out the friction** de Death Cab for Cutie

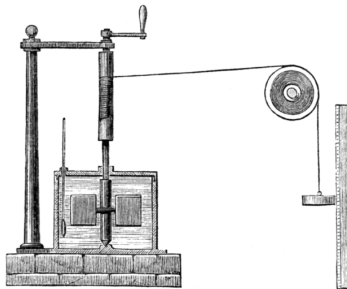




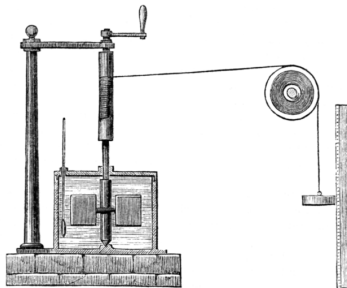
- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet



- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet
- ▶ on peut également élever cette température par un travail (frottement mécanique, effet Joule électrique)



- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet
- ▶ on peut également élever cette température par un travail (frottement mécanique, effet Joule électrique)
- ▶ En 1845, Joule mesure le travail mécanique/électrique pour chauffer de l'eau : détermination de la calorie (unité d'énergie thermique jusque là) en Joule (unité de travail)



- ▶ on peut apporter un transfert thermique (faire un feu) pour élever la température d'un objet
- ▶ on peut également élever cette température par un travail (frottement mécanique, effet Joule électrique)
- ▶ En 1845, Joule mesure le travail mécanique/électrique pour chauffer de l'eau : détermination de la calorie (unité d'énergie thermique jusque là) en Joule (unité de travail)
- ▶ il obtient une valeur comparable que le travail soit mécanique ou électrique : **la chaleur (transfert thermique) a la même « nature » que le travail**

Énergie échangée lors d'une transformation
Premier principe de la thermodynamique
Énergies internes de systèmes modèles
Bilans d'énergie
Enthalpie
Feynman

- ▶ on postule de plus qu'on peut définir pour chaque système une énergie qui peut varier par chaleur ou travail : elle devra aussi prendre en compte **l'agitation microscopique**

- ▶ on postule de plus qu'on peut définir pour chaque système une énergie qui peut varier par chaleur ou travail : elle devra aussi prendre en compte **l'agitation microscopique**
- ▶ quelles propriétés cette énergie doit-elle posséder ?

- ▶ on postule de plus qu'on peut définir pour chaque système une énergie qui peut varier par chaleur ou travail : elle devra aussi prendre en compte **l'agitation microscopique**
- ▶ quelles propriétés cette énergie doit-elle posséder ?
- ▶ on verra quelle énergie apporter pour chauffer un gaz/liquide, pour dilater un gaz, pour faire fondre un glaçon...

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

1. Énergie échangée lors d'une transformation

1.1 Travail et transfert thermique

1.2 Travail des forces de pression

1.3 Transfert thermique

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

Distinction

un système peut recevoir de l'énergie par **travail** (mécanique/électrique...) ou par **transfert thermique** (chaleur)

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- Le **travail** noté W .

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté Q .

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté Q .
 - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ **Le travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ **Le transfert thermique** noté Q .
 - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
 - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ **Le travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ **Le transfert thermique** noté Q .
 - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
 - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**
 - ▶ il s'effectue **spontanément** du chaud vers le froid

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté Q .
 - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
 - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**
 - ▶ il s'effectue **spontanément** du chaud vers le froid

Distinction

Définition (Travail et transfert thermique)

Un système \mathcal{S} fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ▶ Le **travail** noté W .
 - ▶ Il est associé à des variations de paramètres extérieurs **macroscopiques**,
 - ▶ il peut être **empêché** ou **provoqué** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ▶ Le **transfert thermique** noté Q .
 - ▶ Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de **l'agitation thermique**
 - ▶ il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être **ralenti** ou **accélééré**
 - ▶ il s'effectue **spontanément** du chaud vers le froid

Ces deux grandeurs, **de même dimension**, s'expriment en joules. Elles sont algébriques, comptées **positives** par convention si la **variation** d'énergie de \mathcal{S} correspondante est **positive**.

Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à \mathcal{S}) par un déplacement macroscopique d'une partie de \mathcal{S}

Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à \mathcal{S}) par un déplacement macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de \mathcal{S}

Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à \mathcal{S}) par un déplacement macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'une tension (imposée de l'extérieur) par la charge qui traverse \mathcal{S}

Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à \mathcal{S}) par un déplacement macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'une tension (imposée de l'extérieur) par la charge qui traverse \mathcal{S}
- ▶ le travail W reçu par un moteur est **négatif** car il fournit du travail à l'extérieur

Exemples de travaux

- ▶ produit d'une force (imposée de l'extérieur à \mathcal{S}) par un déplacement macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'un moment (imposé de l'extérieur) par un déplacement angulaire macroscopique d'une partie de \mathcal{S}
- ▶ produit d'une tension (imposée de l'extérieur) par la charge qui traverse \mathcal{S}
- ▶ le travail W reçu par un moteur est **négatif** car il fournit du travail à l'extérieur
- ▶ un réfrigérateur **reçoit** un travail électrique **positif** de l'extérieur

1. Énergie échangée lors d'une transformation

1.1 Travail et transfert thermique

1.2 Travail des forces de pression

1.3 Transfert thermique

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

à toute variation de volume d'un système thermoélastique est associé un travail, puisqu'il faut exercer une force contre la pression du gaz

Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)

Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse m et d'aire S lié à un ressort de raideur k

Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse m et d'aire S lié à un ressort de raideur k
- ▶ pression atmosphérique P_0 surplombant le piston

Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
 - ▶ piston de masse m et d'aire S lié à un ressort de raideur k
 - ▶ pression atmosphérique P_0 surplombant le piston
- à l'équilibre mécanique :

$$P = P_0 + \frac{mg}{S} - \frac{k\Delta l}{S}$$

Pression dans un gaz à l'équilibre

- ▶ un gaz dans une enceinte à paroi mobile (piston)
- ▶ piston de masse m et d'aire S lié à un ressort de raideur k
- ▶ pression atmosphérique P_0 surplombant le piston

à l'équilibre mécanique :

$$P = P_0 + \frac{mg}{S} - \frac{k\Delta l}{S}$$

Gaz à l'équilibre mécanique

On détermine la pression dans un gaz à l'équilibre mécanique en écrivant l'équilibre mécanique des parois mobiles de l'enceinte qui le contient.

Pression « extérieure »

le travail des forces de contact exercées sur la (les) frontière mobile de \mathcal{S} peut s'exprimer à l'aide de la variation du **volume** de \mathcal{S} et de l'action exercée par l'extérieur
exemples :

Pression « extérieure »

Expression du travail des forces de pression

Le travail **élémentaire** δW reçu par un système compressible peut se mettre sous la forme :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \delta V,$$

où δV représente le **volume élémentaire balayé** par une frontière mobile de l'enceinte du gaz et P_{ext} est la « **pression extérieure** » exercée. La transformation est une :

compression si $\delta W > 0$,

détente si $\delta W < 0$.

exemples :

Pression « extérieure »

Cas d'une seule paroi mobile sur laquelle P_{ext} est uniforme

Le volume δV est alors la **variation** élémentaire de volume dV du fluide et on a $\delta W = -P_{ext} dV$ et on a **compression** si et seulement si $dV < 0$.

Le travail total lors d'une transformation est alors

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV.$$

exemples :

Pression « extérieure »

exemples :

- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre


Pression « extérieure »

exemples :

- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre
- ▶ valable aussi pour l'atmosphère résistant au gonflage d'un ballon


Pression « extérieure »

exemples :

- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre
- ▶ valable aussi pour l'atmosphère résistant au gonflage d'un ballon
- ▶  cas d'une masse sur un piston : c'est toujours la force de contact qui travaille, jamais directement la force à distance (poids de la masse)

Pression « extérieure »

exemples :

- ▶ opérateur déplaçant un piston dans un cylindre
- ▶ valable aussi pour l'atmosphère résistant au gonflage d'un ballon
- ▶  cas d'une masse sur un piston : c'est toujours la force de contact qui travaille, jamais directement la force à distance (poids de la masse)

toute la « difficulté » sera de déterminer quoi prendre pour P_{ext}

Transformation brutale

Travail lors d'une transformation brutale

On considère un gaz **initialement à l'équilibre thermodynamique**, brutalement mis hors d'équilibre par l'application d'une contrainte extérieure **stationnaire et uniforme**.

On désigne par P_f la pression **du gaz** à l'équilibre thermodynamique **à l'issue de la transformation** et ΔV la variation de volume jusqu'au retour à l'équilibre. Le travail des forces de pression reçu par le gaz s'exprime selon :

$$W = -P_f \Delta V$$

Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant F_{op} horizontalement sur un piston :

Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant F_{op} horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression P n'est pas définie à chaque instant

Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant F_{op} horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression P n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \Delta \mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant F_{op} horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression P n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \Delta \mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

- ▶ $P_{op} = F_{op}/S$ et P_{atm} uniformes et stationnaires donc :

$$W_{op \rightarrow pist} = -P_{op} \Delta V \text{ et } W_{atm \rightarrow pist} = -P_{atm} \Delta V$$

Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant F_{op} horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression P n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \Delta \mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$

- ▶ $P_{op} = F_{op}/S$ et P_{atm} uniformes et stationnaires donc :

$$W_{op \rightarrow pist} = -P_{op} \Delta V \text{ et } W_{atm \rightarrow pist} = -P_{atm} \Delta V$$

- ▶ à l'équilibre : $P = P_{atm} + P_{op} \equiv P_f$

Transformation brutale

on considère le cas simple d'une compression par un opérateur exerçant F_{op} horizontalement sur un piston :

- ▶ le gaz est hors d'équilibre durant la transformation, sa pression P n'est pas définie à chaque instant
- ▶ bilan d'énergie mécanique **sur le piston**, immobile au début et à la fin :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \Delta \mathcal{E}_{cin} = 0 = W_{op \rightarrow pist} + W_{atm \rightarrow pist} + W_{gaz \rightarrow pist}$$


- ▶ $P_{op} = F_{op}/S$ et P_{atm} uniformes et stationnaires donc :

$$W_{op \rightarrow pist} = -P_{op} \Delta V \text{ et } W_{atm \rightarrow pist} = -P_{atm} \Delta V$$

- ▶ à l'équilibre : $P = P_{atm} + P_{op} \equiv P_f$
- ▶ finalement :

$$W_{piston \rightarrow gaz} = -W_{gaz \rightarrow piston} = W_{op \rightarrow piston} + W_{atm \rightarrow piston} = -P_f \Delta V$$

Transformation brutale

- ▶ expression de P_f à adapter : pour un déplacement vertical
 $P_f = P_{atm} + (m_{piston} + m_1)g/S$
- ▶  en présence de frottements solides entre le piston et le cylindre $P_f \neq P_{atm} + P_{op}$
- ▶ le résultat n'est valable que globalement : $P \neq P_{atm} + P_{op}$ au cours du mouvement, quand le piston accélère

Transformation quasistatique

Définition (Transformation quasistatique)

Un transformation est dite **quasistatique** si le système passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique infiniment voisins. Il est en particulier à chaque instant :

- ▶ à l'équilibre mécanique,
 - ▶ à l'équilibre thermique,
 - ▶ et en équilibre thermodynamique avec l'extérieur.
-
- ▶ elle est nécessairement infiniment lente, mais la réciproque n'est pas vraie
 - ▶ réalisable en rajoutant une infinité de masses dm ou en exerçant une force F_{op} accrue par incréments infinitésimaux, et en attendant l'équilibre à chaque étape

Travail lors d'une transformation quasistatique

Travail lors d'une transformation quasistatique

Lors d'une transformation quasistatique,



- ▶ le travail élémentaire des forces de pression est :

$$\delta W = -PdV,$$

- ▶ le travail au cours d'une transformation finie est :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV.$$

avec P la pression du gaz, définie à chaque instant.

- ▶  on ne connaît pas $P(V)$ a priori, son expression sera différente pour une isobare, une isotherme
- ▶  a priori le travail sera **différent** pour une transformation entre

Représentation graphique d'un cycle

Définition (Cycle thermodynamique)

Un cycle thermodynamique est une transformation à l'issue de laquelle tous les paramètres d'état du système reprennent leur valeur initiale.

Représentation graphique d'un cycle

Définition (Cycle thermodynamique)

Un cycle thermodynamique est une transformation à l'issue de laquelle tous les paramètres d'état du système reprennent leur valeur initiale.

Lecture graphique

On considère un système parcourant de manière **quasistatique** un cycle thermodynamique. En notant \mathcal{A} l'aire de la trajectoire dans le diagramme de Clapeyron et W_{\odot} le travail des forces mécaniques reçu au cours d'un cycle, on a :

- ▶ $\mathcal{A} = |W_{\odot}|$,
- ▶ $W_{\odot} > 0$ si le cycle est parcouru dans le sens **trigonométrique**, il est alors dit **récepteur**,
- ▶ $W_{\odot} < 0$ si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**, il est alors dit **moteur**.

Représentation graphique d'un cycle

Lecture graphique

On considère un système parcourant de manière **quasistatique** un cycle thermodynamique. En notant \mathcal{A} l'aire de la trajectoire dans le diagramme de Clapeyron et W_{\bigcirc} le travail des forces mécaniques reçu au cours d'un cycle, on a :

- ▶ $\mathcal{A} = |W_{\bigcirc}|$,
- ▶ $W_{\bigcirc} > 0$ si le cycle est parcouru dans le sens **trigonométrique**, il est alors dit **récepteur**,
- ▶ $W_{\bigcirc} < 0$ si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**, il est alors dit **moteur**.

- ▶ sur un cycle les variations des fonctions d'état (P, V, T), U (voir plus tard) sont nulles mais W_{\bigcirc} peut être non nul
- ▶ si la transformation n'est **pas quasistatique**, $W_{\bigcirc} = - \int P_{ext} dV$

1. Énergie échangée lors d'une transformation

1.1 Travail et transfert thermique

1.2 Travail des forces de pression

1.3 Transfert thermique

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

Nature

Modes de transfert thermique

Le transfert thermique entre deux objets (gaz, liquide, solide) à des températures initialement différentes s'effectue :

- ▶ par **conduction** : statistiquement, les plus agités perdent de l'énergie au profit des moins agités quand ils sont en contact
- ▶ par **convection** : brassage et uniformisation par mouvement relatif des zones chaudes à différentes températures
- ▶ par **rayonnement** : un corps émet d'autant plus d'énergie par rayonnement qu'il est chaud

Nature

Modes de transfert thermique

Le transfert thermique entre deux objets (gaz, liquide, solide) à des températures initialement différentes s'effectue :

- ▶ par **conduction** : statistiquement, les plus agités perdent de l'énergie au profit des moins agités quand ils sont en contact
- ▶ par **convection** : brassage et uniformisation par mouvement relatif des zones chaudes à différentes températures
- ▶ par **rayonnement** : un corps émet d'autant plus d'énergie par rayonnement qu'il est chaud

Sens du transfert thermique

- ▶ le transfert thermique s'effectue **spontanément du corps le plus chaud vers le plus froid**
- ▶ il faut une **machine thermique** pour inverser ce sens spontané

Nature

Sens du transfert thermique

- ▶ le transfert thermique s'effectue **spontanément du corps le plus chaud vers le plus froid**
- ▶ il faut une **machine thermique** pour inverser ce sens spontané

par exemple, un réfrigérateur transfère de l'énergie thermique de son intérieur (froid) vers la pièce (plus chaude)

Transformations adiabatiques

Définition (Transformations adiabatiques)

Une transformation d'un système \mathcal{S} est dite **adiabatique** si le transfert thermique de l'extérieur vers \mathcal{S} est nul ($Q = 0$).

Une paroi **athermane** (resp. **diathermane**) empêche (resp. permet) les transferts thermiques. Un système est dit **calorifugé** si ses parois sont athermanes.

$Q = 0$ rigoureusement n'est possible que si \mathcal{S} est **isolé**. On aura cependant Q négligeable si :

- ▶ on utilise un **isolant thermique** : vide (contre la conduction), laine de verre (contre la conduction/convection), feuille métallique (contre le rayonnement), isolant de toit (métallique + laine de verre)
- ▶ la transformation enst **très rapide** devant le temps caractéristique de Q (pompe à vélo, allumage d'une allumette)

Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de T constante

sa température T_{th} ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de T constante

Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température T_{th} ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de T constante

Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température T_{th} ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

- ▶ on prendra un **gros** corps (piscine, atmosphère)

Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de T constante

Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température T_{th} ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

- ▶ on prendra un **gros** corps (piscine, atmosphère)
- ▶ on peut aussi fixer T_{th} par la coexistence liquide/glace à 0°C par exemple

Thermostat

c'est la situation **opposée** on a un contact thermique parfait avec un système de T constante

Définition (Thermostat)

Un thermostat est un corps de **température stationnaire** qui n'échange de l'énergie **que par transfert thermique**. Il réalise une **source de chaleur idéale**. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc **monothermes**.

sa température T_{th} ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'il reçoit/fournit :

- ▶ on prendra un **gros** corps (piscine, atmosphère)
- ▶ on peut aussi fixer T_{th} par la coexistence liquide/glace à 0°C par exemple
- ▶ on peut utiliser un système d'asservissement de la température du corps par chauffage/refroidissement actif

Transformation réelle

- ▶ les transformations de tout système en contact avec l'atmosphère seront monothermes **aux temps longs**, on pourra les considérer adiabatiques **aux temps courts** si on utilise un bon isolant thermique

Transformation réelle

- ▶ les transformations de tout système en contact avec l'atmosphère seront monothermes **aux temps longs**, on pourra les considérer adiabatiques **aux temps courts** si on utilise un bon isolant thermique
- ▶ les équilibres mécaniques (égalisation des pressions) seront le plus souvent établis beaucoup plus rapidement que les **équilibres thermiques** : dans une pompe à vélo la pression dans la chambre à air est toujours (soupape ouverte) celle dans la pompe mais la température de la pompe est transitoirement très supérieure à celle de l'atmosphère

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

- ▶ en mécanique du point/solide, le travail fait varier l'énergie cinétique

- ▶ en mécanique du point/solide, le travail fait varier l'énergie cinétique
- ▶ on souhaite définir pour tout système une grandeur énergétique dont les variations ne seront données que par le travail et/ou le transfert thermique

- ▶ en mécanique du point/solide, le travail fait varier l'énergie cinétique
- ▶ on souhaite définir pour tout système une grandeur énergétique dont les variations ne seront données que par le travail et/ou le transfert thermique
- ▶ cette grandeur aura alors la propriété de **conservativité** : elle ne variera pas spontanément, mais uniquement par l'énergie introduite de l'extérieur dans le système

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

2.1 Grandeurs conservatives

2.2 Énoncé

2.3 Propriétés de l'énergie interne

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur X_e

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur X_e
- ▶ à une création interne X_c

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur X_e
- ▶ à une création interne X_c

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur X_e
- ▶ à une création interne X_c

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

- ▶ notation dX et ΔX car ils correspondent à des variations (final - initial) d'une grandeur

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur X_e
- ▶ à une création interne X_c

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

- ▶ notation dX et ΔX car ils correspondent à des variations (final - initial) d'une grandeur
- ▶ notation δX_e car il ne s'agit pas d'une telle variation

Définition

On considère la variation d'un paramètre d'état **additif** X d'un système \mathcal{S} . Elle peut être due :

- ▶ à des échanges avec l'extérieur X_e
- ▶ à une création interne X_c

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X_e + \delta X_c \quad \Delta X = X_e + X_c.$$

Définition (Grandeur conservative)

X est dite **conservative** si elle ne peut varier que par **transferts** avec l'extérieur. Elle est alors **conservée** pour un système **isolé**.

Définition

- ▶ le nombre d'animaux dans une basse cour n'est pas une grandeur conservative (reproduction)
- ▶ leur masse l'est en revanche : elle croît avec l'alimentation nourriture amenée et décroît par des fonctions biologiques
- ▶ une force **conservative** permet de définir une énergie mécanique conservée
- ▶ l'énergie mécanique est-elle toujours conservative ?

Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse m lancé à une vitesse v_0 sur un plan incliné immobile

Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse m lancé à une vitesse v_0 sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$ et redescend

Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse m lancé à une vitesse v_0 sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$ et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue

Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse m lancé à une vitesse v_0 sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$ et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue
- ▶ augmentation de T donc de l'énergie microscopique : on postulera que l'**énergie totale** est conservative

Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse m lancé à une vitesse v_0 sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$ et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue
- ▶ augmentation de T donc de l'énergie microscopique : on postulera que l'**énergie totale** est conservative

Non conservation de \mathcal{E}_{mM}

L'énergie mécanique macroscopique n'est pas conservée en présence de forces dissipatives.

Non conservation de l'énergie mécanique macroscopique

On considère un palet de masse m lancé à une vitesse v_0 sur un plan incliné immobile

- ▶ en l'absence de frottement, il monte jusqu'à $z_0 = \frac{v_0^2}{2g}$ et redescend
- ▶ en présence de frottement, il monte moins haut : son énergie mécanique macroscopique (associée au mouvement du centre de masse et à la rotation) diminue
- ▶ augmentation de T donc de l'énergie microscopique : on postulera que l'**énergie totale** est conservative

Non conservation de \mathcal{E}_{mM}

L'énergie mécanique macroscopique n'est pas conservée en présence de forces dissipatives.

par exemple : frottements fluides, solides

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

2.1 Grandeurs conservatives

2.2 Énoncé

2.3 Propriétés de l'énergie interne

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système \mathcal{S} , on peut définir une **fonction d'état U additive**, nommée **énergie interne du système** telle que l'énergie totale $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{mM}} + U$, avec $\mathcal{E}_{\text{mM}} = \mathcal{E}_{\text{cM}} + \mathcal{E}_{\text{pot ext}}$ l'énergie mécanique macroscopique, soit **conservative**. Si \mathcal{S} est fermé, sa variation $\Delta(\mathcal{E}_{\text{mM}} + U)$ au cours d'une transformation **finie** est due **aux seuls transferts avec l'extérieur**. En notant :

- ▶ W le travail de toutes les forces **non-conservatives** exercées par l'extérieur,
- ▶ Q le transfert thermique reçu **de l'extérieur au niveau de l'interface**.

$$\text{on a : } \Delta(\mathcal{E}_{\text{mM}} + U) = W + Q.$$

Au cours d'une transformation **infinitésimale**, on a de même :

$$d(\mathcal{E}_{\text{mM}} + U) = \delta W + \delta Q.$$

- ▶ \mathcal{E}_{cM} décrit le mouvement à l'échelle macroscopique : quantité de mouvement et rotation pour un solide, **mais pas** l'agitation microscopique
- ▶ $\mathcal{E}_{\text{pot ext}}$ prend en compte le poids, les interactions avec des ressorts, des champs électriques, **mais pas** les interactions **entre constituants du système**

Conditions usuelles

on distinguera souvent

- ▶ W_p travail des forces de pression, dû aux variations de volume de \mathcal{S}
- ▶ W_a travail des autres forces (travail électrique dans une turbine, chimique dans une pile ou électrolyseur)

Conditions usuelles

on distinguera souvent

- ▶ W_p travail des forces de pression, dû aux variations de volume de \mathcal{S}
- ▶ W_a travail des autres forces (travail électrique dans une turbine, chimique dans une pile ou électrolyseur)

Expression usuelle

$$\Delta(\mathcal{E}_{mM} + U) = W_p + W_a + Q \quad \text{et :} \quad d(\mathcal{E}_{mM} + U) = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q.$$

Conditions usuelles

Expression usuelle

$$\Delta(\mathcal{E}_{mM} + U) = W_p + W_a + Q \quad \text{et :} \quad d(\mathcal{E}_{mM} + U) = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q.$$

Cas particuliers

- Pour un système **macroscopiquement au repos**, cette relation s'écrit :

$$\begin{cases} \Delta U &= W + Q = W_p + W_a + Q \\ dU &= \delta W + \delta Q = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q \end{cases}$$

- Pour un système **isolé** : $\mathcal{E}_{mM} + U = \text{cste.}$

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

2.1 Grandeurs conservatives

2.2 Énoncé

2.3 Propriétés de l'énergie interne

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

Les propriétés qu'on prête à U sont essentielles pour que le premier principe soit « utile ».

U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états $(T_i, V_i \dots)$ et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais
seulement des états initial et final


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états $(T_i, V_i \dots)$ et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais
seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre
durant la transformation


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états $(T_i, V_i \dots)$ et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états $(T_i, V_i \dots)$ et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états $(T_i, V_i \dots)$ et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) :


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états (T_i, V_i, \dots) et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) : $W \neq 0; Q = 0$
 - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz)


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états (T_i, V_i, \dots) et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) : $W \neq 0; Q = 0$
 - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz)


U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états (T_i, V_i, \dots) et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) : $W \neq 0; Q = 0$
 - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz) $W = 0; Q \neq 0$
 - ▶ les deux en même temps

U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états (T_i, V_i, \dots) et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) : $W \neq 0; Q = 0$
 - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz) $W = 0; Q \neq 0$
 - ▶ les deux en même temps
 - ▶ un travail mécanique (bon courage avec 400W)

U fonction d'état

- ▶ les paramètres d'état (macroscopiques) suffisent pour la calculer
- ▶ sa variation entre deux états (T_i, V_i, \dots) et (T_f, V_f, \dots)
ne dépend pas du chemin suivi pour aller de i à f mais seulement des états initial et final
- ▶ on peut calculer $\Delta U = U_f - U_i$ même si \mathcal{S} est hors d'équilibre durant la transformation
- ▶  le travail $W_{i \rightarrow f}$ et le transfert thermique $Q_{i \rightarrow f}$
dépendent du chemin suivi : pour chauffer de l'eau on devra fournir la même énergie mais on pourra utiliser différents moyens :
 - ▶ un travail électrique (four micro-onde) : $W \neq 0; Q = 0$
 - ▶ de la chaleur (feu de bois, gaz) $W = 0; Q \neq 0$
 - ▶ les deux en même temps
 - ▶ un travail mécanique (bon courage avec 400W)
- ▶ U est une différentielle exacte : elle s'exprime à l'aide des

U additive

- ▶ on peut traiter des systèmes **non-uniformes, hétérogènes** : connaître l'équation d'état d'un gaz, d'un métal, d'un plastique...permettra de connaître l'énergie d'une machine thermique
- ▶ valable uniquement dans l'hypothèse de **couplage faible** : faux pour l'énergie gravitationnelle, faux si les interactions de surface ne sont pas négligeables.

Détermination de U et Q

on ne peut **mesurer** que W :

Établissement de $U(T, V, \dots)$ on établira $U(T, V, \dots)$ en mesurant W
sur des transformations adiabatiques :

On utilisera :

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{mM}) = W$$

Détermination de U et Q

on ne peut **mesurer** que W :

Établissement de $U(T, V, \dots)$ on établira $U(T, V, \dots)$ en mesurant W
sur des transformations adiabatiques :

On utilisera :

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{mM}) = W$$

Détermination de Q au cours d'une transformation pour un système
dont $U(T, V, \dots)$ est connue : On utilisera :

$$Q = \underbrace{\Delta(U + \mathcal{E}_{mM})}_{\text{calculée}} - \underbrace{W}_{\text{mesurée}}$$

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

3.1 Énergie interne du gaz parfait

3.2 Description microscopique

3.3 Capacité thermique à volume constant

3.4 Énergie interne d'une phase condensée idéale

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

1^{re} loi de Joule

on admet :

1^{re} loi de Joule

L'énergie interne U de tout gaz parfait (**quelle que soit son atomicité**) est une fonction d'état **additive** ne dépendant **que de la température** et croissante avec elle. Pour un système fermé de nombre de moles n et de masse m , on a :

$$U = nU_m(T) = mu(T),$$

avec U_m l'énergie interne molaire et u l'énergie interne massique.

- ▶ U est une grandeur **additive**
- ▶ U_m et u sont les grandeurs **intensives** associées

Rôle de l'atomicité

Gaz mono et polyatomiques

L'énergie interne molaire d'un gaz parfait **monoatomique** est
 $U_m = 3RT/2$.

Celle d'un gaz parfait **polyatomique** vérifie $U_m \geq \frac{3}{2}RT$.

- ▶ gaz monoatomique He, Ne, Ar, Kr...
- ▶ gaz diatomique O₂, N₂, Cl₂
- ▶ gaz triatomique CO₂, H₂O

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

3.1 Énergie interne du gaz parfait

3.2 Description microscopique

3.3 Capacité thermique à volume constant

3.4 Énergie interne d'une phase condensée idéale

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

Énergie échangée lors d'une transformation
Premier principe de la thermodynamique
Énergies internes de systèmes modèles
Bilans d'énergie
Enthalpie
Foucault

Énergie interne du gaz parfait

Description microscopique

Capacité thermique à volume constant

Énergie interne d'une phase condensée idéale

Vitesse d'agitation

Vitesse d'agitation

► <https://www.youtube.com/watch?v=ygiCHALySmM&t=78s>

Vitesse d'agitation

- ▶ <https://www.youtube.com/watch?v=ygiCHALySmM&t=78s>
- ▶ les particules de suie sont soumises à des chocs incessants avec les molécules de gaz, de direction aléatoire

Vitesse d'agitation

- ▶ <https://www.youtube.com/watch?v=ygiCHALySmM&t=78s>
- ▶ les particules de suie sont soumises à des chocs incessants avec les molécules de gaz, de direction aléatoire
- ▶ on postule un modèle statistique de leurs vecteurs vitesses \vec{v}

Vitesse d'agitation

Définition (Vitesse d'agitation)

La **vitesse moyenne** dans un gaz en un point M à un instant t est la moyenne des vecteurs vitesses des molécules dans un volume **mésoscopique** autour de M . On la note $\langle \vec{v} \rangle(M, t)$.

La **vitesse d'agitation** d'une molécule particulière située au point M et à l'instant t et animée de la vitesse $\vec{v}(t)$ est la différence :

$$\vec{v}_a(t) = \vec{v}(t) - \langle \vec{v} \rangle(M, t)$$

Un système est dit **macroscopiquement au repos** si $\langle \vec{v} \rangle(M, t) = \vec{0}$ en tout point et à tout instant.

Vitesse d'agitation

Définition (Vitesse d'agitation)

La **vitesse moyenne** dans un gaz en un point M à un instant t est la moyenne des vecteurs vitesses des molécules dans un volume **mésoscopique** autour de M . On la note $\langle \vec{v} \rangle(M, t)$.

La **vitesse d'agitation** d'une molécule particulière située au point M et à l'instant t et animée de la vitesse $\vec{v}(t)$ est la différence :

$$\vec{v}_a(t) = \vec{v}(t) - \langle \vec{v} \rangle(M, t)$$

Un système est dit **macroscopiquement au repos** si $\langle \vec{v} \rangle(M, t) = \vec{0}$ en tout point et à tout instant.

on admet l'égalité de cette moyenne avec la moyenne **temporelle** des vitesses d'**une seule molécule** pour un système à l'**équilibre thermodynamique**

Vitesse quadratique moyenne

on s'intéresse surtout aux **modules** des vitesses d'agitation

Définition (Vitesse quadratique moyenne)

On définit en tout point la **vitesse quadratique moyenne**.

$$w = \sqrt{\langle (\vec{v} - \langle \vec{v} \rangle)^2 \rangle}$$

Son carré est égal à la moyenne des écarts au carrés entre la vitesse des particules au point M et la vitesse moyenne au même point M .

Pour un gaz **macroscopiquement au repos** on a alors $w = \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}$.

Gaz parfait

Définition (Modèle du gaz parfait)

Dans le modèle du gaz parfait :

- ▶ les particules sont considérées comme des points matériels indiscernables,
- ▶ leurs interactions (entre elles et avec la paroi) sont considérées comme des chocs instantanés et ponctuels.

Gaz parfait

Définition (Modèle du gaz parfait)

Dans le modèle du gaz parfait :

- ▶ les particules sont considérées comme des points matériels indiscernables,
- ▶ leurs interactions (entre elles et avec la paroi) sont considérées comme des chocs instantanés et ponctuels.

l'énergie est donc uniquement **cinétique**

Gaz parfait

Caractéristiques de la distribution de vitesses

Le chaos moléculaire implique, pour un gaz **macroscopiquement au repos et isolé** :

Stationnarité Les grandeurs décrivant le système ont même valeur à chaque instant.

Uniformité/homogénéité Les grandeurs **intensives** ont même valeur en tout point. C'est en particulier le cas de :

- ▶ la densité particulaire $n^* = \frac{\delta N}{\delta V}$
- ▶ de la vitesse quadratique moyenne w .

Isotropie de la distribution de vitesses On a :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{w^2}{3}.$$

Gaz parfait

- ▶ isotropie des \vec{v}_i : aucune direction privilégiée lors des chocs,
- ▶ isolé : aucune position privilégiée, valable dans le champ de pesanteur pour $\Delta z \ll 1 \text{ kmeter}$
- ▶ on considère que la paroi ne modifie pas la distribution de vitesses pour un GP,
- ▶ on sera toujours macroscopiquement au repos
- ▶ s'il y a un mouvement d'ensemble, c'est la vitesse d'agitation $\vec{v} - \langle \vec{v} \rangle$ qui vérifie les mêmes propriétés d'isotropie.

Température cinétique

Définition (Température cinétique)

On définit, pour un gaz parfait de molécules de masse m dont la vitesse quadratique moyenne est w , la **température cinétique** T_c par :

$$\frac{3}{2}k_B T_C = \frac{1}{2}mw^2$$

L'énergie interne s'exprime alors, pour un gaz parfait **monoatomique** selon :

$$U = \frac{nm\mathcal{N}_A}{2}w^2 = \frac{3nm\mathcal{N}_A}{2}\langle v_x^2 \rangle$$
$$U_m = \frac{m\mathcal{N}_A}{2}w^2$$

Énergie échangée lors d'une transformation
Premier principe de la thermodynamique
Énergies internes de systèmes modèles
Bilans d'énergie
Enthalpie
Equation

Énergie interne du gaz parfait

Description microscopique

Capacité thermique à volume constant

Énergie interne d'une phase condensée idéale

Température cinétique

Température cinétique

► on a $m \langle v_x^2 \rangle = m \langle v_y^2 \rangle = m \langle v_z^2 \rangle = k_B T_c$

Température cinétique

- ▶ on a $m \langle v_x^2 \rangle = m \langle v_y^2 \rangle = m \langle v_z^2 \rangle = k_B T_c$
- ▶ de manière plus générale, on aura une énergie moyenne de $k_B T_c$ degré de liberté

Température cinétique

- ▶ on a $m \langle v_x^2 \rangle = m \langle v_y^2 \rangle = m \langle v_z^2 \rangle = k_B T_c$
- ▶ de manière plus générale, on aura une énergie moyenne de $k_B T_c$ degré de liberté
- ▶ pour un gaz **polyatomique**, $U_m > 3RT/2$ car une molécule polyatomique possède des degrés de liberté de rotation et de vibration

Température cinétique

- ▶ on a $m \langle v_x^2 \rangle = m \langle v_y^2 \rangle = m \langle v_z^2 \rangle = k_B T_c$
- ▶ de manière plus générale, on aura une énergie moyenne de $k_B T_c$ degré de liberté
- ▶ pour un gaz **polyatomique**, $U_m > 3RT/2$ car une molécule polyatomique possède des degrés de liberté de rotation et de vibration
- ▶ pour un gaz **diatomique** $U_m = 5RT/2$ aux températures usuelles car on rajoute $RT/2$ pour la **rotation** autour des **2** axes de rotation possibles

Température cinétique

- ▶ on a $m \langle v_x^2 \rangle = m \langle v_y^2 \rangle = m \langle v_z^2 \rangle = k_B T_c$
- ▶ de manière plus générale, on aura une énergie moyenne de $k_B T_c$ degré de liberté
- ▶ pour un gaz **polyatomique**, $U_m > 3RT/2$ car une molécule polyatomique possède des degrés de liberté de rotation et de vibration
- ▶ pour un gaz **diatomique** $U_m = 5RT/2$ aux températures usuelles car on rajoute $RT/2$ pour la **rotation** autour des **2** axes de rotation possibles
- ▶ il faut des températures très élevées ($\geq 3000\text{K}$ pour N_2) pour voir apparaître les énergies correspondant à la **vibration**

Interprétation statistique de la pression

- ▶ la relation des gaz parfaits donne :

$$\frac{RT}{2\mathcal{N}_A} = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{6} = \frac{PV}{2n\mathcal{N}_A} \rightarrow P = n^* m \overline{v^2} / 3,$$

avec n^* le nombre de molécules par unité de volume.

- ▶ cette relation reste valable pour **un gaz polyatomique**

Libre parcours moyen

- ▶ quelle durée entre deux chocs au sein du gaz ?
- ▶ il faut pour cela estimer la distance moyenne parcourue entre deux chocs

Libre parcours moyen

On définit le **libre parcours moyen** ℓ comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions par une molécule de gaz. Dans un gaz de densité particulaire n^* , elle dépend de la **section efficace de diffusion** σ par :

$$\ell = \frac{1}{n^* \sigma}.$$

Libre parcours moyen

- ▶ quelle durée entre deux chocs au sein du gaz ?
- ▶ il faut pour cela estimer la distance moyenne parcourue entre deux chocs

Libre parcours moyen

On définit le **libre parcours moyen** ℓ comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions par une molécule de gaz. Dans un gaz de densité particulaire n^* , elle dépend de la **section efficace de diffusion** σ par :

$$\ell = \frac{1}{n^* \sigma}.$$

- ▶ σ est liée à la « taille » de la molécule du point de vue des interactions intermoléculaires
- ▶ σ et ℓ sont définies par une étude statistique des probabilités de diffusion d'une molécule par les autres, en utilisant les propriétés de la force d'interaction entre elles

Libre parcours moyen

- ▶ quelle durée entre deux chocs au sein du gaz ?
- ▶ il faut pour cela estimer la distance moyenne parcourue entre deux chocs

Libre parcours moyen

On définit le **libre parcours moyen** ℓ comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions par une molécule de gaz. Dans un gaz de densité particulaire n^* , elle dépend de la **section efficace de diffusion** σ par :

$$\ell = \frac{1}{n^* \sigma}.$$

- ▶ σ est liée à la « taille » de la molécule du point de vue des interactions intermoléculaires
- ▶ σ et ℓ sont définies par une étude statistique des probabilités de diffusion d'une molécule par les autres, en utilisant les propriétés de la force d'interaction entre elles

Ordres de grandeur (à connaître)

- 1 Déterminer la vitesse quadratique moyenne des molécules dans l'air à 20°C. On le considérera formé uniquement de molécules de N_2 .
- 2 Déterminer la densité particulaire des molécules à cette température et pour une pression de 1 bar.
- 3 Proposer un ordre de grandeur de la section efficace de diffusion σ et en déduire un ordre de grandeur de ℓ puis un ordre de grandeur de la durée moyenne entre deux collisions Δt .

Ordres de grandeur

- ▶ dans l'air, à 20°C : $w = \sqrt{3k_B T / m} \simeq 5,1 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour N_2 .
- ▶ $n^* = P / (k_B T) = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^3$
- ▶ $\sigma = \pi(2R)^2$ avec $R = 1,5 \text{ \AA}$, soit $\ell = 1,4 \cdot 10^2 \text{ nm}$,
 $\Delta t = \ell / w = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

3.1 Énergie interne du gaz parfait

3.2 Description microscopique

3.3 Capacité thermique à volume constant

3.4 Énergie interne d'une phase condensée idéale

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

- ▶ quelle énergie thermique faut-il apporter pour augmenter l'agitation thermique sans travail ?

- ▶ quelle énergie thermique faut-il apporter pour augmenter l'agitation thermique sans travail ?
- ▶ on considère des transformations **isochores** pour que le travail des forces de pression soit nul

Énergie échangée lors d'une transformation
Premier principe de la thermodynamique
Énergies internes de systèmes modèles
Bilans d'énergie
Enthalpie
Equation

Énergie interne du gaz parfait
Description microscopique
Capacité thermique à volume constant
Énergie interne d'une phase condensée idéale

Transformations isochores

Transformations isochores

- ▶ pour \mathcal{S} thermoélastique fermé **monophasé**, les paramètres d'état sont P, T, V , reliés par une fonction d'état

Transformations isochores

- ▶ pour \mathcal{S} thermoélastique fermé **monophasé**, les paramètres d'état sont P, T, V , reliés par une fonction d'état
- ▶ on peut donc décrire une transformation à l'aide des **seules** variations de T, V , ou P, T , ou P, V , la variation du 3^e paramètre étant donnée par l'équation d'état

Transformations isochores

- ▶ pour \mathcal{S} thermoélastique fermé **monophasé**, les paramètres d'état sont P, T, V , reliés par une fonction d'état
- ▶ on peut donc décrire une transformation à l'aide des **seules** variations de T, V , ou P, T , ou P, V , la variation du 3^e paramètre étant donnée par l'équation d'état
- ▶ on choisira le couple T, V pour étudier les variations de U

Transformations isochores

Définition (Capacité thermique à volume constant)

La **capacité thermique à volume constant**, notée C_V d'un système fermé est le taux de variation de son énergie interne U avec sa température T au cours d'une transformation **isochore**. On a donc :

$$\text{quand : } V = \text{cste} \quad dU = C_V dT \quad \rightarrow \quad U_f - U_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

On définit les grandeurs **intensives** associées :

C_{Vm} capacité thermique **molaire** à volume constant (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

c_v capacité thermique **massique** à volume constant (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Transformations isochores

Définition (Capacité thermique à volume constant)

La **capacité thermique à volume constant**, notée C_V d'un système fermé est le taux de variation de son énergie interne U avec sa température T au cours d'une transformation **isochore**. On a donc :

$$\text{quand : } V = \text{cste} \quad dU = C_V dT \quad \rightarrow \quad U_f - U_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

On définit les grandeurs **intensives** associées :

C_{Vm} capacité thermique **molaire** à volume constant (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

c_V capacité thermique **massique** à volume constant (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)

▶ analogie avec l'électrocinétique $\Delta \text{charge} = C \Delta \text{tension}$

▶ C_V dépend a priori de T et V

Cas du gaz parfait

Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est **indépendante du volume**. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} = \frac{3R}{2} & \text{monoatomique} \\ C_{Vm} \geq \frac{3R}{2} & \text{polyatomique} \\ C_{Vm} = \frac{5R}{2} & \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent, C_V sera pratiquement constant avec T et on aura, **au cours de toute transformation** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T.$$

Cas du gaz parfait

Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est **indépendante du volume**. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} = \frac{3R}{2} & \text{monoatomique} \\ C_{Vm} \geq \frac{3R}{2} & \text{polyatomique} \\ C_{Vm} = \frac{5R}{2} & \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent, C_V sera pratiquement constant avec T et on aura, **au cours de toute transformation** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T.$$

- $U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$ ne dépend que de T_f et T_i

Cas du gaz parfait


Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est **indépendante du volume**. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} = \frac{3R}{2} & \text{monoatomique} \\ C_{Vm} \geq \frac{3R}{2} & \text{polyatomique} \\ C_{Vm} = \frac{5R}{2} & \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent, C_V sera pratiquement constant avec T et on aura, **au cours de toute transformation** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{Vm} \Delta T.$$

- ▶ $U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$ ne dépend que de T_f et T_i
- ▶  faux pour tout système qui n'est **pas un gaz parfait** :

$$U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i) \text{ dépend aussi de } V_f \text{ et } V_i$$

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

3.1 Énergie interne du gaz parfait

3.2 Description microscopique

3.3 Capacité thermique à volume constant

3.4 Énergie interne d'une phase condensée idéale

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

6. Feynman

U_m ne dépend encore que de T

Énergie interne d'une phase condensée idéale

L'énergie interne d'une phase condensée **indilatable et incompressible** ne dépend **que de la température**. On a :

$$dU = C dT$$

avec C la capacité thermique.

Quand on pourra considérer C constant avec T , on aura :

$$\Delta U = C \Delta T = n C_m \Delta T = m c \Delta T$$

- ▶ ☠ la raison est fondamentalement différente du cas du GP
- ▶ C ne pourra varier qu'avec T puisque $V = \text{cste}$

Ordres de grandeur

Définition (Calorie)

La **calorie** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20°C.

- ▶ elle varie légèrement avec la température
- ▶ $c = 1 \text{ cal/K/g}$

Ordres de grandeur

Définition (Calorie)

La **calorie** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20 °C.

Loi de Dulong et Petit (HP)

À haute température, la capacité thermique molaire de tout solide cristallin tend vers la valeur $C_m = 3R$.

Ordres de grandeur

Définition (Calorie)

La **calorie** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20 °C.

permet d'estimer facilement c pour un métal

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
- 4. Bilans d'énergie**
5. Enthalpie
6. Feynman

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

4.1 Exercice : transformations de gaz parfait

4.2 Bilans pour un gaz parfait fermé

4.3 Exercice : retour sur le frottement

5. Enthalpie

6. Feynman

Transformations d'un gaz parfait

On considère un gaz parfait initialement en équilibre thermodynamique avec l'extérieur. Il subit une transformation qui l'amène dans un nouvel état d'équilibre. Seul le travail des forces de pression intervient ($W_a = 0$).

- 1 On augmente sa température de manière isochore. Que peut-on dire du signe : de la variation de pression ; du travail des forces de pression reçu ; du transfert thermique reçu ?
- 2 On comprime le gaz. Que peut-on dire du signe : de la variation de volume ; de la variation de pression ; de la variation de température ; du travail des forces de pression reçu ; du transfert thermique reçu ; du signe du travail fourni par l'opérateur ?
- 3 Même question pour une compression **adiabatique** ; puis pour une compression en contact avec un **thermostat** à la température initiale du gaz.

Correction

- 1 $\Delta P > 0$; $W_P = 0$; $\Delta U > 0 \rightarrow Q > 0$
- 2 $\Delta V < 0$; ΔP dépend de ΔT qui peut être quelconque. Avec un thermostat très froid, on pourra avoir P et T qui diminuent même si V diminue. $W_P > 0$; Q peut être positif ou négatif, tout comme le travail fourni par l'opérateur.
- 3 **adiabatique** $Q = 0$ $W > 0 \rightarrow \Delta T > 0$. On était à l'équilibre au départ, il faut donc augmenter P pour diminuer V ; $W_{op} > 0$.
isotherme $\Delta T = 0 \rightarrow \Delta P > 0$, donc $W_{op} > 0$, $Q < 0$.

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

4.1 Exercice : transformations de gaz parfait

4.2 Bilans pour un gaz parfait fermé

4.3 Exercice : retour sur le frottement

5. Enthalpie

6. Feynman

cas où seules les forces de pression travaillent, expressions à savoir retrouver

Un paramètre est fixé

Transformation	Relation	ΔU	W	Q
iso T_0	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$	$-W$
iso V_0	$P_f / T_f = P_i / T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	0	ΔU
iso P_0	$V_f / T_f = V_i / T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	$-P_0(V_f - V_i)$	$\Delta U - W$
mono T_c	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-P_f(V_f - V_i)$ si brutale	$Q = -W$

on peut tracer les trajectoires en coordonnées de Clapeyron

cas où seules les forces de pression travaillent, expressions à savoir retrouver

Un paramètre est fixé

Transformation	Relation	ΔU	W	Q
iso T_0	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_i}{P_f}$	$-W$
iso V_0	$P_f / T_f = P_i / T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	0	ΔU
iso P_0	$V_f / T_f = V_i / T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	$-P_0(V_f - V_i)$	$\Delta U - W$
mono T_e	$P_f V_f = P_i V_i$	0	$-P_f(V_f - V_i)$ si brutale	$Q = -W$

on peut tracer les trajectoires en coordonnées de Clapeyron

Transformations adiabatiques

Transformation	Relation	ΔU	W	Q
brutale P_e	$P_e V_f / T_f = P_i V_i / T_i$	$C_V(T_f - T_i)$	$-P_e(V_f - V_i)$	0
quasistatique	Laplace (cf 2 ^e principe)	$C_V(T_f - T_i)$	ΔU	0

Cas d'un thermostat (phase condensée idéale)

on considère \mathcal{S} en contact avec un thermostat (notée th), leur réunion est **l'univers**

- ▶ $Q_{\rightarrow th} = \Delta U_{th}$ et pour une phase condensée $\Delta U_{th} = C\Delta T_{th}$. Il faut donc $C \rightarrow \infty$ pour avoir $\Delta T_{th} = 0$ avec $Q_{\rightarrow th} \neq 0$

Cas d'un thermostat (phase condensée idéale)

on considère \mathcal{S} en contact avec un thermostat (notée th), leur réunion est **l'univers**

- ▶ $Q_{\rightarrow th} = \Delta U_{th}$ et pour une phase condensée $\Delta U_{th} = C\Delta T_{th}$. Il faut donc $C \rightarrow \infty$ pour avoir $\Delta T_{th} = 0$ avec $Q_{\rightarrow th} \neq 0$



$$\Delta U_{\text{univers}} = 0 = \Delta U_{th} + \Delta U_{\mathcal{S}} \rightarrow Q_{th \rightarrow \mathcal{S}} = -\Delta U_{th}$$

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

4.1 Exercice : transformations de gaz parfait

4.2 Bilans pour un gaz parfait fermé

4.3 Exercice : retour sur le frottement

5. Enthalpie

6. Feynman

Retour sur le frottement

On reprend l'exemple du palet glissant sur un plan incliné.

- 1
 - a Déterminer la variation d'énergie mécanique du système palet + plan incliné au cours de la transformation.
 - b En déduire sa variation d'énergie interne en considérant l'ensemble isolé thermiquement de l'extérieur.
 - c En déduire la variation de température de l'ensemble à l'équilibre thermodynamique en fonction des capacités thermiques C_1 et C_2 .
- 2
 - a le travail non conservatif W_1 et le transfert thermique Q_1 reçus par le palet,
 - b le travail non conservatif W_2 et le transfert thermique Q_2 reçus par le plan incliné

Que retrouve-t-on ?

- 3
 - a La capacité thermique massique du cuivre est $c_m = 380 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. Déterminer l'élévation de température pour une masse $m_1 = 1 \text{ kg}$ de cuivre lancée à $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ qui s'arrête quand son altitude a augmenté de $\Delta z = 4,5 \text{ m}$ sur une plaque de cuivre de masse $m_2 = 1 \text{ kg}$.
 - b Quelle devrait être la vitesse initiale pour que l'arrêt par frottement de ce même palet sur le plan maintenant à l'horizontale produise une élévation de température de 1 K ?
- 4 Peut-on décrire l'évolution de la température au cours de la transformation ? Cela a-t-il une importance ?

Correction

$$\begin{aligned} 1 \quad a \quad \Delta \mathcal{E}_m &= m_1 g \Delta z < 0 - \frac{1}{2} m_1 v_0^2 \\ b \quad \Delta \mathcal{E}_m + \Delta U &= 0 \rightarrow \Delta U = \frac{1}{2} m_1 v_0^2 - m_1 g \Delta z \\ c \quad \Delta T &= \frac{\frac{1}{2} m_1 v_0^2 - m_1 g \Delta z}{C_1 + C_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \quad \text{palet} \quad \frac{1}{2} m_1 v_0^2 - m_1 g \Delta z &= -W_f \text{ donc } \Delta U_1 = C_1 \Delta T = Q_{\rightarrow 1} \\ \text{plan} \quad \Delta U_2 &= C_2 \Delta T = Q_{\rightarrow 2} \end{aligned}$$

Toute l'énergie perdue par frottement $-W_f$ sert à élever la température.

$$\begin{aligned} 3 \quad \text{palet : } \Delta \mathcal{E}_{\text{mec}} &= W_{\rightarrow \text{palet}} = \frac{1}{2} m v_0^2 - m g \Delta z \text{ et} \\ \Delta \mathcal{E} &= W + Q \rightarrow Q = C_{\text{palet}} \Delta T = \frac{C_{\text{palet}}}{C_{\text{palet}} + C_{\text{plan}}} \left(\frac{1}{2} m v_0^2 - m g \Delta z \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \quad a \quad \Delta T &= \frac{\frac{1}{2} m v_0^2 - m g \Delta z}{C_1 + C_2} = 7,8 \text{ mK.} \\ b \quad v_0 &= \sqrt{2(C_1 + C_2)m} = 39 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

- 5 Non, augmentation continue de l'agitation et transfert thermique en même temps, dépendra de v_0 , mais on ne s'intéresse qu'à des variations entre états d'équilibre thermo.

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
- 5. Enthalpie**
6. Feynman

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

5.1 Étude des transformations monobares

5.2 Enthalpies de systèmes modèles

5.3 Transition de phase

6. Feynman

Énergie échangée lors d'une transformation
Premier principe de la thermodynamique
Énergies internes de systèmes modèles
Bilans d'énergie
Enthalpie
Foucault

Étude des transformations monobares
Enthalpies de systèmes modèles
Transition de phase

Enthalpie

Enthalpie

- ▶ ΔU caractérise Q pour une **isochore** (enceinte fermée)

Enthalpie

- ▶ ΔU caractérise Q pour une **isochore** (enceinte fermée)
- ▶ de nombreuses transformations sont **monobares** : liquide/solide en contact avec l'atmosphère, piston mobile contre une force constante, changement d'état

Enthalpie

- ▶ ΔU caractérise Q pour une **isochore** (enceinte fermée)
- ▶ de nombreuses transformations sont **monobares** : liquide/solide en contact avec l'atmosphère, piston mobile contre une force constante, changement d'état
- ▶ on cherche une nouvelle fonction d'état caractérisant Q pour une **monobare**

Enthalpie

- ▶ ΔU caractérise Q pour une **isochore** (enceinte fermée)
- ▶ de nombreuses transformations sont **monobares** : liquide/solide en contact avec l'atmosphère, piston mobile contre une force constante, changement d'état
- ▶ on cherche une nouvelle fonction d'état caractérisant Q pour une **monobare**

Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie** H , par $H = U + PV$

Enthalpie

Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie** H , par $H = U + PV$ ainsi que

- ▶ l'enthalpie **molaire**, $H_m = U_m + PV_m$, avec V_m le volume molaire,
- ▶ l'enthalpie **massique** $h = u + P/\rho$, avec ρ la masse volumique.

Enthalpie

Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie** H , par $H = U + PV$

Propriété

L'enthalpie est une **fonction d'état additive**. Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\Delta(\mathcal{E}_{\text{mM}} + H) = W_a + Q_p$$

en notant Q_p le transfert thermique **monobare**.

Enthalpie

Définition (Enthalpie)

On définit l'**enthalpie** H , par $H = U + PV$

Propriété

L'enthalpie est une **fonction d'état additive**. Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\Delta(\mathcal{E}_{\text{mM}} + H) = W_a + Q_p$$

en notant Q_p le transfert thermique **monobare**.

- ▶ l'expression de ΔH est valable alors que W_P est a priori **non nul**
- ▶ du grec « $\theta\acute{\alpha}\lambda\pi\omega$ » : chauffer/couper
- ▶ H est en particulier adaptée pour les transformations chimiques, très souvent monobares

Capacité thermique à pression constante

On adapte la définition des capacités thermiques aux transformations monobares

Capacité thermique à pression constante

On adapte la définition des capacités thermiques aux transformations monobares

Définition (Capacité thermique à pression constante)

La **capacité thermique à pression constante**, notée C_P d'un système fermé **monophasé** est le taux de variation de son enthalpie H avec sa température T au cours d'une transformation **isobare**. On a donc :

$$\text{quand : } P = \text{cste} \quad dH = C_P dT \quad \rightarrow \quad H_f - H_i = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$$

On définit les grandeurs **intensives** associées :

C_{Pm} capacité thermique **molaire** à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

c_P capacité thermique **massique** à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Capacité thermique à pression constante

- ▶ on a également $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$ sur une **monobare** puisque H est une **fonction d'état**, indépendante du chemin suivi
- ▶ C_{Pm} dépend a priori de T et P
- ▶ on peut écrire : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \rightarrow C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

5.1 Étude des transformations monobares

5.2 Enthalpies de systèmes modèles

5.3 Transition de phase

6. Feynman

Gaz parfait

2^e loi de Joule

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température.
On dit qu'il vérifie la 2^e loi de Joule.

Variation de H

La variation d'enthalpie d'un gaz parfait **au cours de toute transformation** se calcule selon :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT.$$

Relation de Mayer

Relation de Mayer

Les capacités **molaires** d'un **gaz parfait** vérifient la relation de Mayer
 $C_{P,m} - C_{V,m} = R$. En posant $\gamma \equiv \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$, on a :

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

Expressions

- ▶ GP monoatomique $\gamma = 5/3 \approx 1,67$
- ▶ GP diatomique $\gamma \approx 7/5 = 1,4$ aux températures usuelles

Phase condensée idéale

pour H_2O , ($c = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

- ▶ une compression de 10 bar donne une variation de volume négligeable, soit $\Delta(Pv) = v\Delta P = 1 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▶ pour une même énergie $c\Delta T = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ donne $\Delta T = 0,2 \text{ K}$
- ▶ on aura toujours $\Delta(PV) \ll C\Delta T$ pour des variations raisonnables de T et P , soit $\Delta H \simeq \Delta U$

Phase condensée idéale

pour H_2O , ($c = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

- ▶ une compression de 10 bar donne une variation de volume négligeable, soit $\Delta(Pv) = v\Delta P = 1 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▶ pour une même énergie $c\Delta T = 1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ donne $\Delta T = 0,2 \text{ K}$
- ▶ on aura toujours $\Delta(PV) \ll C\Delta T$ pour des variations raisonnables de T et P , soit $\Delta H \simeq \Delta U$

$$U \simeq H$$

On peut **confondre** l'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée dans les conditions usuelles de pression. On a alors

$$\Delta U \simeq \Delta H = Q + W_a = \int_{T_i}^{T_f} C dT.$$

1. Énergie échangée lors d'une transformation

2. Premier principe de la thermodynamique

3. Énergies internes de systèmes modèles

4. Bilans d'énergie

5. Enthalpie

5.1 Étude des transformations monobares

5.2 Enthalpies de systèmes modèles

5.3 Transition de phase

6. Feynman

Enthalpie massique de changement d'état

Enthalpie massique de changement d'état

- ▶ il y a augmentation de l'énergie microscopique lors d'une transition de phase vers un état **plus désordonné, à température et pression constantes**

Enthalpie massique de changement d'état

- ▶ il y a augmentation de l'énergie microscopique lors d'une transition de phase vers un état **plus désordonné, à température et pression constantes**
- ▶ il faut en effet apporter l'énergie correspondant à l'énergie d'interaction attractive pour briser des liaisons/disperser les molécules

Enthalpie massique de changement d'état

- ▶ il y a augmentation de l'énergie microscopique lors d'une transition de phase vers un état **plus désordonné, à température et pression constantes**
- ▶ il faut en effet apporter l'énergie correspondant à l'énergie d'interaction attractive pour briser des liaisons/disperser les molécules
- ▶ la transformation peut être monobare, monotherme : on caractérise cette énergie par l'**enthalpie**

Enthalpie massique de changement d'état

Définition (Enthalpie massique de changement d'état)

On considère le changement d'état **monobare et monotherme** d'un corps pur C entre une phase 1 et une phase 2 à T et à la pression d'équilibre $P_e(T)$

On nomme **enthalpie massique de changement d'état de 1 à 2**, ou **chaleur latente de changement d'état** à la température T , notée $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ la variation d'enthalpie d'une unité de masse de C lors de la transformation \mathcal{T} entre :

- ▶ C à T , $P_e(T)$ entièrement dans l'état 1,
- ▶ C à T , $P_e(T)$ entièrement dans l'état 2,

Expression

L'enthalpie massique de changement d'état, $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ ne dépend que de la température T :

$$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = q_P(T)$ représente le transfert thermique massique lors de \mathcal{T} si elle est réalisée **de manière monobare**, avec $w_a = 0$.

La transformation \mathcal{T} peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

Expression

L'enthalpie massique de changement d'état, $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ ne dépend que de la température T :

$$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = q_P(T)$ représente le transfert thermique massique lors de \mathcal{T} si elle est réalisée **de manière monobare**, avec $w_a = 0$.

La transformation \mathcal{T} peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation** ℓ_{vap} , **sublimation** ℓ_{sub} et de **fusion** ℓ_{fus} correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

Expression

L'enthalpie massique de changement d'état, $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ ne dépend que de la température T :

$$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = q_P(T)$ représente le transfert thermique massique lors de \mathcal{T} si elle est réalisée **de manière monobare**, avec $w_a = 0$.

La transformation \mathcal{T} peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation** ℓ_{vap} , **sublimation** ℓ_{sub} et de **fusion** ℓ_{fus} correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation** ℓ_{vap} , **sublimation** ℓ_{sub} et de **fusion** ℓ_{fus} correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

- ▶ on a évidemment : $\ell_{\text{liquéfaction}} = -\ell_{\text{vaporisation}}$

Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de **vaporisation** ℓ_{vap} , **sublimation** ℓ_{sub} et de **fusion** ℓ_{fus} correspondent à des transitions vers un état **plus désordonné** et sont donc toutes trois **positives**.

- ▶ on a évidemment : $\ell_{\text{liquéfaction}} = -\ell_{\text{vaporisation}}$
- ▶ on peut aussi définir **l'énergie interne massique de changement d'état**, notée $\Delta u_{1 \rightarrow 2}(T) = u_2(T, P_e(T)) - u_1(T, P_e(T))$ lors de la transformation \mathcal{T} . Elle ne dépend elle aussi que de la température.

Ordres de grandeur et variations

Fusion

valeurs à la température de fusion à P° , varient peu avec T de l'ordre de $5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H ₂ O	Fe
$\ell (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	333	233

Vaporisation

valeurs à la température de vaporisation à P° de l'ordre de $1 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H ₂ O	CO ₂
$\ell (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	2260	570

Ordres de grandeur et variations

Fusion

valeurs à la température de fusion à P° , varient peu avec T de l'ordre de $5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H ₂ O	Fe
$\ell (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	333	233

Vaporisation

valeurs à la température de vaporisation à P° de l'ordre de $1 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H ₂ O	CO ₂
$\ell (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	2260	570

- ▶ il faut 540 fois plus d'énergie pour vaporiser un gramme d'eau que pour le chauffer d'un degré
- ▶ $l_v(T)$ s'annule avec une tangente verticale au **point critique** (montré l'année prochaine), elle est à peu près constante loin du point critique

Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

On étudie la fusion et la vaporisation de l'eau par ébullition dans un calorimètre parfaitement calorifugé comportant un thermomètre, un agitateur, et une résistance chauffante. La pression atmosphérique au dessus du calorimètre est $P_0 = 1,0 \text{ atm}$. On note c la capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante entre 0°C et 100°C et μ la « valeur en eau du calorimètre » : la capacité thermique du (calorimètre + accessoires + air) est donc μc .

- ▶ À l'instant initial t_0 , une masse m_g de glace coexiste avec de l'eau liquide à $\theta = 0^\circ\text{C}$. La masse totale (liquide + glace) est m_{tot} .
- ▶ La résistance chauffante est alimentée avec une puissance constante \mathcal{P} . Le thermomètre indique une température constante jusqu'à l'instant t_1 où elle commence à croître jusqu'à atteindre $\theta = 100^\circ\text{C}$ à l'instant t_2 .

Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

On étudie la fusion et la vaporisation de l'eau par ébullition dans un calorimètre parfaitement calorifugé comportant un thermomètre, un agitateur, et une résistance chauffante. La pression atmosphérique au dessus du calorimètre est $P_0 = 1,0 \text{ atm}$. On note c la capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante entre 0°C et 100°C et μ la « valeur en eau du calorimètre » : la capacité thermique du (calorimètre + accessoires + air) est donc μc .

- ▶ À l'instant initial t_0 , une masse m_g de glace coexiste avec de l'eau liquide à $\theta = 0^\circ\text{C}$. La masse totale (liquide + glace) est m_{tot} .
 - ▶ La résistance chauffante est alimentée avec une puissance constante \mathcal{P} . Le thermomètre indique une température constante jusqu'à l'instant t_1 où elle commence à croître jusqu'à atteindre $\theta = 100^\circ\text{C}$ à l'instant t_2 .
- 1 Décrire les transformations (donner P , θ et la composition) subies par l'eau liquide et la glace de t_0 à t_2 et les représenter dans le diagramme P, T .
 - 2 On raisonne sur le système formé de l'intégralité de l'eau et du calorimètre.
 - a En étudiant sa variation d'enthalpie de t_0 à t_1 , établir une relation entre la chaleur de fusion $\ell_f(\theta_1)$, \mathcal{P} , $t_1 - t_0$, et m_g .
 - b Établir de même une relation entre m_{tot} , c , \mathcal{P} , $\theta_2 - \theta_1$, $t_2 - t_1$ et μ .
 - c En déduire $\ell_f(0^\circ\text{C})$ en fonction de c , m_{tot} , m_g , μ et les durées $t_1 - t_0$ et $t_2 - t_1$.

Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

- 1 Une fois 100°C atteint, on place le système sur une balance et on maintient \mathcal{P} constante.
 - a Décrire à nouveau l'évolution de l'eau sous ses différentes formes.
 - b Que représente la masse m_b indiquée par la balance ? En déduire que m_b va diminuer.
 - c $m_b = m_{tot}/2$ à l'instant t_3 . Déterminer la chaleur latente de vaporisation $l_v(100^{\circ}\text{C})$ en fonction de c, μ, m_{tot} , des durées $t_2 - t_1$ et $t_3 - t_2$ et de $\theta_2 - \theta_1$.

Correction

- 1
 - $t_0 \rightarrow t_1$ fusion à $\theta = 0^\circ$ et P_e : que du liquide à t_1 .
 - $t_1 \rightarrow t_2$ chauffage de l'eau liquide $\theta \rightarrow \theta_2$
- 2 Système = eau + calorimètre + accessoires + gaz, chemin choisi
 - ▶ fusion d'une masse m_g à θ_1 : $\Delta H_g = m_g l_f(\theta_1)$,
 - ▶ chauffage de $\theta_1 0^\circ\text{C}$ à $\theta_2 = 100^\circ\text{C}$
 - ▶ masse M d'eau liquide $\Delta H_l = Mc(\theta_2 - \theta_1)$,
 - ▶ calorimètre : $\Delta H_{\text{calo}} = \mu c(\theta_2 - \theta_1)$

Or $\Delta H = Q_P + W_a = \mathcal{P}(t_2 - t_0)$ et $\Delta H_g = \mathcal{P}(t_1 - t_0)$

$$l_f(\theta_1) = \frac{M + \mu}{m_g} c (\theta_2 - \theta_1) \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_1}.$$

- 3
 - a Vaporisation par ébullition,
 - b m_b = masse de calo+ liquide car la pression atmo s'exerce partout autour. m_b diminue puisqu'une partie de l'eau passe sous forme de vapeur.
 - c système = masse $M/2$ qui se vaporise à θ_2 , $P_e = P_s(\theta_2)$:
 $\Delta H = \frac{1}{2} M l_v(\theta_2) = \mathcal{P}(t_3 - t_2).$

$$l_v(\theta_2) = \frac{2(M + \mu)}{M} c (\theta_2 - \theta_1) \frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1}.$$

Indispensable

- ▶ expression du premier principe
- ▶ travail des forces de pression pour des compressions brutales et quasistatiques
- ▶ énergie interne et capacité thermique du GP et de la phase condensée idéale
- ▶ savoir retrouver variation d'énergie interne, travail et transfert pour les différentes transformations
- ▶ définition de l'enthalpie, lien avec les transformations monobares
- ▶ enthalpie et capacité thermique du GP et de la phase condensée
- ▶ chaleur latente de changement d'état

1. Énergie échangée lors d'une transformation
2. Premier principe de la thermodynamique
3. Énergies internes de systèmes modèles
4. Bilans d'énergie
5. Enthalpie
6. Feynman

Feynman sur l'énergie

« The Feynman lectures on Physics, vol I, chap 4 : Conservation of Energy »

http://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_04.html

In this chapter, we begin our more detailed study of the different aspects of physics, having finished our description of things in general. To illustrate the ideas and the kind of reasoning that might be used in theoretical physics, we shall now examine one of the most basic laws of physics, the conservation of energy.

There is a fact, or if you wish, a law, governing all natural phenomena that are known to date. There is no known exception to this law—it is exact so far as we know. The law is called the conservation of energy. It states that there is a certain quantity, which we call energy, that does not change in the manifold changes which nature undergoes. That is a most abstract idea, because it is a mathematical principle ; it says that there is a numerical quantity which does not change when something happens. It is not a description of a mechanism, or anything concrete ; it is just a strange fact that we can calculate some number and when we finish watching nature go through her tricks and calculate the number again, it is the same. (Something like the bishop on a