

Premier principe

I - Transformations d'un système thermodynamique

- **Caractéristiques du système :**
 - ▷ ouvert = échange matière + énergie ;
 - ▷ fermé = échange uniquement énergie ;
 - ▷ isolé = aucun échange.
 - **Caractéristiques des grandeurs d'état :**
 - ▷ du système : isotherme ($T = \text{cte}$), isobare ($P = \text{cte}$), isochore ($V = \text{cte}$) ;
 - ▷ de l'environnement : monotherme ($T_{\text{ext}} = \text{cte}$), monobare ($P_{\text{ext}} = \text{cte}$).

↪ transformation à l'air libre = monotherme + monobare.
 - **Caractéristiques des parois :** diatherme (transfert thermique possible) $\neq$ calorifugé (pas de transfert thermique).
 ↪ transformation sans transfert thermique = adiabatique (parois calorifugées ou transformation très rapide).
- 💣💣💣 **Attention !** adiabatique $\neq$ isotherme !
- **Quasi-statique :** toutes les grandeurs d'état sont définies et uniformes à tout instant.
 - **Réversible :** un changement infime des paramètres extérieurs permet d'inverser le sens de la transformation, en repassant par les mêmes états intermédiaires.
 - ▷ mécaniquement réversible : $\forall t, P$ uniforme et $P = P_{\text{ext}}$;
 - ▷ thermiquement réversible : $\forall t, T$ uniforme et $T = T_{\text{ext}}$.

Critère du film à l'envers : le film d'une transformation réversible vu en partant de la fin est crédible.

- **Finie ou infinitésimale :** état initial et final infiniment proche.
 - ▷ transformation finie : variations des grandeurs d'état notées Δ (p.ex. $\Delta T, \Delta U$, etc.), grandeurs échangées notées « sans rien » (p.ex. Q, W) ;
 - ▷ transformation infinitésimale : variations des grandeurs d'état notées d (p.ex. dT, dU , etc.), grandeurs échangées notées δ (p.ex. $\delta Q, \delta W$) ;
 - ▷ passage de l'une à l'autre par intégration :

$$\Delta V = \int_{V_I}^{V_F} dV \quad W = \int_{IF} \delta W.$$

II - Échanges d'énergie au cours d'une transformation

- **Algébrisation :** sens positif quand l'énergie est réellement reçue par le système.



- **Transfert thermique Q** = échange dû à une différence de température.
- **Résistance thermique :** $\mathcal{P}_{\text{th, reçu}} = \Phi_{\text{reçu}} = \frac{1}{R_{\text{th}}} (T_{\text{ext}} - T) \quad \leadsto \quad [R_{\text{th}}] = \text{K} \cdot \text{W}^{-1} \neq \Omega !$

$$\delta Q = \mathcal{P}_{\text{th}} dt \quad \leadsto \quad Q = \int_{IF} \mathcal{P}_{\text{th}} dt.$$

- **Travail des forces pressantes** : $W_{P_{\text{ext}}} = \int_{\text{IF}} -P_{\text{ext}} dV$
 - si d'autres forces sont appliquées sur le système (p.ex. poids mg du piston), l'expression reste valable en remplaçant P_{ext} par la pression apparente (p.ex. $P_{\text{app}} = P_{\text{ext}} + mg/S$);
 - graphiquement : aire sous la courbe représentant la transformation dans le diagramme de Watt;
 - pour une transformation mécaniquement réversible $P_{\text{ext}} = P$, et le calcul commence par déterminer la relation $P = f(V)$ en fonction des hypothèses faites sur la transformation.
- **Autres modes de transfert d'énergie** : tout travail mécanique ou travail électrique.

III - Bilan d'énergie pour un système fermé

- **Premier principe de la thermodynamique** : U fct d'état telle que

$$\Delta U + \Delta E_m = W_{\text{nc}} + Q \quad \text{ou} \quad dU + dE_m = \delta W_{\text{nc}} + \delta Q$$

- Ne pas confondre variations et termes d'échanges!
- Les variations d'énergie mécanique sont usuellement négligeables.

IV - Enthalpie

- **Définition** : $H = U + PV$
- **Premier principe en enthalpie** :

$$\Delta H = W_{\neq p} + Q \quad \text{ou} \quad dH = \delta W_{\neq p} + \delta Q$$

- Hypothèses de validité : transformation monobare + équilibre mécanique entre le système et son environnement dans l'état initial et l'état final;
- $W_{\neq p}$ = ensemble des travaux autres que celui des forces de pression, inclus dans la variation d'enthalpie.

- **Capacité thermique isobare** : $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$

↪ pour un gaz parfait ou une phase condensée idéale : $\Delta H = C_P \Delta T$ ou $dH = C_P dT$.

- **Coefficient de Laplace d'un gaz** : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

- relation de Mayer : pour un GP $H = U + nRT$ donc $C_P = C_V + nR$;
- on en déduit les expressions de C_P et C_V en fonction de γ et R .

- **Loi de Laplace** : au cours d'une transformation adiabatique + réversible + d'un gaz parfait (**trois** hypothèses!),

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

Retenir la première expression suffit, les deux autres se retrouvent par l'équation d'état.

- **Calorimétrie** :
 - calorimètre = récipient isolé thermiquement + fermé par un couvercle posé $\implies$ adiabatique + monobare.
 - valeur en eau = masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre : $C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$.

Schéma bilan : procéder à un bilan énergétique

