2023/2024

CMO 3 :

1^{er} principe appliqué à un système fermé

Pascal CLAIN / Didier GOSSARD

Plan

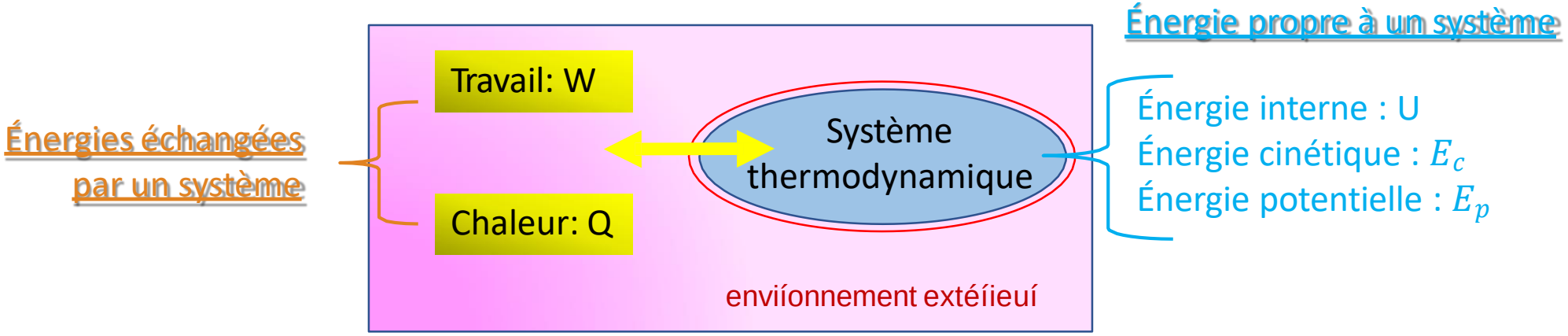
- Introduction (Rappel)
- Énergies d'un système thermodynamique
  - Énergie propre à un système (U, E_m)
  - Énergies échangées par un système
    - ✓ Travail
    - ✓ Chaleur, coefficients calorimétriques et Relation de Mayer (GP)
- Premier principe de la thermodynamique
- Variation d'énergie interne d'un système simple
  - Application pour un Gaz parfait : Transformations isochore, isobare, isotherme, adiabatique, cycle thermodynamique
    - ✓ Nouvelle fonction d'état : enthalpie, H

Rappel: système thermodynamique

►Un système thermodynamique est une partie de l'espace matériel, séparée du reste de l'univers thermodynamique (environnement extérieur) au moyen d'une **surface de contrôle** (ou bord) réelle ou imaginaire, rigide ou déformable, appelée **frontière**.

► Un système thermodynamique peut être le siège de **transformations internes et d'échanges de matière et / ou d'énergie** avec l'environnement externe

►Un système thermodynamique peut être décrit par des fonctions d'état, variables d'état, équation d'état.



Énergie propre à un système

►Énergie interne U, liée aux interactions et mouvements entre les particules constitutives du système. Elle est essentiellement liée aux liaisons chimiques intramoléculaires et à l'agitation thermique et correspond à l'énergie cinétique (désordonnée) des particules du système. Elle concerne un aspect microscopique de l'énergie et on ne peut pas la quantifier directement.

$U=\sum_i (E_{ci}+ E_{pij})$; U est une fonction d'état

►Énergies externes dépendant de sa position (énergie potentielle E_p) et de son mouvement (énergie cinétique E_c). La somme définie l'énergie mécanique du système : $E_p+ E_c = E_m$

► L'énergie totale d'un système est donc : E = U + Ep + Ec

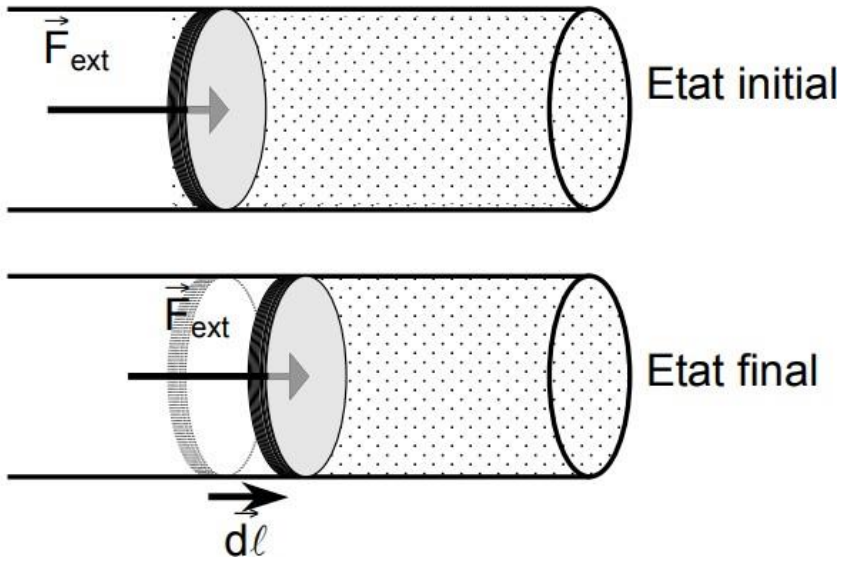
Énergies échangées par un système : le travail (W)

- Le **travail** est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique.

  W n'est pas une fonction d'état.

$$\delta W = \vec{F}_{ext}.\vec{d\ell}$$

exemple : compression d'un gaz dans un piston



$$\delta W = F_{ext}.dl = P_{ext}S\ dl$$

Transformation irréversible

$$\delta W = -P_{ext}dV$$

Transformation réversible

$$\delta W = -P\ dV$$

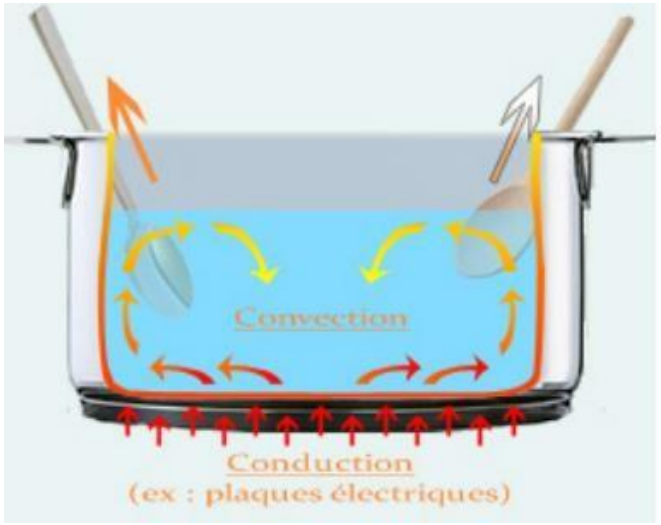
Compression : $\delta W > 0$ car $dV < 0$ (gain)

Détente : $\delta W < 0$ car $dV > 0$ (perte)

Énergies échangées par un système : la chaleur (Q)

►La **chaleur** est un transfert d'énergie qui ne découle pas du déplacement du point d'application d'une force.

►La chaleur rend compte de l'énergie microscopique transférée au système. Elle concerne les mêmes variables que l'énergie interne.



► Un transfert de chaleur correspond à une variation du "désordre" microscopique.

►Le transfert de chaleur est directement lié à la température : la chaleur ne peut passer que du système le plus chaud vers le système le plus froid

► Q n'est pas une fonction d'état.

Variation de la chaleur et coefficients calorimétriques

Dans le cas d'une transformation **réversible**, la variation de la chaleur peut s'exprimer dans les deux repères :

Q(T,V) → $\delta Q = Cv\ dT + l\ dV$

Q(T,P) → $\delta Q = Cp\ dT + h\ dP$

C_V : capacité calorifique à V=cst (transf. Isochore) ; C_P : capacité calorifique à P=cst (transf. Isobare) ;
l et h : coefficients calorimétriques ou coefficients de dilatation isotherme (unités : l en Pa et h en m^3)

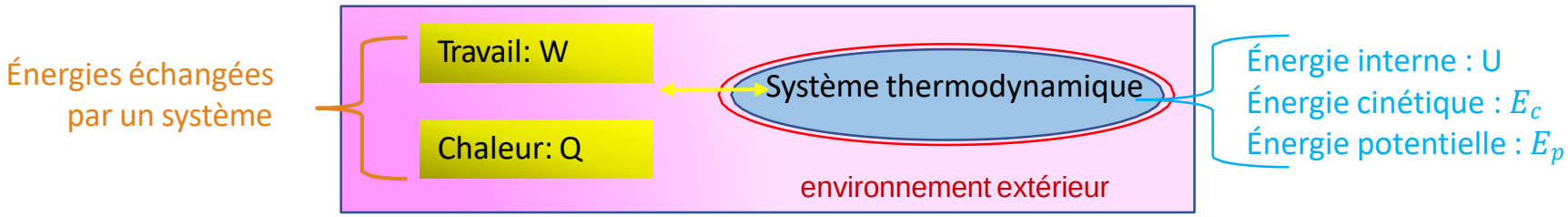
Coefficients calorimétriques d'un GP– Relation de Mayer (Cours p53-54)

- on définit $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ toujours > 1 (gaz réels) ; $C_p = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1}$ $(J.K^{-1})$; $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ $(J.K^{-1})$

- C_P et C_V sont reliés de par la relation :

$C_P - C_V = nR$ et $\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{i+2}{i}\right)$ avec i = 3 (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

Premier principe de la thermodynamique



- Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie de l'ensemble {système + milieu extérieur} pour un système fermé limité par une surface au travers de laquelle peuvent s'effectuer des échanges énergétiques.

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = W + Q \ ; \text{ avec } \Delta U = U_2 - U_1 \text{ et } \Delta E_p = E_{p2} - E_{p1} \text{ et } \Delta E_c = E_{c2} - E_{c1}$$

- C'est le bilan où, dans un repère galiléen, la variation d'énergie totale du système entre deux états 1 et 2 est égale à la somme des travaux et chaleurs reçus par le système pendant son évolution entre ces deux états.

Premier principe de la thermodynamique

- Le premier principe exprime l'équivalence entre les diverses formes d'énergie.
- Examinons quelques cas particuliers :
  - en mécanique, on néglige les effets thermiques (ΔU et Q n'apparaissent pas), le premier principe s'écrit alors : $\Delta E_p + \Delta E_c = W(F_{ext})$: c'est le théorème de l'énergie mécanique
  - si on s'intéresse à des transformations n'impliquant pas de variations d'énergie mécanique, le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$
  - si le passage de l'état 1 vers l'état 2 est adiabatique c.à.d. qu'il ne fait pas intervenir d'échange d'énergie avec l'extérieur, alors : $\Delta U = W$; $(Q = 0)$

    La variation d'énergie interne est alors due au travail des forces extérieures
  - si le système n'est pas soumis au travail d'une force extérieure : $\Delta U = Q$

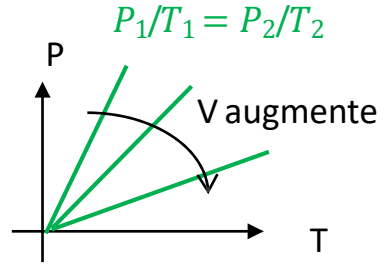
Application de 1er principe pour un Gaz parfait

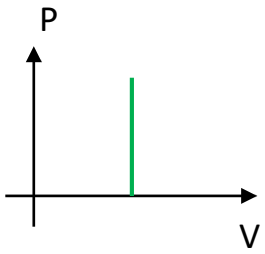
► Transformation isochore :

V=cste au cours de la transformation

(loi de Gay–Lussac)

$$\frac{nRT}{P} = V = cst \rightarrow \frac{T}{P} = cst$$



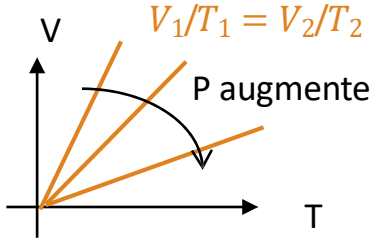


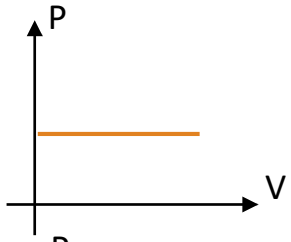
► Transformation isobare :

P=cste à chaque instant de la transformation

(loi de Charles)

$$\frac{nRT}{V} = P = cst \rightarrow \frac{T}{V} = cst$$



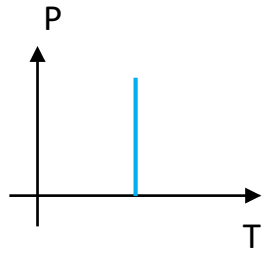


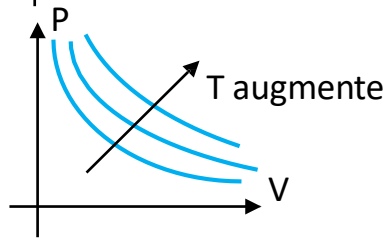
► Transformation isotherme :

T=cste à chaque instant de la transformation

(loi de Charles)

$$\frac{PV}{nR} = T = cst \rightarrow PV = cst$$



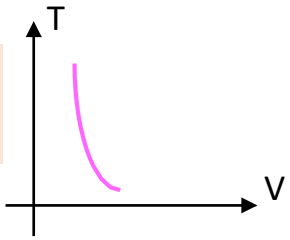


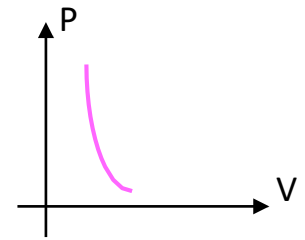
► Transformation adiabatique :

Q= 0 pas d'échange pas de chaleur avec l'extérieur

(loi de Laplace Trans. Rév.)

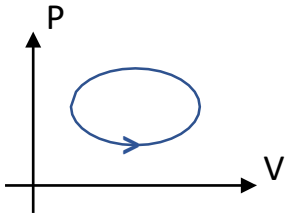
$PV^{\gamma} = cst$ et $TV^{\gamma-1} = cst$

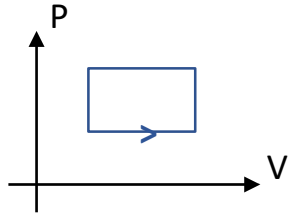


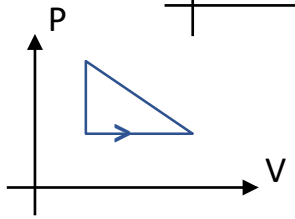


► Cycle thermodynamique :

l'état final est le même que l'état initial







Gaz parfait : Pour chaque transformation, on cherche :

- **Travail :**

Transformation irréversible

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Transformation réversible

$$\delta W = -P\, dV$$

- **Chaleur :**

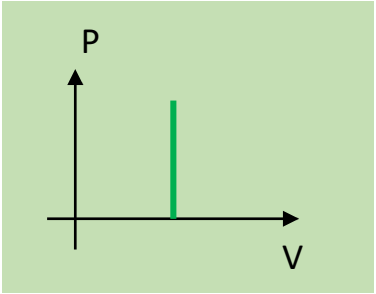
$$\delta Q = Cv\, dT + l\, dV$$

$$\delta Q = Cp\, dT + h\, dP$$

- **1er principe**

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = W + Q$$

Application : Trans. isochore d'un gaz parfait



Seules les variables p et T varient (V = cst) $\rightarrow dV=0$

le système passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant que de la chaleur.

► Travail : $\delta W = -P_{ext}dV$ = 0 $\rightarrow$ W=0

Rq : Un fluide incompressible n'échange pas de travail mécanique avec l'extérieur, puisque dV = 0 (Cours p52)

► Chaleur : Q(V,T)

On définit *la capacité calorifique à volume constant* C_V par : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)$ (en J K^{-1})

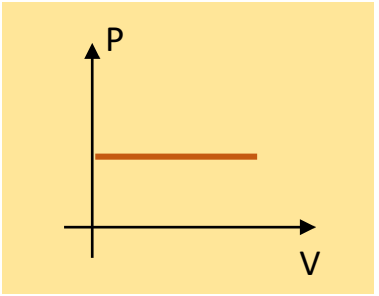
C_V représente la quantité de chaleur à fournir au système pour élever sa température de 1 K.

Rq : C_V = (i /2) n R avec i = 3 (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

On a : δQ = C_V .dT $\rightarrow$ Q = C_V ΔT

► 1er principe : la variation d'énergie interne est égale à la chaleur reçue à volume constant : $\Delta U = Q + \cancel{W} = C_V \Delta T$

Application : Trans. isobare d'un gaz parfait



Seules les variables V et T varient (P = cst) → dP=0

le système passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant de la chaleur et du travail par l'intermédiaire des forces de pression extérieures.

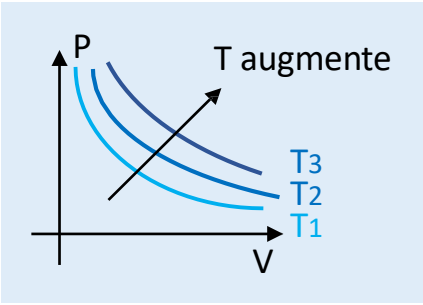
- Travail : P = cst= P_{ex} $$W = \int \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} dV = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext} \Delta V$$
- Chaleur : Q(P,T) → $\delta Q(P,T) = C_p dT$
  - On définit *la capacité calorifique à pression constante* C_P par : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (en J K^{-1})
- 1er principe : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = -P_{ext}(V_2 - V_1) + Q$

  d'où la chaleur reçue : $Q = (U_2 - U_1) + P_{ext}(V_2 - V_1) = (U_2 + P_{ext} V_2) - (U_1 + P_{ext} V_1)$
  - On définit ainsi une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie : H(U, p, V) : $H = U + PV$ (Cours p51-52)

  Donc à P=cst → $Q = \Delta H = H_2 - H_1 = C_P$ dT

  C_P= n R (i + 2)/ 2 avec i = 3 (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

Application : Trans. isotherme d'un gaz parfait



Seules les variables V et P varient (T = cst) $\rightarrow dT$=0

le système passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant de la chaleur et du travail par l'intermédiaire des forces de pression extérieures.

- Travail :

T = cst $\quad W = \int \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Ce terme est : > 0 pour une compression et < 0 pour une détente

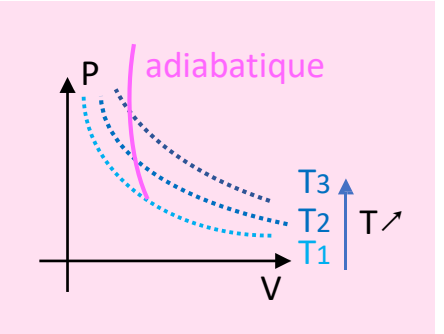
- Chaleur :

L'énergie interne $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ (Loi de Joule)

- 1er principe : 1er principe : $\Delta U = W + Q = 0 \rightarrow Q = -W$

La chaleur reçue par le gaz est égale au travail des forces de pression.

Application : Trans. adiabatique d'un gaz parfait



V, P et T varient et Q=cst : pas de transfert de chaleur (δQ =0)

- Travail : $W = \int \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} dV = \Delta U$
- Chaleur : δQ =0 → Q = 0
- 1er principe : dU = δW + δQ = δW → C_V dT + P dV = 0 et P=nRT/V

→ C_V dT+ nRT $\frac{dV}{V}$ = 0 → $\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V}\frac{dV}{V}$ =0

or C_P- C_V=nR (relation de Mayer) → $\frac{nR}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V}$ - 1

Soit $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$, on a donc $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0$ → ln(T) + $(\gamma - 1)$ ln(V) = cst

D'où $TV^{\gamma-1}$ =cst (1ère relation de Laplace)

En utilisant l'équation d'état d'un GP, on peut déduire les deux autres formes

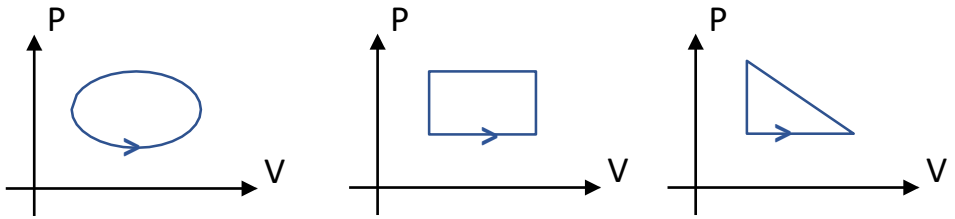
PV^{γ} =cst (2ème relation de Laplace) et $T^{\gamma}P^{1-\gamma}$ =cst (3ème relation de Laplace)

Application de 1er principe pour un Gaz parfait

Transf. adiabatique	Transf. isotherme	Transf. isobare	Transf. isochore
$pV^{\gamma} = cste$ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$	$T = cste$	$p = cste$	$V = cste$
$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}$	$W = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$W = -p\Delta V$	$W = 0$
$\Delta U = C_V \Delta T$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = C_V \Delta T$	$\Delta U = C_V \Delta T$
$Q = 0$	$Q = -W$	$Q = \Delta H = C_p \Delta T$	$Q = \Delta U$

Résumé des transformations (transf.) réversibles pour un gaz parfait

Application : Cycle thermodynamique



Un cycle est une transformation telle que l'état final du système est égal à son état initial.
L'énergie totale étant une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est donc nulle.

► 1er principe : $dU = \delta W + \delta Q = 0$

Les variations totales de chaleur et du travail sur un cycle se calculent à partir de la somme de toutes les variations élémentaires de ces grandeurs sur les chemins élémentaires qui forment le cycle.

Merci Pour Votre Attention !