

# Partie 2 – Premier principe de la thermodynamique

## I. Energie et modes de transfert d'énergie

→ formes d'énergie, travail : transfert mécanique, chaleur : transfert thermique

## II. Enoncé du 1<sup>er</sup> principe

→ énergie interne, enthalpie, cycle

## III. Application du 1<sup>er</sup> principe aux transformations des gaz parfaits

→ lois de Mayer, Joule, Laplace, calcul des coefficients thermiques

## IV. Application du 1<sup>er</sup> Principe aux changements d'états

→ diagramme de phase, enthalpie de changement d'état

# Partie 2 – Premier Principe de la thermodynamique

## I. Energie et modes de transfert d'énergie

### 1. Les formes d'énergie

→ Rappels sur l'énergie (dimensions, unités), énergie macroscopique, énergie microscopique, convention de signe

### 2. Travail : transfert d'énergie mécanique

→ définition, travail des forces de pression, exemples de calcul

### 3. Chaleur : transfert d'énergie thermique

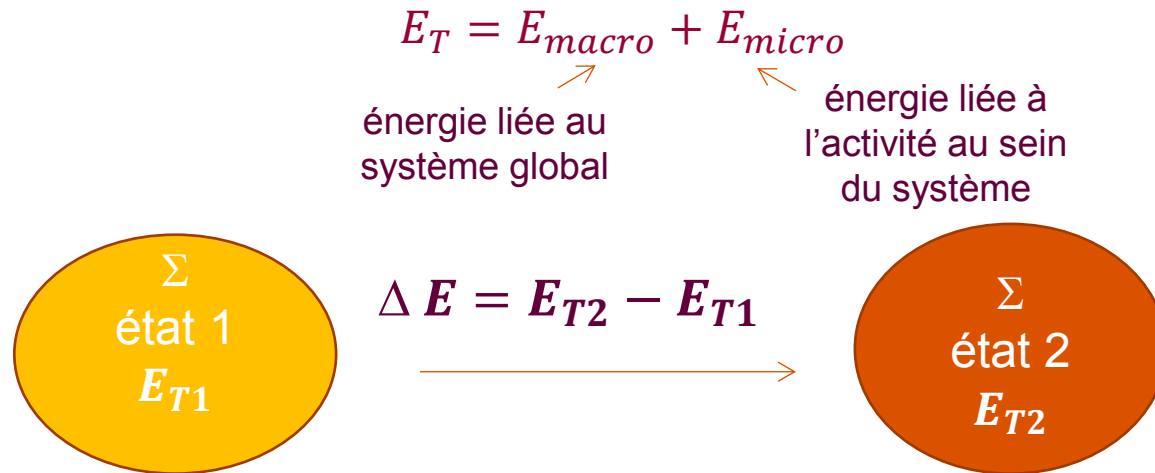
→ définition, modes de transfert thermique, capacités thermiques

## 1. Les formes d'énergie

➤ **Energie** : « mesure » de la capacité d'un  $\Sigma$  à modifier son état

→ **Évolution du système**  $\Leftrightarrow$   $\Sigma$  gagne ou perd de l'énergie et/ou transforme de l'énergie d'une forme à une autre (exemple de la chute libre : transformation  $E_p \rightarrow E_c$ )

⇒ La thermodynamique doit prendre en compte deux formes d'énergie :



→ Puissance : **débit d'énergie**

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t} \rightarrow \frac{dE}{dt}$$

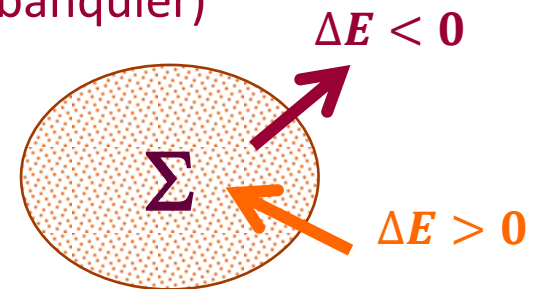
# 1. Energie et modes de transfert d'énergie

### ➤ Dimensions - unités

- $[\Delta E] = [E] = [F]L = [mv^2] = ML^2T^{-2}$   
unité SI : le joule  $\rightarrow 1\text{J} = 1\text{N.m} = 1\text{kgm}^2\text{s}^{-1}$
- $[P] = \frac{[E]}{T} = ML^2T^{-3}$   
unité SI : le watt  $\rightarrow 1\text{W} = 1\text{N.ms}^{-1}$

### autres unités d'énergie :

- 1 calorie (cal) = 4,1855 J  $\rightarrow$  unité historique (!  $\neq 1\text{ Cal} = 4185,5\text{ J}$  – alimentation)
  - 1 électron volt (e.V) =  $1,6 \times 10^{-19}\text{ J}$   $\rightarrow$  physique à l'échelle atomique et subatomique
  - 1 kWh =  $3,6 \cdot 10^6\text{ J}$   $\rightarrow$  industrie électrique
- **Convention de signe : toujours /  $\Sigma$**  (convention du banquier)
- Si  $\Sigma$  **reçoit** de l'énergie du ME  $\rightarrow \Delta E > 0$  pour  $\Sigma$
  - Si  $\Sigma$  **cède** de l'énergie au ME  $\rightarrow \Delta E < 0$  pour  $\Sigma$



### 1. Les formes d'énergie

#### ➤ Energie macroscopique

- concerne l'ensemble du système :  
→ c'est l'énergie mécanique macroscopique du système :  $E_m$
- Rappel mécanique du point :

$$E_m = E_c + E_p$$

avec :

- $E_c$  → **énergie cinétique** : énergie du système liée à son mouvement
- $E_p$  → **énergie potentielle** : énergie disponible sous l'action d'une force (de pesanteur, élastique, électrique...)

- Pour une masse ponctuelle soumise à des **forces conservatives** :

$$\Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p = 0$$

- Pour une masse ponctuelle soumise à des **forces non conservatives** :

$$\Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p = W_{Fnc}$$

### 1. Les formes d'énergie

#### ➤ Energie microscopique

- Résulte de l'agitation thermique à l'intérieur du système → **Energie interne :  $U$**

$$U = \sum \varepsilon_{\mu}$$

- $\varepsilon_{c\mu}$  : énergie cinétique de translation, de rotation et de vibration des molécules  
→ énergie dite « sensible »
- $\varepsilon_{p\mu,i}$  : énergie potentielle intermoléculaire (forces de liaison)  
→ énergie dite « latente »  
énergie « sensible » + énergie « latente » = énergie « thermique »
- $\varepsilon_{p,\mu,\chi}$  : énergie de cohésion intramoléculaire (énergie chimique)
- $\varepsilon_{p,\mu,nucl}$  : énergie de cohésion du noyau (énergie nucléaire)

(dans ce cours on ne considère que les variations d'énergie thermique)

### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

#### ➤ Définition

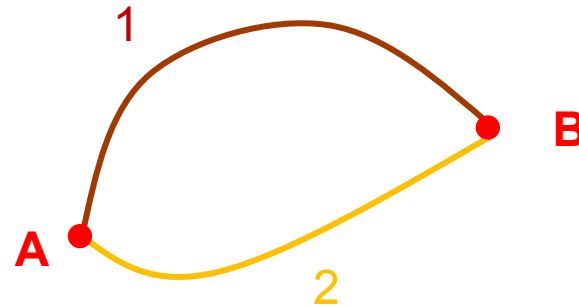
$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$  → travail élémentaire exercé par une force  $\vec{F}$  le long d'un déplacement  $\vec{dl}$

#### ➤ Rappels mécanique du point :

- Si  $\vec{F}$  conservative  $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = -dE_p$  et  $dE_m = dE_c + dE_p = 0$
- Si  $\vec{F}$  non conservative :  $dE_m = \delta W_{Fnc} \neq 0$

→ Le travail est une grandeur de parcours, ce n'est pas une fonction d'état !

$$W^1_{AB} = \int_{\widehat{AB}}^1 \vec{F} \cdot \vec{dl} \neq W^2_{AB} = \int_{\widehat{AB}}^2 \vec{F} \cdot \vec{dl}$$



- #### ➤ Échange d'énergie du système liée à un déplacement ordonné des constituants (imposé par la force)

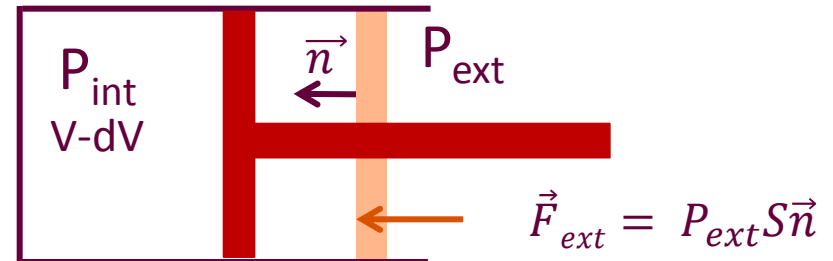
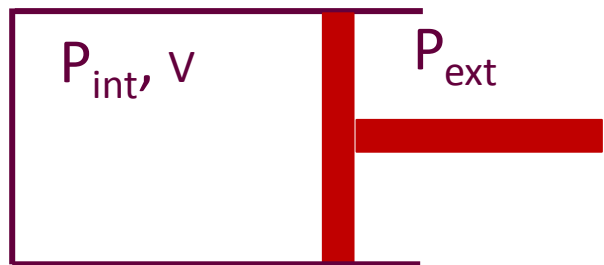
### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

**Travail** = travail des forces mécaniques macroscopiques **externes** s'exerçant sur  $\Sigma$

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl}$$

$\delta W$  = énergie échangée entre le ME et le  $\Sigma$  sous l'action de  $\vec{F}_{ext}$ .

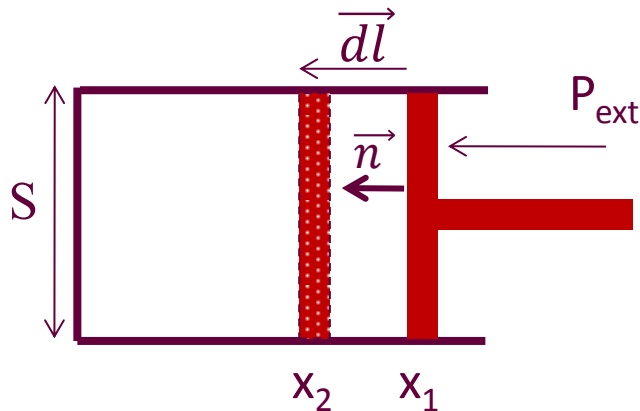
**Travail de forces de pression** (ex : cas de systèmes de fluides (liq., gaz) )



$\Sigma$  = gaz contenu dans un piston de volume  $V$

### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

$\Sigma$  = gaz contenu dans un piston de volume  $V$



$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = F_{ext} dl = \frac{F_{ext}}{S} S dl$$

$$S dl = dV_{ext} = -dV_{gaz} = -dV$$

Travail des forces de pression

$$\delta W = -P_{ext} dV$$
$$W^{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

#### ➤ Travail des forces de pression



- **compression** :  $dV < 0$     $\delta W > 0$ 
  - $\Sigma$  **reçoit** de l'énergie du ME sous forme de travail
  - le travail est dit **résistant** (le ME fournit du W)
  
- **détente** :  $dV > 0 \Rightarrow \delta W < 0$ 
  - $\Sigma$  **cède** de l'énergie au ME sous forme de travail
  - le travail est dit **moteur** (le ME reçoit du W)
  
- Si  $P_{ext} = 0$  (*détente dans le vide*) →  $W = 0$
- Si  $\Sigma$  incompressible :  $dV = 0 \rightarrow W = 0$

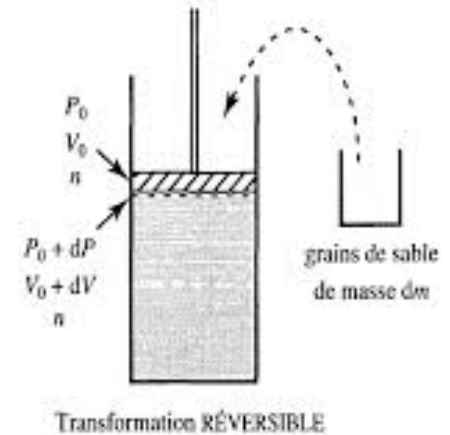
## 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

### ➤ Travail des forces de pression : transformation réversible

équilibre continu de pression avec l'extérieur :  $P_{ext} = P_{int} = P$

$$\delta W_{rév} = -P dV$$

$$\rightarrow W_{rev}^{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

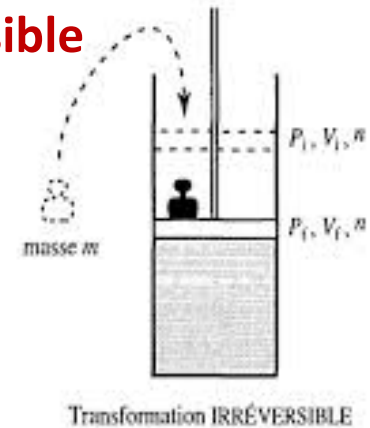


### ➤ Travail des forces de pression : transformation irréversible

pas d'équilibre continu de pression avec l'extérieur

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

$$\rightarrow W_{irr}^{12} = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV$$



## 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

### ➤ Interprétation graphique : exemple de la compression d'un gaz parfait

- détente isotherme ( $T = \text{cste}$ ) réversible d'un gaz parfait :

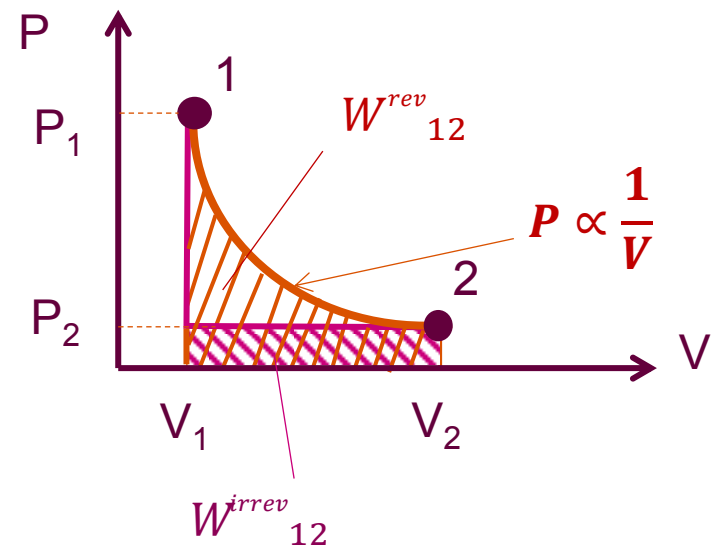
$$P(V) = \frac{nRT}{V} \rightarrow W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dv}{V}$$

$$W^{rev}_{12} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- détente monotherme ( $T_1 = T_2$ ) irréversible d'un gaz parfait :

$$W^{irrev}_{12} = -P_{ext}(V_2 - V_1) = P_2(V_1 - V_2)$$

$P(V)$  : diagramme de Clapeyron



$W =$  aire comprise sous la courbe  $P(V)$  décrivant la transformation de (1) à (2)

→  $W$  dépend du chemin suivi!  $W$  n'est pas une grandeur d'état, c'est une grandeur de parcours

→ Le sens de parcours indique le signe de  $dV$  et donc de  $\delta W$

### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

➤ Exemples de calcul de travail :

*1 kg d'azote se détend de manière réversible de  $V_i = 0,1 \text{ m}^3$  jusqu'à  $V_f = 2V_i$ . La température initiale est  $T_i = 300\text{K}$ . Calculer le travail échangé par le système dans les deux cas suivants :*

a. La détente est isobare

b. La détente est isotherme

### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

#### ➤ Exemples de calcul de travail :

1 kg d'azote (considéré comme un gaz parfait) se détend de manière réversible de  $V_i = 0,1 \text{ m}^3$  jusqu'à  $V_f = 2V_i$ . La température initiale est  $T_i = 300\text{K}$ . Calculer le travail échangé par le système dans les deux cas suivants :

#### a. La détente est isobare

$$\begin{array}{ccc} \text{État i} & \xrightarrow{\hspace{10em}} & \text{État f} \\ V_i, P_i = P, T_i & & V_f = 2V_i, P_f = P_i = P, T_f \end{array}$$

$$\delta W = -PdV \rightarrow W_{if} = -P(V_f - V_i) = -PV_i$$

$$\text{Or } P = P_i = \frac{nRT_i}{V_i} \rightarrow W_{if}^{isoP} = -\frac{nRT_i V_i}{V_i} = -nRT_i < 0$$

Le système a perdu de l'énergie.

### 2. Travail : transfert d'énergie d'origine mécanique

#### ➤ Exemples de calcul de travail :

1 kg d'azote (considéré comme un gaz parfait) se détend de manière réversible de  $V_i = 0,1 \text{ m}^3$  jusqu'à  $V_f = 2V_i$ . La température initiale est  $T_i = 300\text{K}$ . Calculer le travail échangé par le système dans les deux cas suivants :

#### b. La détente est isotherme

$$\begin{array}{ccc} \text{État i} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & \text{État f} \\ V_i, P_i, T_i = T & & V_f = 2V_i, P_f, T_f = T_i = T \end{array}$$

$$\delta W = -PdV$$

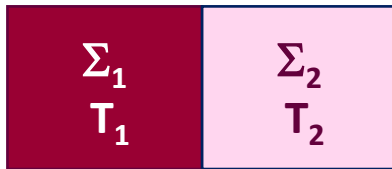
$$\text{Or } P = \frac{nRT}{V} \rightarrow W_{if}^{isoT} = - \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT_i \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT_i \ln 2 < 0$$

Le système a perdu de l'énergie.

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

#### ➤ définition

chaleur ( $Q$ ) = échange d'énergie thermique entre  $\Sigma$  et ME



État initial  $T_2 < T_1$



État final  $T'_2 = T'_1$

A et B en contact thermique => échange d'énergie sous forme de chaleur jusqu'à équilibre thermique :  $T'_2 = T'_1$

Le corps froid ( $\Sigma_2$ ) a reçu de la chaleur du corps chaud ( $\Sigma_1$ ) .

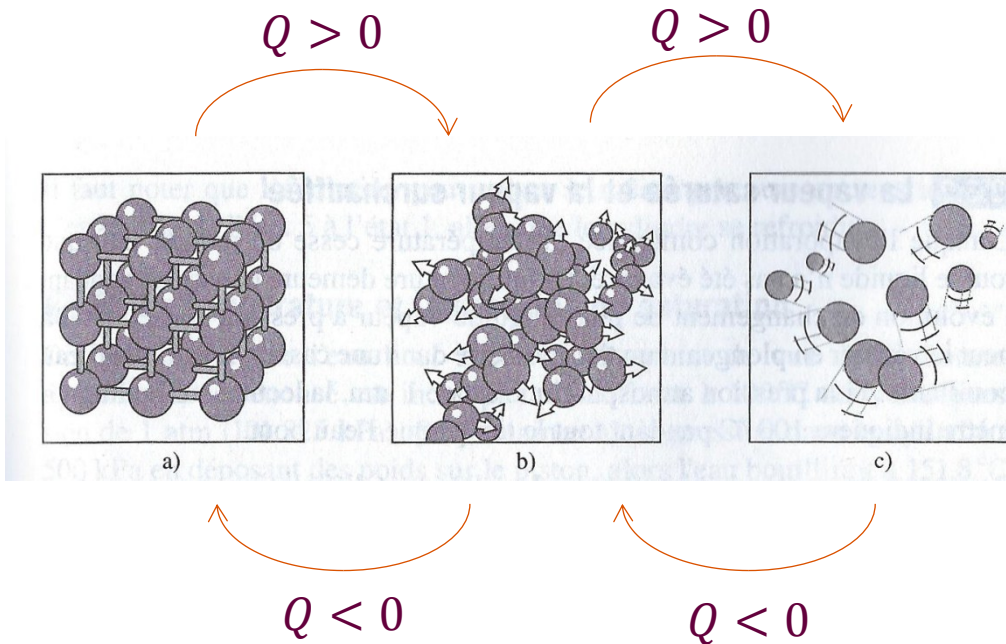
Le corps chaud ( $\Sigma_1$ ) a fourni de la chaleur au corps froid ( $\Sigma_2$ ) .

Échange d'énergie du système liée aux mouvements désordonnés des constituants (agitation thermique)

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

$Q = \text{transferts d'énergie liés} :$

- à  $\Delta T \rightarrow$  variation de l'énergie « sensible » (énergie cinétique des constituants)
- à des changements d'état  $\rightarrow$  variation de l'énergie « latente » (liaisons intermoléculaires)



$Q > 0$  :  $\Sigma$  **reçoit** de l'énergie sous forme de chaleur du milieu extérieur  
 $\Rightarrow$  augmentation de l'énergie thermique du système  
 $\Rightarrow T \nearrow$  ou l'état d'agrégation du système change vers un état plus désordonné

$Q < 0$  :  $\Sigma$  **fournit** de l'énergie sous forme de chaleur au milieu extérieur  
 $\Rightarrow$  diminution de l'énergie thermique du système  
 $\Rightarrow T \searrow$  ou l'état d'agrégation du système change vers un état plus ordonné

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

Les échanges d'énergie sous forme de chaleur  $Q$  peuvent se faire par :

- **Conduction**

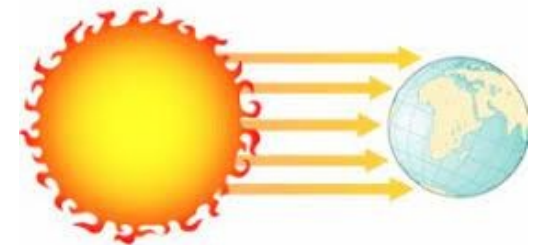
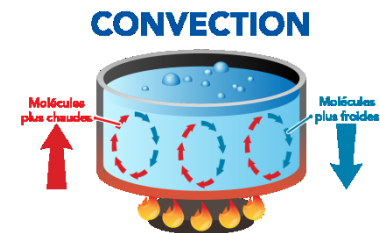
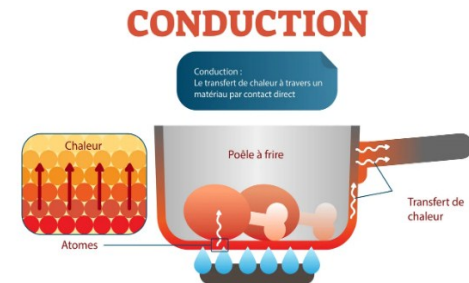
→ Chaleur échangée par transmission d'énergie cinétique des particules, sans déplacement de matière, globalement des particules qui « vibrent » le plus (à plus haute  $T$ ) vers celles qui « vibrent » moins.

- **Convection**

→ Chaleur échangée par transmission d'énergie via le mouvement d'un fluide (exemple convecteur domestique)

- **Rayonnement**

→ Chaleur échangée par émission d'ondes électromagnétiques (photons)



### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

#### ➤ Capacité thermique

ystème fermé:

s'il existe un gradient de température  $dT$ , le transfert de chaleur  $\delta Q$  s'exprime par :

- $\delta Q = C_V dT$  à  $V$  *cst*
- $\delta Q = C_P dT$  à  $P$  *cst*

$\delta Q$  n'est pas une dte  
 $Q$  n'est pas une fonction d'état

$C_V$  et  $C_P$  sont appelées **capacités thermiques** à  $V$  *cst* et  $P$  *cst*

Capacité thermique = capacité d'un corps à absorber ou restituer de l'énergie thermique

	Capacités thermiques	Capacités thermiques molaires	Capacités thermiques massiques
V <i>cst</i>	$C_V (J \cdot K^{-1})$	$c_V (J \cdot K^{-1} mol^{-1})$	$c_V (J \cdot K^{-1} kg^{-1})$
P <i>cst</i>	$C_P (J \cdot K^{-1})$	$c_P (J \cdot K^{-1} mol^{-1})$	$c_P (J \cdot K^{-1} kg^{-1})$
intensif extensif	extensif	intensif	intensif

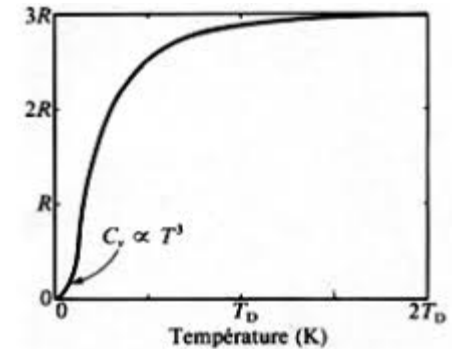
### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

➤ Capacités thermiques

- peuvent dépendre de la température :  $C(T)$
- dépendent du matériau : état d'agrégation, masse molaire...

➤ cas des solides

- Loi empirique de Dulong et Petit :  $c_v^{mol} = 3R \rightarrow c_v^{mas} = \frac{3R}{M}$   
(non valable à basse température)
- Phase condensée idéale (incompressible, indilatable) :  $C_V = C_P = C$



- cas des gaz parfaits :  $c_V^{mol}$  est liée aux degrés de liberté de mouvement de la molécule

	gaz parfait monoatomique	gaz parfait diatomique
$c_V^{mol}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

#### ➤ Capacité thermique : données tabulées

Substance	Phase	Capacité thermique massique ( $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ )
<u>Air (sec)</u>	gaz	1 005
<u>Aluminium</u>	solide	897
<u>Diazote</u>	gaz	1 042
<u>Cuivre</u>	solide	385
<u>Dioxygène</u>	gaz	920
<u>Eau</u>	gaz	1 850
	liquide	4 185
	solide (0 °C)	2 060
<u>Éthanol</u>	liquide	2 460
<u>Fer</u>	solide	444
<u>Graphite</u>	solide	720
<u>Hélium</u>	gaz	5 193
<u>Hexane</u>	liquide	≈ 2 267,95
<u>Dihydrogène</u>	gaz	14 300
<u>Mercure</u>	liquide	139
<u>Or</u>	solide	129
<u>Zinc</u>	solide	380

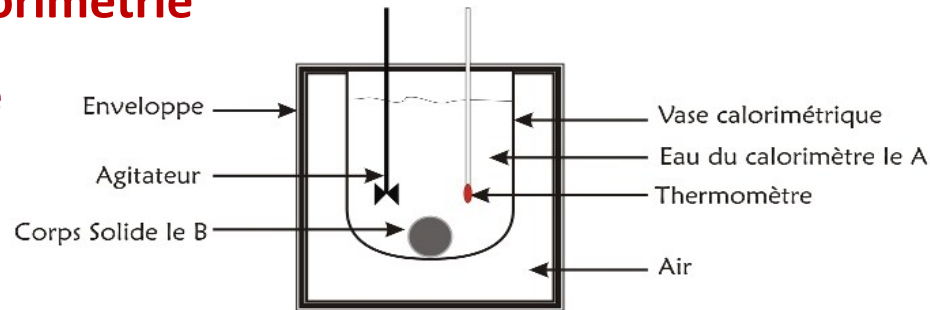
Exemples de capacités thermiques massiques à pression constante (CNTP)

## 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

### ➤ Capacité thermique : calorimétrie

Calorimètre : enceinte adiabatique

$$Q_A + Q_B = 0$$



$$c_{mA} \cdot m_A (T_f - T_A) + c_{mB} \cdot m_B (T_f - T_B) = 0 \rightarrow c_{mB} = - \frac{c_{mA} m_A (T_f - T_A)}{m_B (T_f - T_B)}$$

➤ **Thermostat** : pour  $\Sigma = \{A + B\}_{adiabatique}$ ,

état initial :  $A @ T_A + B @ T_B$

État final :  $A \text{ et } B @ T_f$

$$T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

Si  $C_A \gg C_B$  :  $T_f \rightarrow T_A$  et A est appelé **thermostat**

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

#### ➤ Exemples de calcul de chaleur :

1. *Le système de refroidissement d'un moteur contient 30L d'eau. Si pendant un court fonctionnement l'eau a reçu 2000 kJ, de combien sa température a-t-elle augmenté?*
2. *Combien de temps faut-il pour faire bouillir 1L d'eau initialement à 20 °C à l'aide d'une bouilloire électrique de 2kW ?*

*On donne :  $C_p^{mass}(eau) = 4,185 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$*

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

#### ➤ Exemples de calcul de chaleur :

1. *Le système de refroidissement d'un moteur contient 30L d'eau. Si pendant un court fonctionnement l'eau a reçu 2000 kJ, de combien sa température a-t-elle augmenté?*

$$Q = mc_p(\text{eau})\Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{Q}{mc_p(\text{eau})}$$

$$AN : \Delta T = \frac{2000 \cdot 10^3}{30 \times 4,185 \times 10^3} \cong 16^\circ$$

### 3. Chaleur : transfert d'énergie d'origine thermique

➤ Exemples de calcul de chaleur :

2. *Combien de temps faut-il pour faire bouillir 1L d'eau initialement à 20 °C à l'aide d'une bouilloire électrique de 2kW ?*

$$\mathcal{P} = \frac{Q}{\Delta t} \rightarrow \Delta t = \frac{Q}{\mathcal{P}}$$

$$Q = mc_p(\text{eau})\Delta T \rightarrow \Delta t = \frac{mc_p(\text{eau})\Delta T}{\mathcal{P}}$$

$$AN : \Delta t = \frac{1 \times 4,185 \cdot 10^3 \times 80}{2 \cdot 10^3} = 2 \text{ min } 47 \text{ s}$$

# Partie 2 – Premier Principe de la thermodynamique

## II. Premier Principe

### 1. Énoncé

→ Énergie interne et enthalpie

### 2. Coefficients calorimétriques

### 3. Transformations cycliques

### 1. Enoncé du 1<sup>er</sup> principe

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

→ principe de conservation de l'énergie dans un système thermodynamique au repos ( $E_m = 0$ ).

→ transformation infinitésimale :  $dU = \delta W + \delta Q$

→  $U$  est une fonction d'état

⇒  $dU$  est une différentielle totale

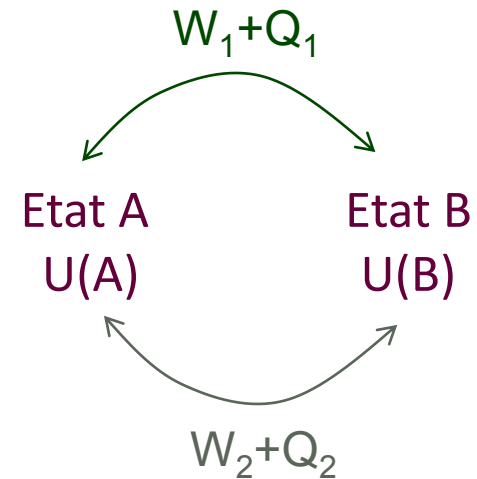
⇒  $\delta W + \delta Q$  est une différentielle totale

L'énergie interne  $U$  d'un système isolé se conserve :

$$\Delta U_{\Sigma_{\text{isolé}}} = 0$$

Pour un système à masse constante, homogène, sans réaction chimique :

$$U(T, P) \text{ ou } U(P, V) \text{ ou } U(T, V)$$



### 2. Fonction enthalpie

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Pour un système fermé subissant une transformation **réversible** sans autre travail que celui des forces de pression :

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q - PdV \\dH &= \delta Q + VdP\end{aligned}$$

$$\Rightarrow dU = \delta Q \quad \text{à } V \text{ cst}$$

$$dH = \delta Q \quad \text{à } P \text{ cst}$$

→ Enthalpie, fonction très utile pour toutes les transformations à P cste (plus nombreuses que les transformations à V cste).

### 3. Coefficients calorimétriques

- $\delta Q = C_v dT + l dV$
- $\delta Q = C_p dT + h dP$
- $\delta Q = \mu dV + \lambda dP$
- $C_v$  et  $C_p$  : capacités thermiques isochores et isobares
- $l$  et  $h$  : chaleurs latentes d'expansion et de compression isothermes
- $\mu$  et  $\lambda$  : chaleurs d'expansion isobare et de compression isochoire

Pour une transformation **réversible** :

$$\text{à } V \text{ cste :} \quad C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad h = -(C_p - C_v) \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \lambda = C_p \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$\text{à } P \text{ cste :} \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad l = (C_p - C_v) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad \mu = C_v \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

### 4. Transformation cyclique

Pour un système dont la transformation est telle qu'il revienne à son état initial à la fin de la transformation, celle-ci est dite transformation cyclique.

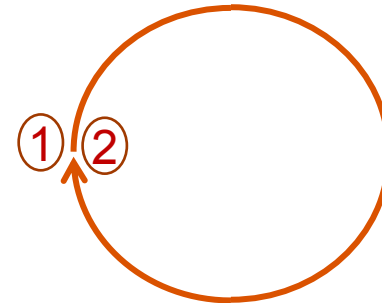
Pour une fonction d'état  $X$  :  $\Delta X = 0$ .

$U$  et  $H$  sont deux fonctions d'état, ainsi pour une transformation cyclique :

$$\Delta U_{cycle} = \Delta H_{cycle} = 0$$

$$\Rightarrow W = -Q$$

- si  $W > 0$  alors  $Q < 0$
- si  $W < 0$  alors  $Q > 0$



# Partie 2 – Premier Principe de la thermodynamique

## III. Applications du 1<sup>er</sup> principe aux gaz parfaits

### 1. Lois de Joule

→  $U(T)$  et  $H(T)$

### 2. Relation de Mayer

→ Indice adiabatique

### 3. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

→ Lois de Laplace

### 1. Lois de Joules

1<sup>ère</sup> loi de Joule :  $U(T)$  pour un gaz parfait

2<sup>ème</sup> loi de Joule :  $H(T)$  pour un gaz parfait

Expérimentalement :

- détente de Joule Gay-Lussac (détente adiabatique dans le vide)
- détente de Joule Thomson (écoulement adiabatique à travers une cloison poreuse)

**conséquences :**

$$\bullet \quad dU = C_v dT = C_v dT + (l - P) dV \rightarrow \boxed{l = P}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta U = C_v(T_f - T_i)} \quad \text{et } \Delta U = \mathbf{0} \text{ pour une transformation isotherme d'un GP}$$

$$\bullet \quad dH = C_p dT = C_p dT + (h + V) dP \rightarrow \boxed{h = -V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H = C_p(T_f - T_i)} \quad \text{et } \Delta H = \mathbf{0} \text{ pour une transformation isotherme d'un GP}$$

## 2. Relation de Mayer

$$H = U + PV$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial PV}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR$$

$$C_p = C_v + nR$$

➤ coefficient (ou indice) adiabatique

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

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{R \gamma}{\gamma - 1}$$

	g.p. monoatomique	g.p. diatomique
$C_v$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
$C_p$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
$\gamma$	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$

### 3. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

- **Lois de Laplace**

$$\delta Q = C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \Leftrightarrow d \ln TV^{\gamma-1} = 0$$

d'où :

$$TV^{\gamma-1} = cste \quad PV^\gamma = cste \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cste$$

- **Travail**

$$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = C_V (T_2 - T_1)$$

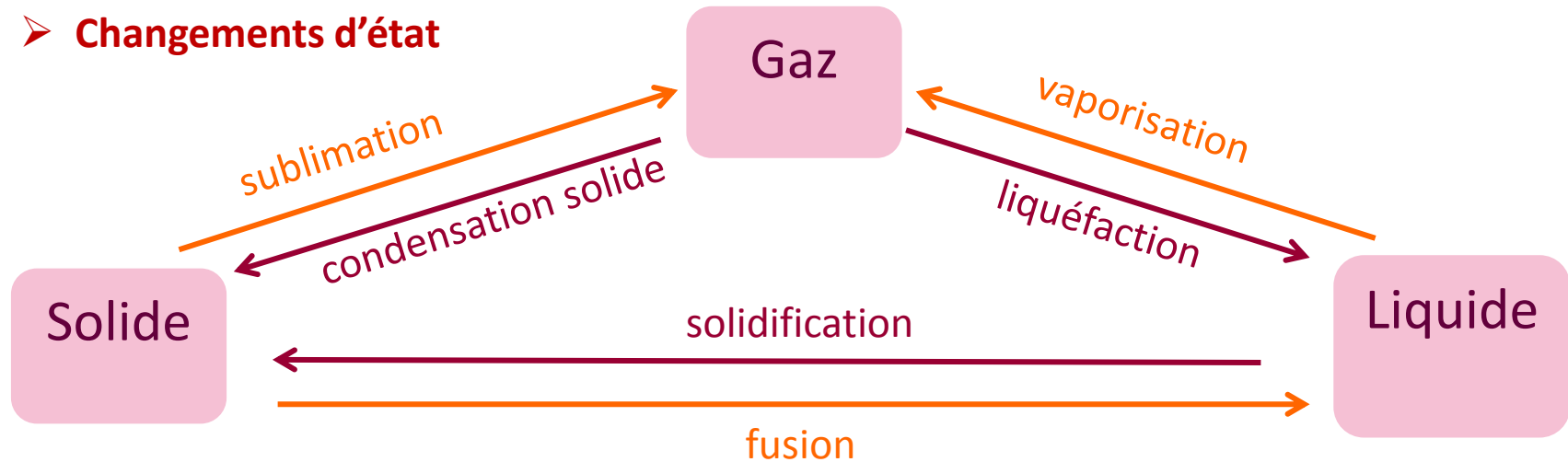
### 1. Introduction aux changements d'état d'un corps pur

#### ➤ Rappels :

Un corps pur est un corps qui ne contient qu'une seule espèce chimique.

Un corps pur peut exister sous trois états : solide, liquide, gazeux.

#### ➤ Changements d'état

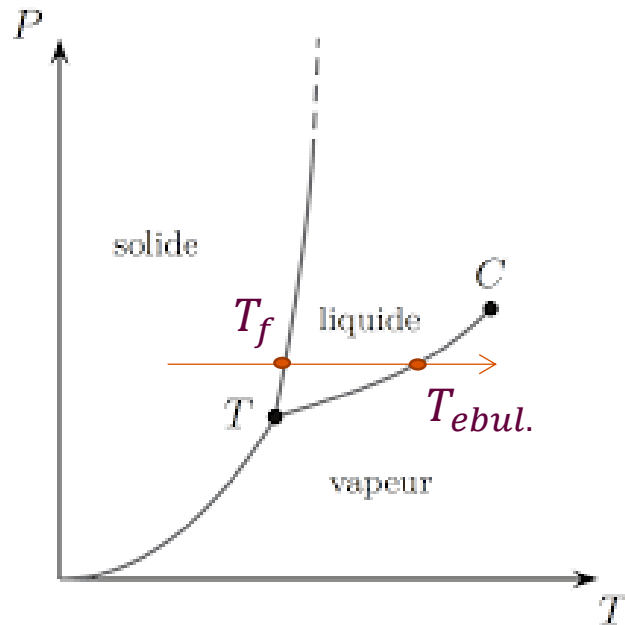


→ gain d'énergie, augmentation du désordre

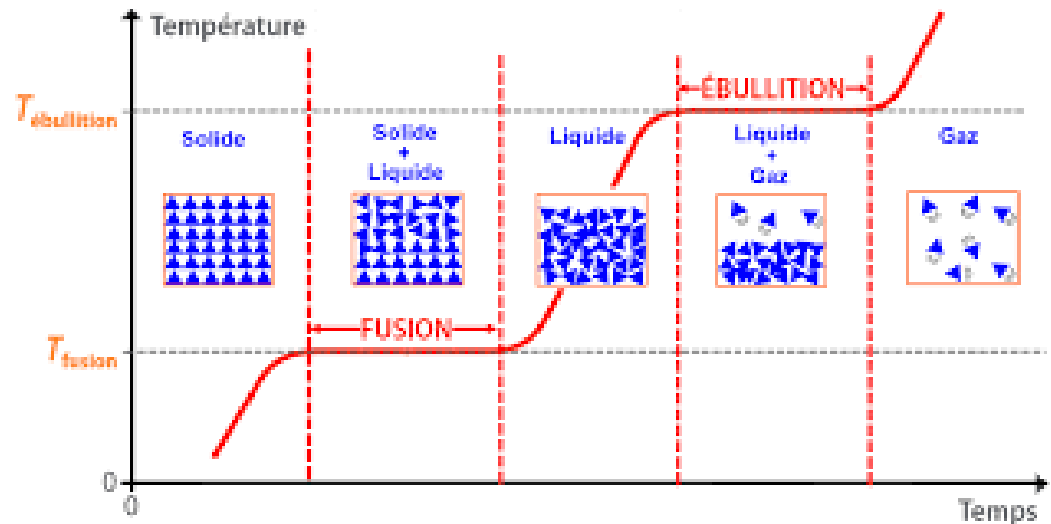
→ perte d'énergie, diminution du désordre

## 1. Introduction aux changements d'état d'un corps pur

Diagramme de phase P(T)



- spécifique à chaque corps pur
- déterminé expérimentalement



### 1. Introduction aux changements d'état d'un corps pur

**Définition :** La variance  $v$  d'un système est le nombre de variables intensives qu'on peut fixer librement sans rompre l'équilibre du système

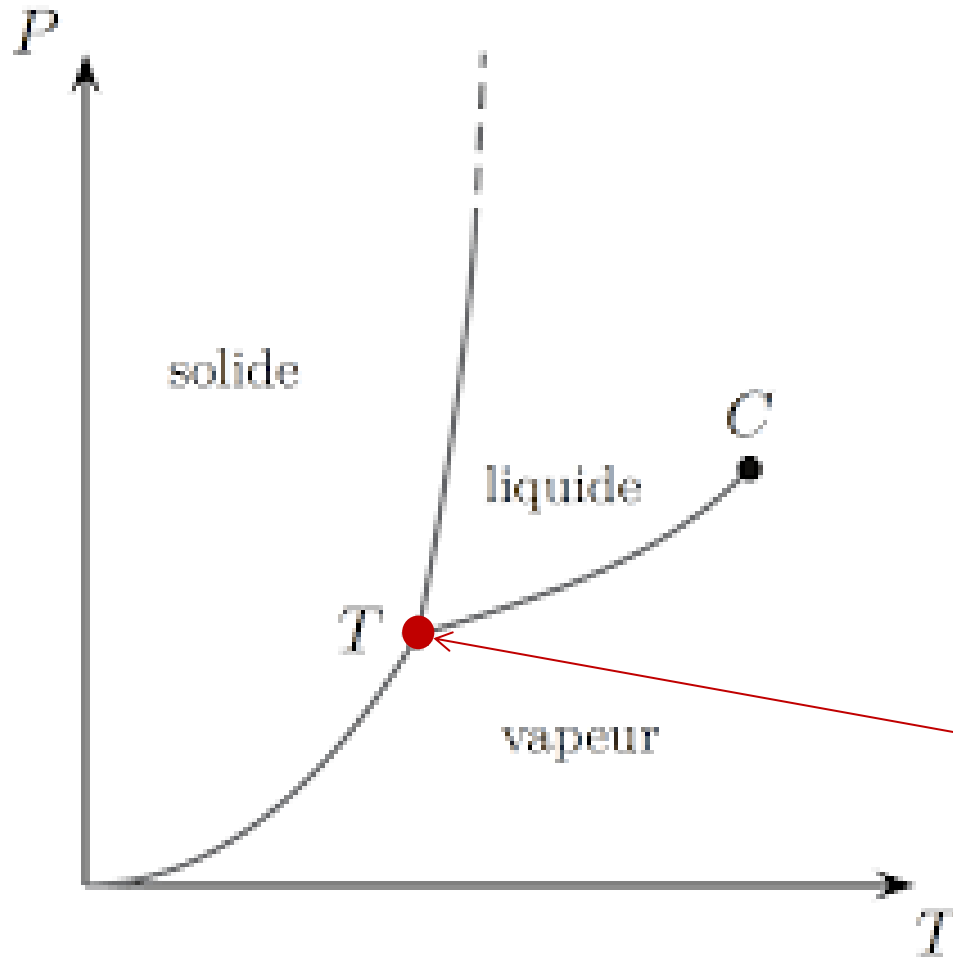
**Règles des phases pour un système soumis uniquement aux forces de pression et sans réaction chimique :**

$$v = c + 2 - \varphi$$


Nb de constituants :  
 $c = 1$  pour un corps pur

Nb de phases

### 2. Diagramme de phase d'un corps pur : point triple

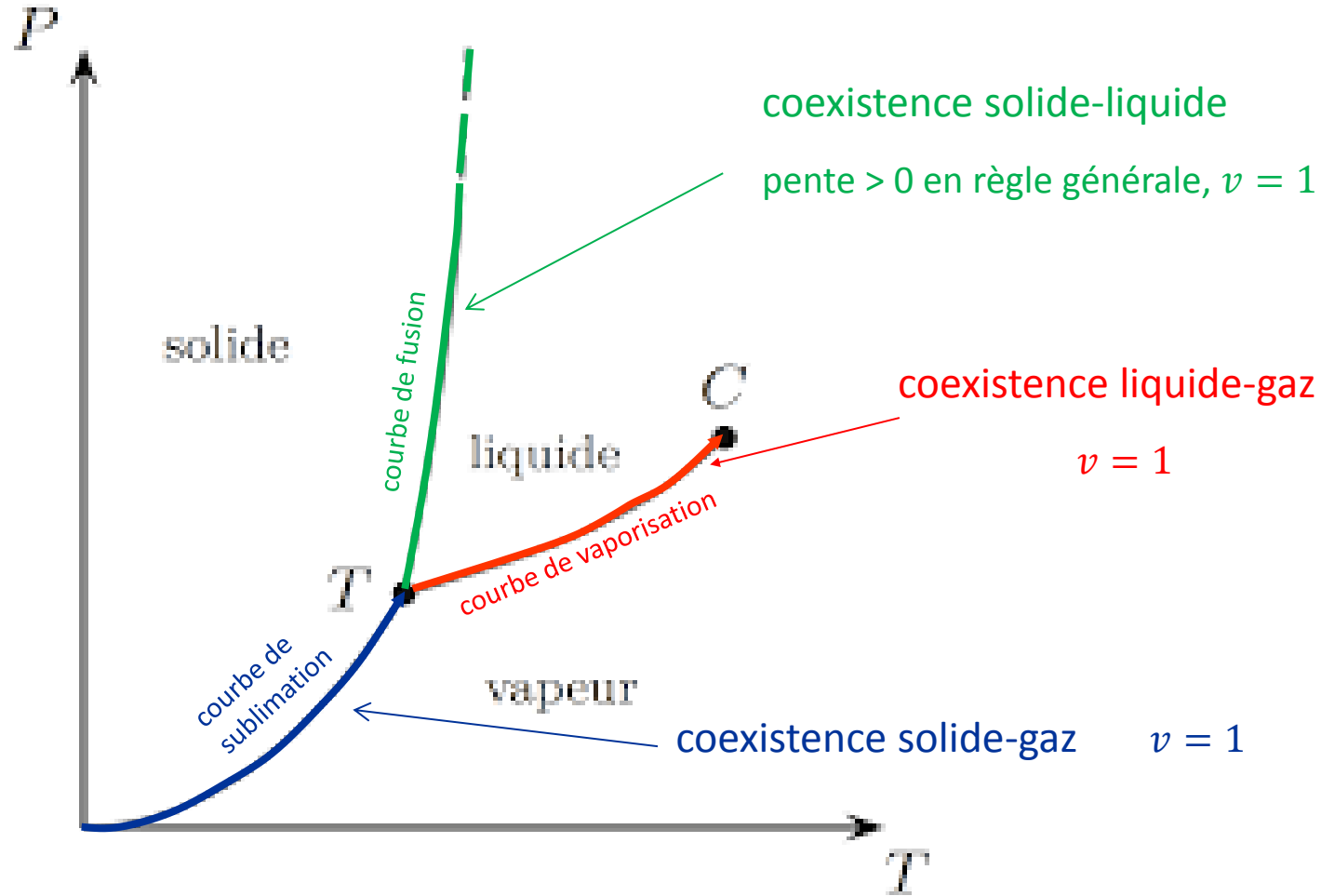


$\text{H}_2\text{O}$  :  $T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 611 \text{ Pa}$   
 $\text{N}_2$  :  $T = -209,99 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 12,6 \text{ kPa}$   
 $\text{CO}_2$  :  $T = -56,6 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 519 \text{ kPa}$   
 $\text{Ne}$  :  $T = -248,59 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 4,34 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$

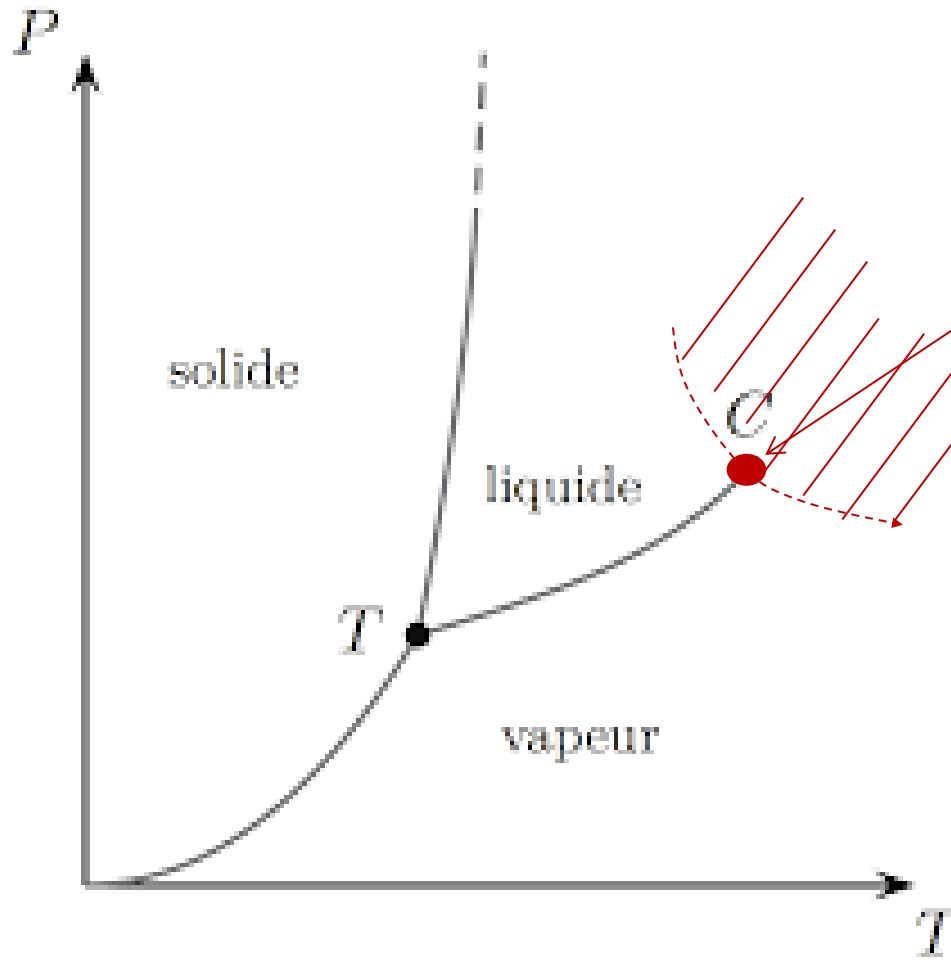
**Point Triple :**  
coexistence des 3 phases,  
défini pour  $(P_T, T_T)$  donnés

$$v = 0$$

## 2. Courbes d'équilibres diphasiques



## 2. Diagramme de phase d'un corps pur : point critique



Point Critique :  
au-delà de ce point, à  $P > P_C$  et  $T > T_C$ , il n'est pas possible de distinguer la phase liquide de la phase gazeuse. Le **fluide** est dit **supercritique**

### 2. propriétés de l'équilibre diphasique

- Un changement d'état est isotherme et isobare
- Entre le point triple et le point critique, la coexistence de la phase liquide et de la phase gazeuse impose que le point de coordonnées (  $P$  ,  $T$  ) soit sur la courbe de vaporisation.
  - à  $T$  fixée, il n'existe qu'une seule valeur de pression possible, c'est la **pression de vapeur saturante**. Sur la courbe de vaporisation on a donc :  $p = p_{sat}(T)$
  - à  $P$  fixée , il n'existe qu'une seule valeur de température possible, c'est la **température d'ébullition**.
- Applications :
  - Cuisson des aliments (bain thermostaté)
  - Réserve de froid (étalage des poissonniers)
  - Métrologie : points de référence

## 2. Diagramme de phase d'un corps pur : exemple de l'eau

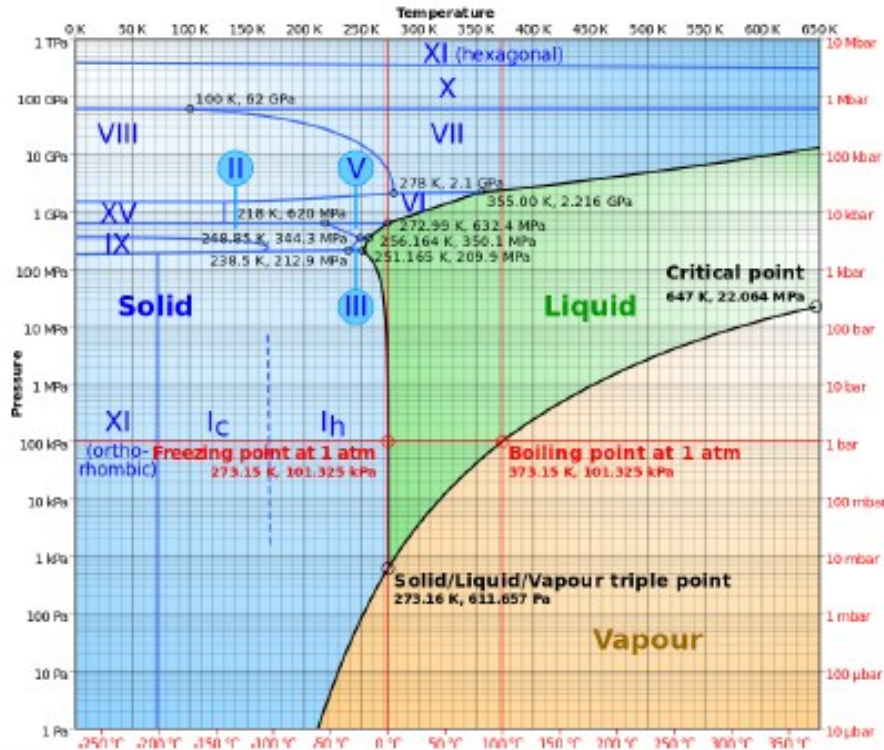


Diagramme  $p$ - $T$  de l'eau (échelle log-log). Les chiffres romains indiquent différentes configurations cristallines pour l'eau solide (ce sont des allotropes). (Source : Wikipedia)

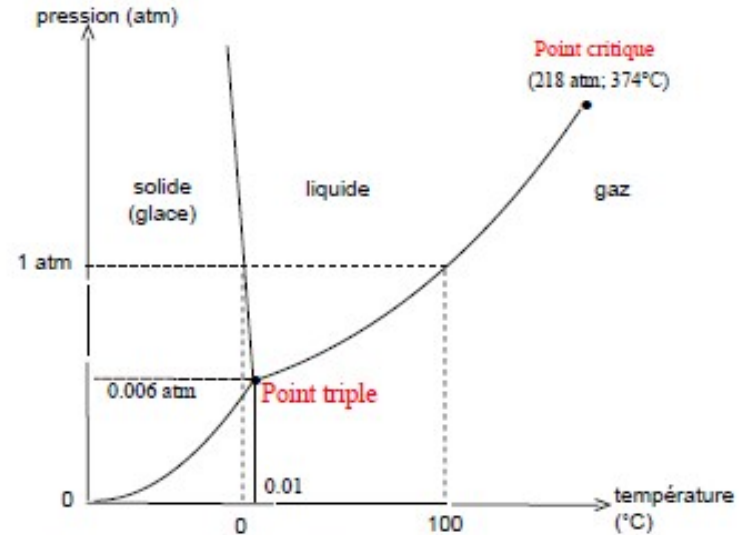
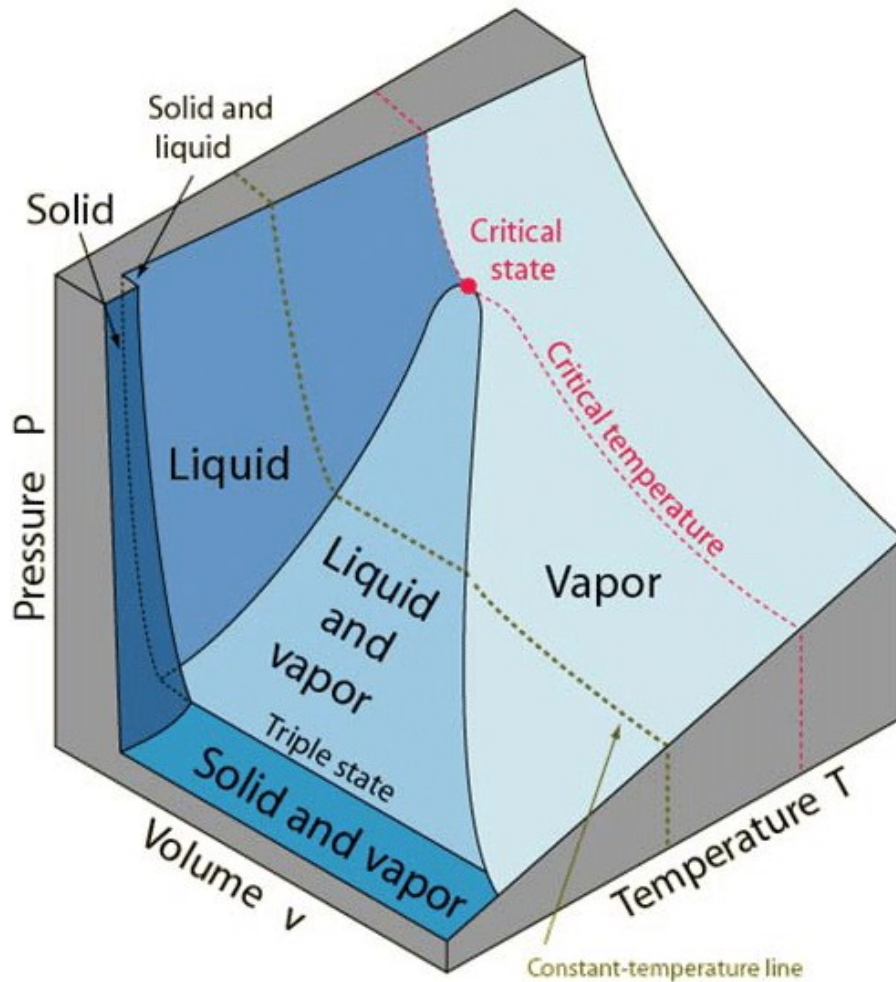


Diagramme  $p$ - $T$  schématique de l'eau (allure à connaître).

(On rappelle que  
 $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa.}$ )

## Partie 2 – IV – Applications du premier principe aux changements d'état



- Projection dans le plan  $P, T$  : on retrouve le diagramme  $P(T)$
- Projection dans le plan  $P, V$  : on obtient le diagramme de Clapeyron

### 3. Chaleur latente, enthalpie de changement d'état

➤ **Changement d'état :  $P = cste \Rightarrow dH = \delta Q$**

$$\Delta H_{12} = Q_{12} = n\Delta h_{12}^{mol} = m\Delta h_{12}^{mass}$$

On appelle **enthalpie de changement d'état  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$**  ou **chaleur latente de changement d'état  $L_{1 \rightarrow 2}$**  la variation d'enthalpie molaire ou massique du corps pur lors d'une transition de phase, d'un état 1 à un état 2 à P et T définies.

Cette grandeur est tabulée.

Fusion :  $\Delta H_f = n\Delta h_{f,mol} = nL_{f,mol} = m\Delta h_{f,mass} = mL_{f,mass}$

Vaporisation :  $\Delta H_v = n\Delta h_{v,mol} = nL_{v,mol} = m\Delta h_{v,mass} = mL_{v,mass}$

Sublimation :  $\Delta H_s = n\Delta h_{s,mol} = nL_{s,mol} = m\Delta h_{s,mass} = mL_{s,mass}$

### 3. Chaleur latente, enthalpie de changement d'état

- $\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T)$  permet uniquement de calculer la variation d'enthalpie du corps pur entre l'état initial et l'état final
- $\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T) = -\Delta H_{2 \rightarrow 1}(T)$

On choisit de tabuler uniquement les valeurs positives :

- Fusion, vaporisation, sublimation :  $L > 0$  (transformations **endothermiques**)
- Solidification, liquéfaction, condensation :  $L < 0$  (transformations **exothermiques**)

Solidification :  $\Delta H_{\text{solidification}} = -\Delta H_{\text{fusion}}$

Liquéfaction :  $\Delta H_{\text{liquéfaction}} = -\Delta H_{\text{vaporisation}}$

Condensation solide :  $\Delta H_{\text{condens. sol.}} = -\Delta H_{\text{sublimation}}$

### 4. Variation d'énergie interne lors d'un changement d'état

➤  $\Delta U_{12} = \Delta H_{12} - P\Delta V$

- S'il s'agit d'une transformation entre 2 phases condensées :

$$\Delta U_{12} \approx \Delta H_{12}$$

- S'il s'agit d'une transformation entre 1 phase condensée et une phase gazeuse :

$$\Delta U_{12} = \Delta H_{12} \pm PV_g$$

➤ **Formule de Clapeyron**

$$\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta} = T(v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{dP}{dT}$$

### 5. Exemple de calcul de chaleur lors d'une transformation avec changement d'état

*Quelle est la chaleur échangée au cours du chauffage de  $n$  moles d'un corps pur de  $T_1 < T_{fusion}$  (état solide) à  $T_2 > T_{fusion}$  (corps à l'état liquide) ?*

## 5. Exemple de calcul de chaleur lors d'une transformation avec changement d'état

Quelle est la chaleur échangée au cours du chauffage de  $n$  moles d'un corps pur de  $T_1 < T_{\text{fusion}}$  (état solide) à  $T_2 > T_{\text{fusion}}$  (corps à l'état liquide) ?

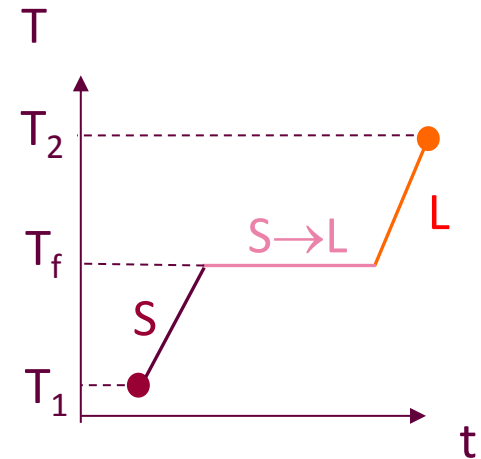
$$\Delta H_{\text{totale}} = \Delta H(\text{solide})_{T_1 \rightarrow T_f} + \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H(\text{liquide})_{T_f \rightarrow T_2}$$

$$m \int_{T_1}^{T_f} c_{p,S}(T) dT \quad m \Delta h_f \quad m \int_{T_f}^{T_2} c_{p,L}(T) dT$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = m \left[ \int_{T_1}^{T_f} c_{p,S}(T) dT + \Delta h_f + \int_{T_f}^{T_2} c_{p,L}(T) dT \right]$$

Si les  $c_p$  sont indépendants de la température :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = n [c_{p,S}(T_f - T_1) + \Delta h_f + c_{p,L}(T_2 - T_f)]$$



### 5. Exemple d'application

*Un glaçon de masse  $m_0 = 40 \text{ g}$  à  $T_0 = -4^\circ\text{C}$  est placé dans un verre d'eau à  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  contenant  $m_1 = 100 \text{ g}$  de liquide. Le système atteint un équilibre dans lequel il reste de la glace dans le verre. On suppose que la transformation est adiabatique (on atteint rapidement l'équilibre en agitant l'ensemble avec un agitateur à cocktail de sorte que l'on néglige les échanges thermiques avec l'extérieur).*

- a. La transformation est-elle réversible?*
- b. Quelle est la température finale du mélange?*
- c. Quelle est la masse  $m$  du glaçon qui flotte à l'équilibre ?*

*On donne :  $C_{P,eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}$  ,  $C_{P,glace} = 2,05 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}$  ,  $\Delta h_{fusion \text{ eau}} = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$*

### 5. Exemple d'application

$\Sigma = \{m_0 \text{ glace} + m_1 \text{ eau}\}$ , adiabatique

**Etat 1** :  $\{m_0(S) @ T_0 = -4^\circ\text{C}\} + \{m_1(L) @ T_1 = 20^\circ\text{C}\}$

**Etat 2** :  $\{m(S) @ T_f\} + \{(m_0 - m)(L) @ T_f\} + \{m_1(L) @ T_f\}$

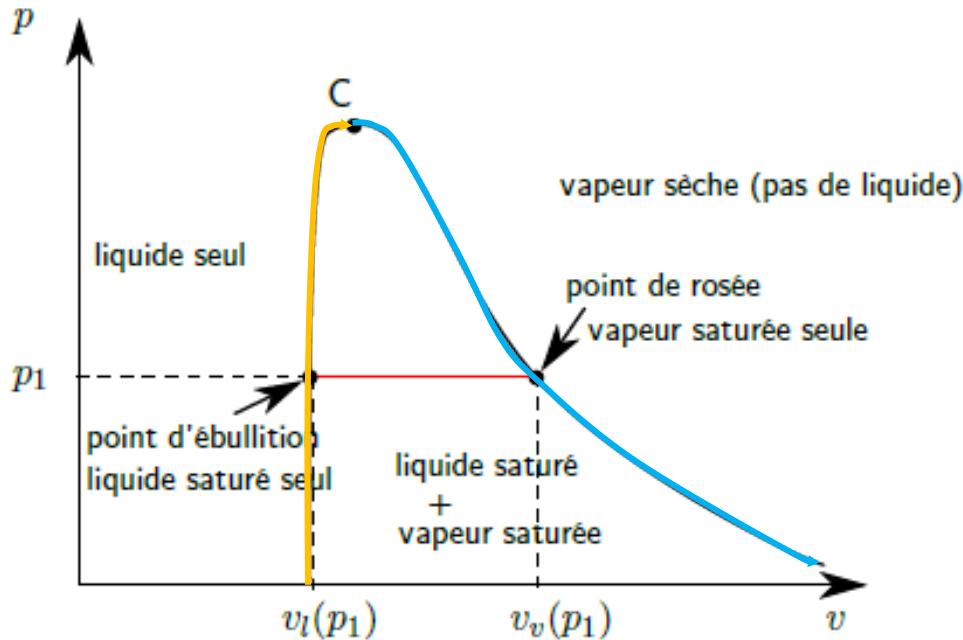
a. Transformation irréversible : les deux sous systèmes évoluent vers une température d'équilibre

b.  $T_f = 0^\circ\text{C}$

c.  $Q = 0 = Q_{gT_0 \rightarrow T_f} + Q_{fusion\Delta m} + Q_{l,T_1 \rightarrow T_f}$

$$m = m_0 + \frac{m_1 c_{P,L}(T_f - T_1) + m_0 c_{P,S}(T_f - T_0)}{\Delta h_{fusion}} \cong 15 \text{ g}$$

### Equilibre liquide-vapeur : Diagramme de Clapeyron



**Vapeur sèche** : nom donné à la phase gazeuse lorsqu'elle est seule présente (en l'absence de liquide)

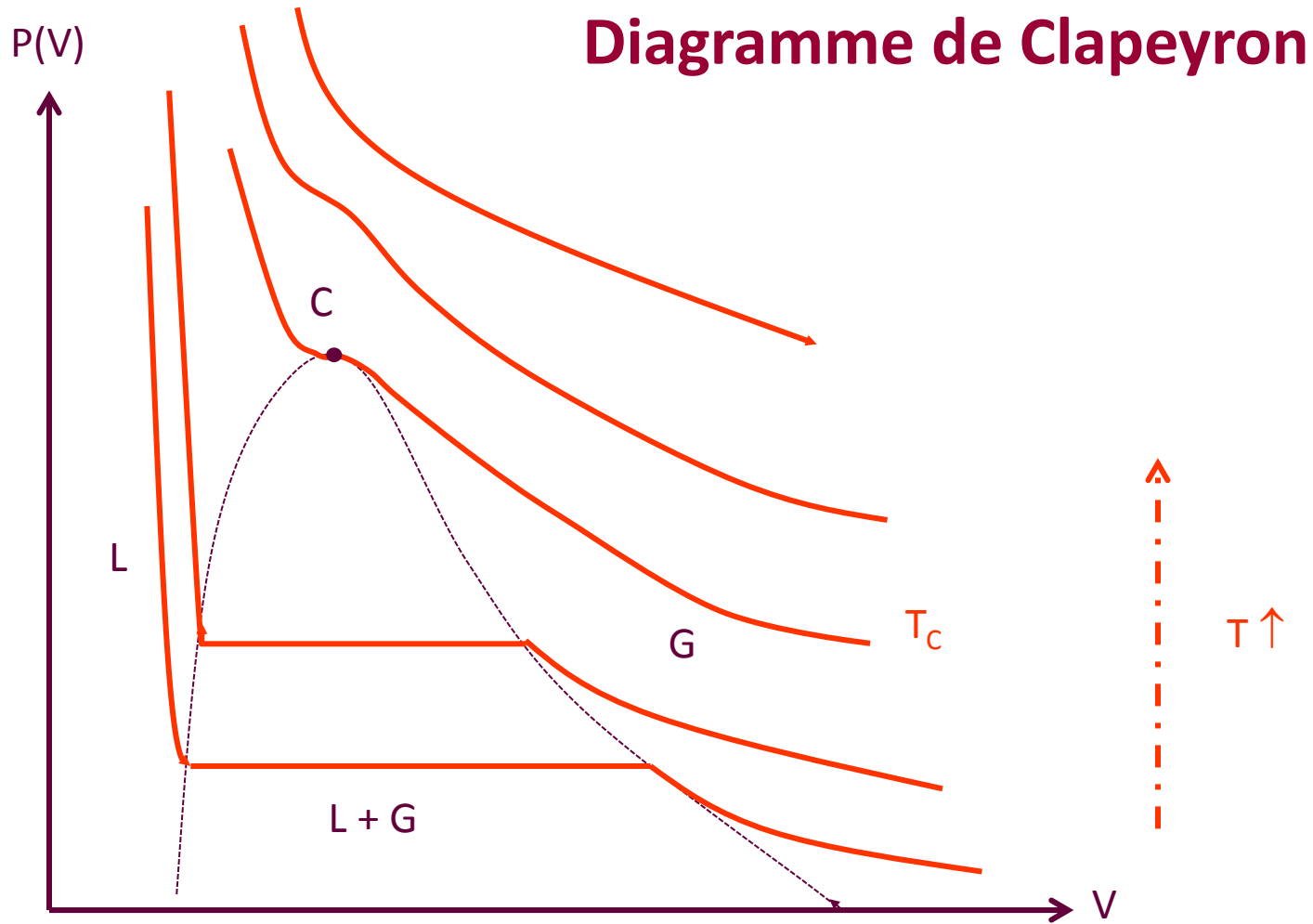
**Vapeur saturée** : nom donné à la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec son liquide

**Liquide saturé** : nom donné à la phase liquide lorsqu'elle est en équilibre avec son gaz

Pour une pression donnée, la vapeur saturée et le liquide ne peuvent coexister qu'à une seule  $T$ .

**Courbe d'ébullition** : partie de la courbe située à gauche du point critique

**Courbe de rosée** : partie de la courbe située à droite du point critique



## Diagramme de Clapeyron : lecture du titre

### ➤ règle des moments

Le diagramme P(T) ne permet pas de connaître les proportions de chacune des deux phases.  
Le diagramme de Clapeyron permet de connaître l'état du système pendant le changement de phase.

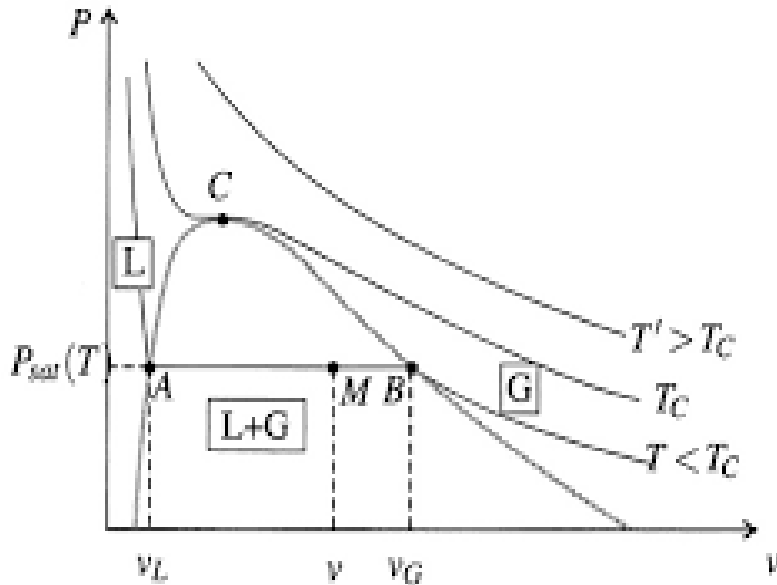


Diagramme de Clapeyron ( $P > P_T$  et  $T > T_T$ ).

En M soient  $x_L$  et  $x_G$  les fractions molaires à l'état liq. et à l'état gaz. :

$$x_L + x_G = 1 \text{ et } x_L v_L + x_G v_G = v$$

$$x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} = \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$$

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{\overline{AM}}{\overline{AB}}$$

$v =$  volume massique ou molaire