



CHAPITRE 3 : Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie. Ainsi, un système isolé, c'est-à-dire un système n'ayant aucun échange d'énergie avec l'extérieur a une énergie constante. Les échanges d'énergie d'un système non isolé sont le travail mécanique et le transfert thermique, qui ont été étudiés au chapitre précédent. Faire le bilan d'énergie d'une transformation d'un système choisi consiste à calculer sa variation d'énergie, ainsi que les contributions respectives de ces deux types d'échange d'énergie à cette variation.

1. Le premier principe de la thermodynamique

1.1. Energie d'un système

L'énergie E d'un système thermodynamique Σ est la somme de :

- son énergie interne U qui représente l'énergie cinétique microscopique
- son énergie cinétique macroscopique E_c dans le référentiel de l'étude
- une éventuelle énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur $E_{P,ext}$

Soit

$$E = E_m + U = E_c + E_{P,ext} + U$$

1.2. Différentielles et formes différentielles

- L'énergie interne U d'un système est une fonction d'état (f.e) : sa variation ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final, pas de la nature de l'évolution (ne dépend pas du chemin suivi). Une variation infinitésimale de la fonction énergie interne notée dU est une Différentielle Totale Exacte (DTE). Une variation infinitésimale de l'énergie interne dU s'exprime en fonction de deux variables indépendantes parmi P, T ou V , usuellement les variables T et V .

$$U \text{ est une f.e} \Rightarrow dU \text{ est une DTE} \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- Le travail W et le transfert thermique Q ne sont pas des fonctions d'état. Leurs valeurs dépendent de la nature de l'évolution.
- ✓ δW et δQ : travaux et transferts thermiques élémentaires ne sont pas des différentielles totales même si les expressions infinitésimales δW et



δQ peuvent s'exprimer en fonction de dV et dT . On parle de **formes différentielles**.

- ✓ L'intégration de δW et δQ lors d'une évolution finie permet d'obtenir le travail W et le transfert thermique Q :

$$\begin{cases} W = \int \delta W \\ Q = \int \delta Q \end{cases}$$

1.3. Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Considérons un système d'énergie totale E capable d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur par un travail et un transfert thermique. Par convention on note W et Q le travail et le transfert thermique algébriquement reçus par le système :

- $W > 0$ ou $Q > 0 \Rightarrow$ l'énergie correspondante est effectivement reçue.
- $W < 0$ ou $Q < 0 \Rightarrow$ l'énergie est effectivement cédée au milieu extérieur.

Énoncé du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie. Lors d'une évolution, la variation de l'énergie totale E du système est égale à la somme des travaux et transferts thermiques reçus par le système :

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

Pour de nombreux systèmes étudiés en thermodynamique $\Delta E_m = 0$ ou très faible par rapport à la variation d'énergie interne. Par conséquent :

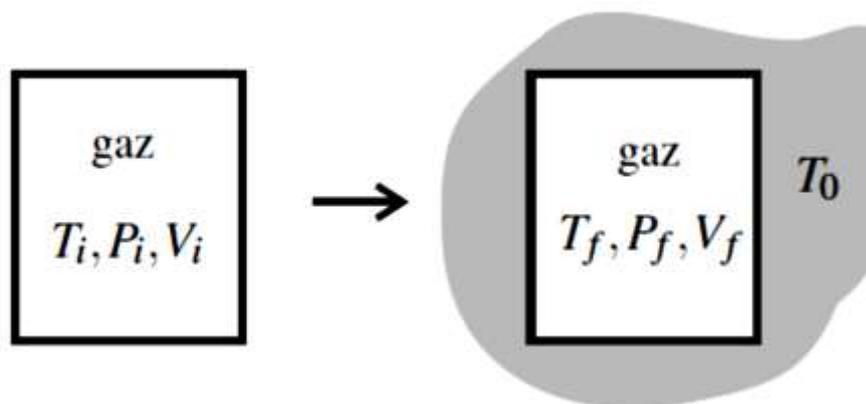
$$\Delta U = W + Q$$

Si l'évolution subie par le système est infinitésimale (variation élémentaire) on a :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

1.4. Exemples d'application du premier principe

1.4.1. Échauffement isochore d'un gaz



Une évolution isochore est une évolution à volume constant

$$V = cte \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow W = 0$$

De même lors d'une évolution isochore :

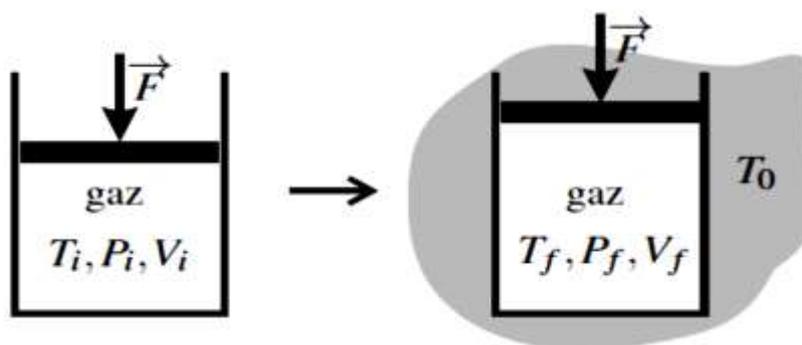
$$dU = \delta Q_V \Rightarrow \Delta U = Q_V$$

Q_V = transfert thermique à volume constant.

Par exemple pour un gaz de capacité thermique à volume constant C_V indépendante de T , $C_V = nC_{Vm}$ où n est la quantité de matière dans le système et :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \Rightarrow \Delta U = Q_V = nC_{Vm}(T_f - T_i)$$

1.4.2. Echauffement isobare d'un gaz



On prend pour système l'ensemble {gaz contenu dans le récipient + piston}.

Le travail de la force \vec{F} peut se calculer :

- à partir de la formule de la mécanique : le déplacement du piston est $\Delta \ell = \frac{V_f - V_i}{S}$, la

force est dans le sens opposé au déplacement donc : $W = -F\Delta \ell = -\frac{F}{S}(V_f - V_i)$

- en considérant que cette force correspond à une pression sur le piston égale à $P_{ext} = \frac{F}{S}$, constant et en appliquant la formule du travail de la force de pression dans le cas

monobare: $W = -P_{ext}(V_f - V_i) = -\frac{F}{S}(V_f - V_i)$

On retrouve bien sùre la même expression.

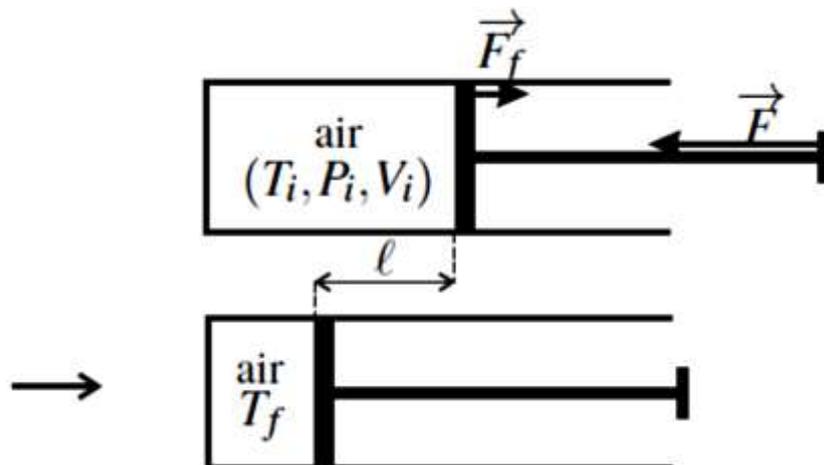
Il n'y a pas d'énergie cinétique macroscopique donc : $\Delta E = \Delta U$. On en deduit, par application du premier principe :

$$Q = \Delta U - W = \Delta U + \frac{F}{S}(V_f - V_i)$$

On remarque que le transfert thermique nécessaire pour chauffer le gaz est plus grand que la variation d'énergie interne puisque $V_f > V_i$. Ceci est dû au fait que le gaz fournit du travail en poussant le piston.

1.4.3. Echauffement d'un gaz par compression

Un cylindre fermé par un piston étanche contient de l'air à la température T_i . On déplace brutalement le piston sur une longueur ℓ en exerçant une force de norme F constante. D'autre part il s'exerce sur le piston qui se déplace une force de frottement de norme F_f constante. Quelle est la température finale T_f de l'air dans le cylindre ?



On va appliquer le premier principe au système constitué par l'air contenu dans le cylindre pour cette transformation. On fait l'hypothèse que l'air est un gaz parfait diatomique de capacité thermique à volume constant $C_{vm} = \frac{5}{2}R$ indépendante de la température.

Il n'y a pas de variation d'énergie cinétique macroscopique donc $\Delta E_c = 0$. La variation d'énergie interne s'écrit:

$$\Delta U = nC_{Vm}(T_f - T_i) = \frac{5}{2} nR(T_f - T_i)$$

La transformation étant brutale, on peut la considérer comme adiabatique, soit $Q = 0$.

Le travail reçu par le gaz est le travail de la force $F - F_f$ exercée par le piston supposé sans masse, soit : $W = (F - F_f)\ell$, car les forces \vec{F} et \vec{F}_f sont des normes constantes.

Le premier principe s'écrit donc :

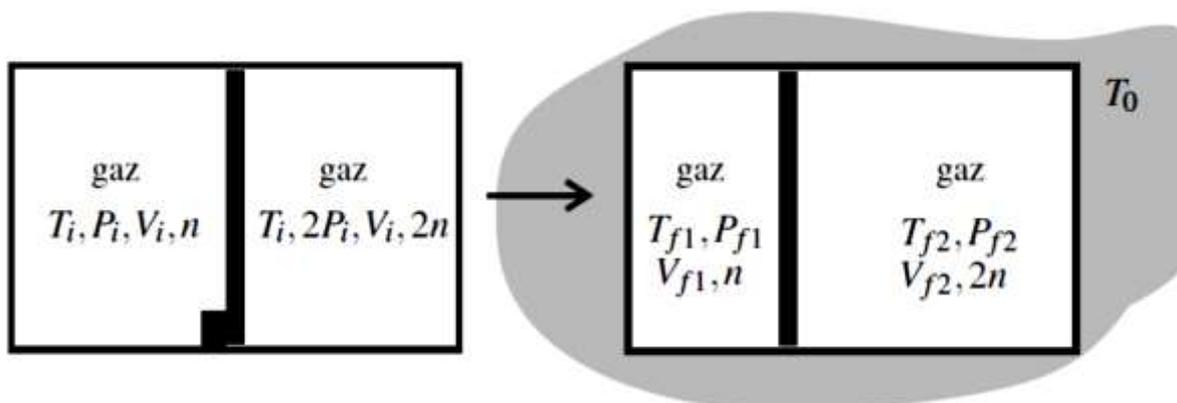
$$\Delta U = W \Rightarrow \frac{5}{2} nR(T_f - T_i) = (F - F_f)\ell \Rightarrow T_f = T_i + \frac{2}{5nR} (F - F_f)\ell$$

$$P_i V_i = nRT_i \Rightarrow T_f = T_i \left(1 + \frac{2(F - F_f)\ell}{5 P_i V_i} \right)$$

Cet exemple illustre le fait que la température peut augmenter sans qu'il y ait un transfert thermique, quand le système reçoit l'énergie correspondante sous forme de travail.

1.4.4. Transformation d'un système composé

On fait le bilan d'énergie du système Σ constitué par tout ce que l'enceinte contient.



Le système ayant une paroi indéformable, il ne reçoit pas de travail :

$$W = 0$$

Il n'y a pas d'énergie cinétique macroscopique donc : $\Delta E = \Delta U$. Par additivité de l'énergie interne, la variation d'énergie interne de Σ est :

$$\Delta U = \Delta U_{\Sigma_1} + \Delta U_{\text{cloison}} + \Delta U_{\Sigma_2} = C_{V,\Sigma_1}(T_{f1} - T_i) + 0 + C_{V,\Sigma_2}(T_{f2} - T_i)$$

Puisque la cloison sans masse a une capacité thermique à volume constant nulle. En supposant que les deux compartiments contiennent un même gaz parfait de capacité thermique à volume constant molaire C_{Vm} , il vient :

$$\Delta U = nC_{Vm}(T_0 - T_i) + 2nC_{Vm}(T_0 - T_i) = 3nC_{Vm}(T_0 - T_i)$$

On en déduit par application du premier principe le transfert thermique reçu par Σ :

$$Q = \Delta U = 3nC_{vm}(T_0 - T_i)$$

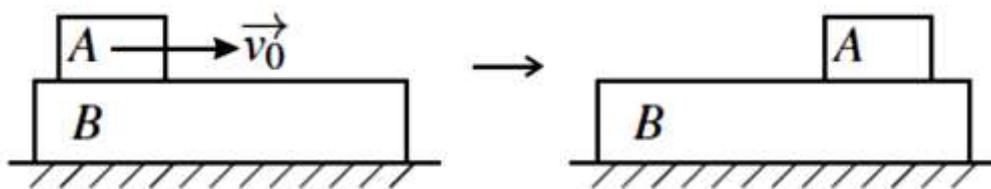
Le bilan d'énergie du système Σ_1 ne peut être établi complètement. En effet, on sait calculer ΔU_{Σ_1} mais on ne sait pas calculer le travail W_{Σ_1} reçu par Σ_1 de la part de la cloison qui se déplace. Ce travail est positif puisque le volume de Σ_1 diminue. De même Σ_2 reçoit un travail W_{Σ_2} négatif. Si la cloison est sans masse, $W_{\Sigma_1} = -W_{\Sigma_2}$: les deux systèmes Σ_1 et Σ_2 échangent de l'énergie sous forme de travail. Ils en échangent aussi sous forme de transfert thermique si la cloison n'est pas adiabatique.

Ainsi le choix du système englobant Σ_1 et Σ_2 permet d'ignorer les échanges d'énergie entre ces deux systèmes que l'on ne sait pas modéliser.

1.4.5. Système mécanique avec frottements

On considère un solide A de masse m_A en translation à la vitesse \vec{v} glissant avec frottement sur un solide fixe B . On considère la transformation suivante : dans l'état initial, la vitesse de A est $\vec{v}_i = \vec{v}_0$. Dans l'état final A est immobilisé $\vec{v}_f = \vec{0}$.

Faisons le bilan d'énergie du système $\{A + B\}$ sur cette transformation.



La variation d'énergie cinétique du système est :

$$\Delta E_c = E_{c,f} - E_{c,i} = \frac{1}{2} m_A v_f^2 - \frac{1}{2} m_A v_i^2 = 0 - \frac{1}{2} m_A v_0^2$$

La variation d'énergie interne du système est, par additivité :

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$$

On suppose que la transformation est très rapide ce qui implique qu'elle est adiabatique. De plus les corps A et B sont à la même température que l'air ambiant au début de l'expérience. Par ailleurs les forces extérieures agissant sur le système $\{A + B\}$ sont les suivantes : le poids de A qui ne travaille pas puisque le mouvement de A est horizontal, le poids de B qui ne travaille pas puisque B est fixe, la force exercée par la table sur B qui ne travaille pas parce que B est fixe. Les forces de pression ne travaillent pas car la pression extérieure est uniforme et les volumes des solides ne varient pas.

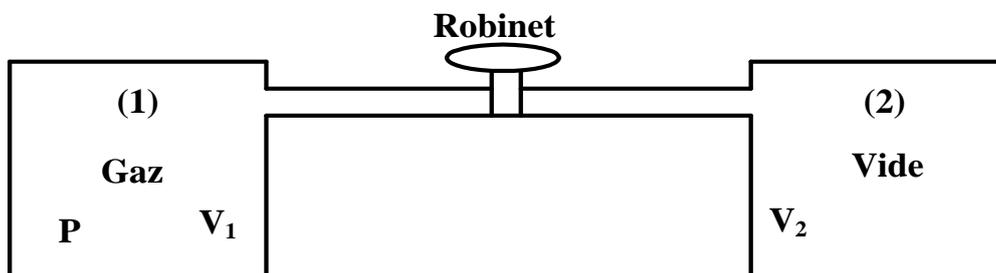
Le premier principe pour le système $\{A + B\}$ dans cette transformation s'écrit donc :

$$\Delta U + \Delta E_c = 0 \Rightarrow \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{1}{2} m_A v_0^2$$

Cette relation exprime le fait que l'énergie cinétique de A est transformée en énergie interne de B . Localement à l'endroit où il y a eu contact, la température des solides a augmenté. Il est important de noter que le bilan d'énergie de $\{A + B\}$ ne comporte pas le travail de la force de frottement que B exerce sur A car ce travail représente un transfert d'énergie à l'intérieur du système.

1.4.6. La détente de Joule Gay-Lussac

Deux récipients notés (1) et (2) de volumes respectifs V_1 et V_2 sont reliés par un tube fin muni d'un robinet initialement fermé.



Les parois sont rigides et parfaitement calorifugées. Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz du récipient (1) s'écoule dans le récipient (2) : on parle de détente dans le vide. L'évolution est irréversible. Les parois étant rigides et parfaitement calorifugées, le gaz ne reçoit ni travail, ni transfert thermique du milieu extérieur donc : $W = 0$ et $Q = 0$. Il vient :

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow U = cte$$

La détente de Joule Gay-Lussac s'effectue à énergie interne constante : on dit qu'elle est isoénergétique.

2. La fonction d'état enthalpie

2.1. Définitions

2.1.1. Enthalpie d'un système thermodynamique

On appelle enthalpie d'un système thermodynamique la fonction d'état :

$$H = U + PV$$

où U est l'énergie interne, P la pression et V le volume

L'enthalpie se mesure en joules.



H est une fonction d'état extensive, puisque U et le produit PV sont des fonctions extensives (le produit de la variable intensive P par la variable extensive V est extensif). Elle est aussi additive. Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 on a :

$$H_{\Sigma_1+\Sigma_2} = H_{\Sigma_1} + H_{\Sigma_2}$$

2.1.2. Capacité thermique à pression constante

On appelle capacité thermique à pression constante d'un système fermé Σ la grandeur C_P telle que la variation dH de l'enthalpie de Σ lorsque la température varie de dT , la pression restant constante, est :

$$dH = C_P dT$$

C_P se mesure en joules par kelvin : $J \cdot K^{-1}$.

C_P dépend généralement de la température. La variation d'enthalpie du système dans une transformation isobare où la température passe de la valeur T_i à la valeur T_f est donc donnée par :

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

La capacité thermique à pression constante est une grandeur extensive et additive.

Pour un échantillon de corps pur monophasé on définit la capacité thermique massique à pression constante c_p en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ et la capacité thermique molaire à pression constante C_{Pm} en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. On a alors :

$$C_P = mc_p = nC_{Pm}$$

en notant m la masse et n la quantité de matière du système. De plus, comme $m = nM$ où M est la masse molaire du corps pur :

$$C_{Pm} = MC_P$$

2.2. Premier principe pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final

On considère donc un système subissant une évolution monobare, sous la pression extérieure constante $P_{ext} = P_0 = \text{constante}$, entre un état initial i caractérisé par les variables d'état (T_i, P_i, V_i) et un état final f caractérisé par les variables (T_f, P_f, V_f) . On suppose de plus qu'il y a équilibre mécanique entre le système et l'extérieur dans l'état final et l'état initial, soit :



$$P_i = P_f = P_0$$

Le travail des forces de pression dans la transformation est donné par :

$$W_{\text{Pression}} = -P_0(V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i = -\Delta(PV)$$

On appelle W_{autre} le travail des forces autres que les forces de pression :

$$W = W_{\text{Pression}} + W_{\text{autre}}$$

Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q \Rightarrow \Delta U + \Delta E_c = -\Delta(PV) + W_{\text{autre}} + Q$$

Or : $\Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H$. Finalement :

Pour un système subissant une transformation monobare, avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, le premier principe peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q$$

L'intérêt de cette formule est qu'elle évite le calcul du travail des forces de pression pour évaluer le transfert thermique.

Dans le cas où il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression ($W_{\text{autre}} = 0$) et pas d'énergie cinétique ($\Delta E_c = 0$) elle s'écrit :

$$\Delta H = Q$$

2.3. Transfert thermique dans une transformation isobare sans travail autre que celui de la pression et sans variation d'énergie cinétique

On considère une transformation isobare d'un système ($P_i = P_f = P$) dans laquelle il n'y a pas de variation d'énergie cinétique, ni de travail d'autres forces que les forces de pression. Le travail des forces de pression dans la transformation est donné par :

$$W = -P(V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i$$

Le premier principe permet d'exprimer le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation :

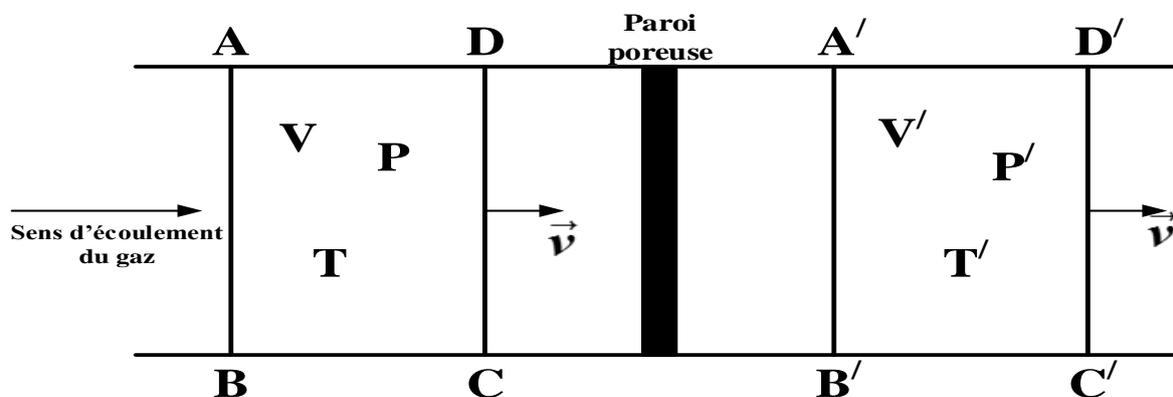
$$Q = \Delta U - W = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i = H_f - H_i \Rightarrow Q = \Delta H$$

Pour un système ne recevant de travail que des forces de pression et n'ayant pas d'énergie cinétique :

- $Q = \Delta U$ si la transformation est isochore

- $Q = \Delta H$ si la transformation est isobare ou si elle est monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.

2.4. Détente de Joule Thomson



La détente de Joule Thomson est une détente lente. On dit aussi détente freinée à travers une paroi poreuse ou un étranglement. Elle est essentiellement irréversible. Pour calculer le travail reçu par ce gaz lors de la détente, on peut imaginer qu'une masse donnée de gaz occupait le volume V avant la détente et après le volume V' . Le volume V est soumis de la part du gaz qui arrive à des forces de pression P . Le volume V' situé en aval tend à exercer sur le gaz qui le précède pour le faire circuler une pression P' . Pour traduire le passage du gaz à travers le bouchon poreux, on peut envisager la transformation suivante :

✓ \vec{v} = vitesse avant la traversée de la paroi

✓ \vec{v}' = vitesse après la traversée de la paroi

✓ $P' < P \Rightarrow P > P'$ et $V' > V$

✓ Premier principe :

$$\Delta U + \Delta E = W + Q$$

✓ Parois calorifugées :

$$Q = 0$$

✓ Le travail reçu par le gaz constituant le système est :

$$W = PV - P'V'$$

Le gaz reçoit effectivement le travail PV et fournit effectivement le travail $P'V'$

$$\Delta U + \Delta E = W + Q \Rightarrow (U' - U) + (E' - E) = PV - P'V'$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{2}mv'^2 + U' \right) - \left(\frac{1}{2}mv^2 + U \right) = PV - P'V'$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}mv'^2 + U' + P'V' = \frac{1}{2}mv^2 + U + PV$$



$$\Rightarrow \frac{1}{2}mv'^2 + H' = \frac{1}{2}mv^2 + H$$

Dans le cas général, l'énergie cinétique est faible par rapport à l'enthalpie et varie peu donc :

$$\boxed{H' = H \Rightarrow \Delta H = 0}$$

La détente de Joule Thomson est une détente à enthalpie constante.

Conséquences : L'enthalpie est constante ; pour le gaz parfait, la température ne varie pas puisque H ne dépend que de T . Par ailleurs pour le gaz réel, la température varie de façon notable et ce principe est utilisé dans la liquéfaction des gaz par abaissement de la température. Bien que très lente, la détente de Joule-Thomson qui correspond au laminage des gaz est une opération irréversible (frottement).

2.5. Enthalpie d'un gaz parfait

2.5.1. Gaz parfait quelconque

Dans le cas gaz parfait, l'enthalpie molaire s'écrit :

$$H_m = U_m + PV_m = U_m + RT$$

en notant U_m et V_m l'énergie interne et le volume molaire. D'après la première loi de Joule, U_m ne dépend que de T . Il en est clairement de même pour H_m . C'est la deuxième loi de Joule : l'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, ce que l'on peut écrire :

$$\boxed{H_m = H_m(T)}$$

La capacité thermique à pression constante molaire du gaz parfait est :

$$\boxed{C_{Pm} = \left(\frac{dH_m}{dT} \right)_P}$$

Dans un domaine de température où C_{Pm} est une constante on a :

$$\boxed{H_m(T) = C_{Pm}T + \text{constante}}$$

et pour une transformation entre un état i et un état f :

$$\boxed{\Delta H_m = C_{Pm}(T_f - T_i)}$$

$$H_m = U_m + RT \Rightarrow \frac{dH_m}{dT} = \frac{dU_m}{dT} + R$$

On déduit la relation de Mayer pour les gaz parfaits :

$$\boxed{C_{Pm} - C_{Vm} = R} \Rightarrow \boxed{C_P - C_V = nR}$$



On définit usuellement le rapport des capacités thermiques :

$$\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} \text{ avec } \gamma > 1$$

En utilisant la relation de Mayer on déduit :

$$\begin{aligned} C_{Vm} &= \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_{Pm} &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\ C_V &= \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P &= \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

Remarque : La relation de Mayer généralisée s'écrit :

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Exercice d'application

Exprimer les capacités thermiques et calculer le coefficient γ pour des gaz parfaits monoatomiques et diatomiques.

Solution

✓ Pour un gaz parfait monoatomique:

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

$$\Rightarrow H = U + PV = U + nRT = \frac{3}{2} nRT + nRT = \frac{5}{2} nRT$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} nR$$

$$C_P = \frac{dH}{dT} \Rightarrow C_P = \frac{5}{2} nR$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow \gamma = \frac{\frac{5}{2} nR}{\frac{3}{2} nR} = \frac{5}{3}$$

✓ Pour un gaz parfait diatomique :

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

$$\Rightarrow H = U + PV = U + nRT = \frac{5}{2} nRT + nRT = \frac{7}{2} nRT$$



$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow C_V = \frac{5}{2}nR$$

$$C_P = \frac{dH}{dT} \Rightarrow C_P = \frac{7}{2}nR$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow \gamma = \frac{\frac{7}{2}nR}{\frac{5}{2}nR} = \frac{7}{5}$$

2.6. Enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, on peut faire l'approximation que l'enthalpie molaire est indépendante de la pression soit :

$$H_m \cong H_m(T)$$

De plus les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant sont pratiquement égales:

$$C_{Pm} \cong C_{Vm}$$

On note le plus souvent C_m la valeur commune aux deux capacités thermiques molaires. Sur un domaine de température où C_m est une constante, on peut écrire :

$$U_m = C_m T + \text{constante}$$

et

$$H_m = C_m T + \text{constante}'$$

Pour une transformation au cours de laquelle la température varie de ΔT :

$$\Delta U_m = \Delta H_m = C_m \Delta T$$

Remarque : pour les liquides et solides réels : $c_p \cong c_v$

2.7. Enthalpie d'un système diphasé

2.7.1. Expression de l'enthalpie

On considère un système constitué par un corps pur dans deux phases différentes notées I et II (I et II représentent deux des lettres S pour solide, L pour liquide ou G pour gaz) et dont l'état est déterminé par les variables d'état suivantes : la quantité de matière totale n ou la masse m , la température T et le titre massique x_{II} de la phase II .

Pour calculer l'enthalpie du système on utilise l'additivité de l'enthalpie :

$$H = n_I H_{m,I} + n_{II} H_{m,II} = n \left((1 - x_{II}) H_{m,I} + x_{II} H_{m,II} \right)$$

ou encore :

$$H = m_I h_I + m_{II} h_{II} = m \left((1 - x_{II}) h_I + x_{II} h_{II} \right)$$



Soit en regroupant les termes en x_{II} :

$$H = n(H_{m,I} + x_{II}(H_{m,II} - H_{m,I})) = m(h_I + x_{II}(h_{II} - h_I))$$

2.7.2. Enthalpies de changement d'état

On appelle **enthalpie molaire de changement d'état** $\Delta_{I-II}H_m$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état I à l'état II en un point du plan (P, T) où les phases coexistent, soit :

$$\Delta_{I-II}H_m = H_{m,II} - H_{m,I}$$

$\Delta_{I-II}H_m$ se mesure en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On appelle **enthalpie massique de changement d'état** $\Delta_{I-II}h$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état I à l'état II en un point du plan (P, T) où les phases coexistent, soit :

$$\Delta_{I-II}h = h_{II} - h_I$$

$\Delta_{I-II}h$ se mesure en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Les enthalpies molaire et massique de changement d'état ne dépendent que de la température T puisque la pression est imposée par la condition d'équilibre de diffusion $P = P_{I-II}(T)$ nécessaire à la coexistence à l'équilibre des phases I et II .

Dans la pratique, l'habitude est de prendre toujours la phase II moins ordonnée que la phase I . De plus, l'indice $I - II$ est remplacé par les trois premières lettres du nom du changement d'état :

$$S - L = \text{fus} \quad ; \quad L - V = \text{vap} \quad \text{et} \quad S - G = \text{sub}$$

Par exemple l'enthalpie molaire de fusion est notée $\Delta_{\text{fus}}H_m$ et l'enthalpie massique de vaporisation est notée $\Delta_{\text{vap}}h$. L'enthalpie massique de liquéfaction n'a pas de notation propre, mais elle est égale à $-\Delta_{\text{vap}}h$

Les enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives. Elles sont négatives dans les transitions inverses.

Remarque : ces enthalpies massiques sont souvent appelées chaleur latentes de changement d'état : L_{fus} ; L_{vap} ; L_{sub} .

L'enthalpie d'un échantillon de corps pur diphasé, comportant les phases I et II , peut se mettre sous les formes suivantes :

$$H = n(H_{m,I} + x_{II}\Delta_{I-II}H_m) = m(h_I + x_{II}\Delta_{I-II}h)$$

2.8. Variations d'enthalpie isobare

Pour le calcul de la variation d'une fonction d'état, on peut choisir le chemin menant de l'état initial à l'état final pour lequel le calcul est le plus simple, même si ce n'est pas le chemin réel suivi par le système.

2.8.1. Enthalpies de changement d'état

On considère un échantillon de corps monophasé passant d'un état initial i caractérisé par les variables (T_i, P_0) à l'état final f caractérisé par (T_f, P_0) .

Pour le calcul de la variation d'enthalpie, on peut considérer un chemin isobare. Cette variation d'enthalpie est :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$

Si l'on suppose que C_p est toujours indépendante de la température, il vient :

$$\Delta H = C_p(T_f - T_i)$$

2.8.2. Variation d'enthalpie due à un changement d'état isotherme et isobare

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale m passant d'un état d'équilibre où il se trouve dans les phases I et II décrit par les variables d'état $(T_0, P_0, x_{II,i})$ à un état d'équilibre final du même type décrit par les variables $(T_0, P_0, x_{II,f})$.

La variation d'enthalpie est :

$$H = m(h_I + x_{II,f}\Delta_{I-II}h) - m(h_I + x_{II,i}\Delta_{I-II}h) \Rightarrow \Delta H = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}h$$

En utilisant les enthalpies molaires et la quantité de matière on trouve de la même manière :

$$\Delta H = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}H_m$$

Quel est le bilan d'énergie de la transformation ? La transformation étant isobare, s'il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression et s'il n'y a pas d'énergie cinétique, le transfert thermique reçu par le système est :

$$Q = \Delta H$$

La transformation étant isobare, le travail des forces de pression reçu par le système est :



$$W = -P\Delta V = -PV_f + PV_i$$

$$\Rightarrow W = -Pm \left((1 - x_{II,f})v_I + x_{II,f}v_{II} \right) + Pm \left((1 - x_{II,i})v_I + x_{II,i}v_{II} \right)$$

$$\Rightarrow W = -Pm \left(v_I + x_{II,f}(v_{II} - v_I) \right) + Pm \left(v_I + x_{II,i}(v_{II} - v_I) \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{W = -Pm(x_{II,f} - x_{II,i})(v_{II} - v_I)}$$

2.8.3. Généralisation

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale m passant d'un état initial i diphasé (phases I et II) caractérisé par les variables d'état $(T_i, P_0, x_{II,i})$ à un état final f où il se trouve entièrement dans la phase II et caractérisé par les variables (T_f, P_0) . Pour calculer la variation d'enthalpie, on ne change donc pas le résultat en supposant que le système passe par un état intermédiaire dans lequel le corps pur est entièrement dans la phase II et caractérisé par les variables d'état (T_i, P_0) .

- La première étape de la transformation est alors un changement d'état isotherme et isobare, x_{II} passant de $x_{II,i}$ à 1, pour lequel la variation d'enthalpie est donnée par :

$$H_{int} - H_i = m(1 - x_{II,i})\Delta_{I-II}h$$

- La deuxième étape est une transformation isobare dans laquelle la température passe de T_i à T_f . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est :

$$H_f - H_{int} = \int_{T_i}^{T_f} mc_{P,II}dT = mc_{P,II}(T_f - T_i)$$

Si l'on suppose la capacité thermique massique $c_{P,II}$ de la phase II indépendante de la température. Finalement la variation d'enthalpie au cours de la transformation menant de l'état i à l'état f est :

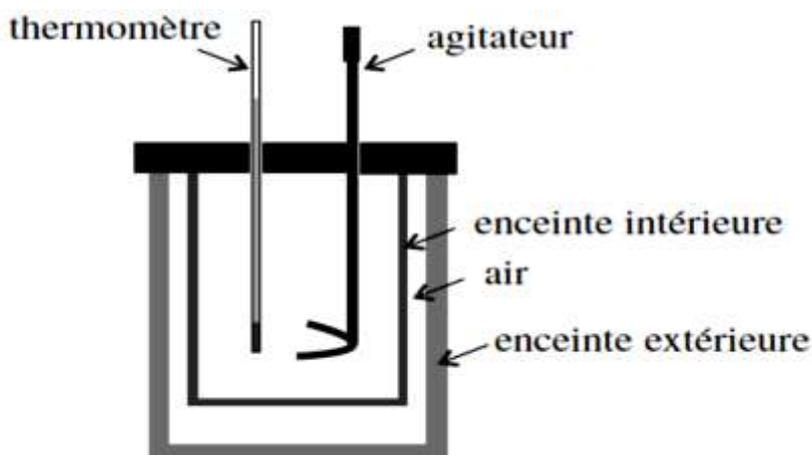
$$\boxed{\Delta H = H_f - H_i = (H_f - H_{int}) + (H_{int} - H_i) = m(1 - x_{II,i})\Delta_{I-II}h + mc_{P,II}(T_f - T_i)}$$

3. Mesures de grandeurs thermodynamiques

3.1. Calorimétrie

Un **calorimètre** est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et on peut négliger sur la durée d'une expérience de travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur.

La calorimétrie permet la mesure des transferts thermiques. Elle se réalise usuellement dans les calorimètres adiabatiques, enceintes rigides thermiquement isolées.



Le premier principe appliqué au contenu du calorimètre et au vase intérieur :

$$\Delta U = W + Q$$

La calorimétrie est souvent mise en œuvre à pression constante :

$$\Delta H = Q_P$$

$Q_P = 0$ si le calorimètre est parfaitement isolé et si aucun échange énergétique n'a lieu avec le milieu extérieur.

3.1.1. Détermination de la capacité thermique massique d'un liquide, valeur en eau du calorimètre

Le liquide étudié de masse m_{liq} , de capacité thermique massique c_{liq} et de température T_i est introduit dans un calorimètre de capacité thermique C_{cal} puis chauffé par effet joule au moyen d'un conducteur ohmique de résistance R parcouru par un courant I pendant une durée t . Soit T_f la température finale après chauffage, on a :

$$\Delta H = \Delta H_{liquide} + \Delta H_{calorimetre} + \Delta H_{resistance}$$

$$\Delta H_{liquide} = m_{liq} c_{liq} (T_f - T_i)$$

$$\Delta H_{calorimetre} = C_{cal} (T_f - T_i)$$

$\Delta H_{resistance} \cong 0$ en négligeant la capacité thermique de la résistance.

Le système {calorimètre et instruments +eau+ résistance} reçoit un travail autre que celui des forces de pression, le travail électrique fourni par le générateur :

$$W_{autre} = \mathcal{P}_{Joule} t = RI^2 t$$

Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta H = W_{autre} \Rightarrow \Delta H = RI^2 t \Rightarrow m_{liq} c_{liq} (T_f - T_i) + C_{cal} (T_f - T_i) = RI^2 t$$

$$\Rightarrow \Delta H = (m_{\text{liq}} c_{\text{liq}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_i) = RI^2 t$$

$$c_{\text{liq}} = \frac{1}{m_{\text{liq}}} \left[\frac{RI^2 t}{(T_f - T_i)} - C_{\text{cal}} \right]$$

En supposant que le liquide contenu dans le calorimètre est de l'eau, on peut déterminer la valeur en eau du calorimètre notée μ . On a donc :

$$\Delta H = (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + \mu c_{\text{eau}})(T_f - T_i) = (m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (T_f - T_i) = RI^2 t$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{RI^2 t}{c_{\text{eau}} (T_f - T_i)} - m_{\text{eau}}$$

Par habitude, au lieu de donner la capacité thermique du calorimètre, on donne la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que l'on appelle **valeur en eau du calorimètre**.

3.1.2. Capacité thermique des solides : méthode des mélanges

Un calorimètre de capacité thermique C_{cal} contient une masse d'eau m_{eau} , de capacité thermique massique c_{eau} à la température T_1 . On introduit un solide de masse m_{solide} de capacité thermique massique c_{solide} initialement à la température T_2 . Après le mélange la température finale est T_f . On a :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimetre}} + \Delta H_{\text{solide}}$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$$

$$\Delta H_{\text{calorimetre}} = C_{\text{cal}} (T_f - T_1)$$

$$\Delta H_{\text{solide}} = m_2 c_s (T_f - T_2)$$

En l'absence de tout échange thermique avec le milieu extérieur $Q_p = 0$. Il vient par application du premier principe :

$$\Delta H = Q_p = (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) + m_{\text{solide}} c_{\text{solide}} (T_f - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow c_{\text{solide}} = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}}{m_{\text{solide}}} \frac{T_f - T_2}{T_1 - T_f}$$

$$C_{\text{cal}} = \mu c_{\text{eau}} \Rightarrow c_{\text{solide}} = c_{\text{eau}} \frac{m_{\text{eau}} + \mu}{m_{\text{solide}}} \frac{T_f - T_2}{T_1 - T_f}$$

μ étant la valeur en eau du calorimètre.

Exercice d'application



Un calorimètre supposé parfaitement isolé contient une masse $m = 200g$ d'eau et la température d'équilibre est $\theta = 24,9^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m' = 157g$ d'eau à la température $\theta' = 80^\circ\text{C}$. Un nouvel équilibre s'établit à la température $\theta_f = 40,9^\circ\text{C}$. Déterminer la capacité thermique du calorimètre C_{cal} .

3.1.3. Détermination d'une enthalpie de changement d'état

Un calorimètre de capacité thermique C_{cal} contient une masse d'eau m_{eau} , de capacité thermique massique c_{eau} à la température T_0 . On introduit un glaçon de masse m_{glace} de capacité thermique massique c_{glace} initialement à la température T_1 . On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale T_f . On désire déterminer l'enthalpie massique de fusion $\Delta_{fus}h$. Pour ce faire,

$$\Delta H = \Delta H_{eau} + \Delta H_{calorimetre} + \Delta H_{glace}$$

$$\Delta H_{eau} = m_{eau}c_{eau}(T_f - T_0)$$

$$\Delta H_{calorimetre} = C_{cal}(T_f - T_0)$$

Pour déterminer ΔH_{glace} , on imagine un chemin entre l'état initial (glace à T_1) et l'état final (eau à T_f) en trois étapes :

- transformation isobare dans laquelle la température passe de T_1 à 0°C , l'enthalpie varie de $m_{glace}c_{glace}(0 - T_1)$
- fusion isobare et isotherme de la glace à 0°C , l'enthalpie varie de $m_{glace}\Delta_{fus}h$,
- transformation isobare dans laquelle l'eau liquide passe de 0°C à T_f , l'enthalpie varie de $m_{glace}c_{eau}(T_f - 0)$

Ainsi :

$$\Delta H_{glace} = m_{glace}c_{glace}(0 - T_1) + m_{glace}\Delta_{fus}h + m_{glace}c_{eau}(T_f - 0)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{glace} = m_{glace}(c_{eau}T_f + \Delta_{fus}h - c_{glace}T_1)$$

Finalement :

$$\Delta H = (m_{eau}c_{eau} + C_{cal})(T_f - T_0) + m_{glace}(c_{eau}T_f + \Delta_{fus}h - c_{glace}T_1)$$

Le calorimètre est bien isolé, le système n'a pas d'échange thermique avec l'extérieur durant l'expérience donc :

$$\Delta H = 0 \Rightarrow (m_{eau}c_{eau} + C_{cal})(T_f - T_0) + m_{glace}(c_{eau}T_f + \Delta_{fus}h - c_{glace}T_1) = 0$$

$$\Rightarrow (m_{eau}c_{eau} + C_{cal})(T_f - T_0) + m_{glace}(c_{eau}T_f + \Delta_{fus}h - c_{glace}T_1) = 0$$

$$\Delta_{\text{fus}} h = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}}{m_{\text{glace}}} (T_0 - T_f) - c_{\text{eau}} T_f + c_{\text{glace}} T_1$$

4. Evolution adiabatique d'un gaz parfait

4.1. Loi de Laplace

Une évolution adiabatique est telle que $Q = 0$ ou $\delta Q = 0$

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU - \delta W = 0$$

✓ Si l'évolution est réversible (quasi statique) : $\delta W = -PdV$

✓ Si de plus le gaz est parfait :

$$dU = C_v dT = nC_{v,m} dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

$$\delta W = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$dU - \delta W = 0 \Rightarrow \frac{nR}{\gamma - 1} dT + nRT \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} + T \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1)$$

Par intégration de (1) on a :

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \ln V = cte \Rightarrow \ln TV^{\gamma-1} = cte$$

$$\boxed{T.V^{\gamma-1} = cte}$$

La loi des Gaz parfaits : $PV = nRT$

$$PV = nRT \Rightarrow \ln P + \ln V = \ln(nR) + \ln T$$

En différenciant on a :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dP}{P} + (1 + \gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Finalement :

$$\boxed{P.V^\gamma = cte}$$



$$(2) \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T}$$

Remplaçons dV/V dans (1) on a :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \left[\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right] &= 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \frac{dP}{P} = 0 \\ \Rightarrow \gamma \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \frac{dP}{P} &= 0 \end{aligned}$$

Finalement

$$T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = cte$$

Récapitulatif : Lors d'une évolution adiabatique quasi-statique un gaz parfait suit les lois de Laplace :

- en variable T et V : $TV^{\gamma-1} = cte$
- en variable P et V : $PV^\gamma = cte$
- en variable T et P : $T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$

NB : Ces formules très pratiques ne sont pas applicables aux transformations adiabatiques irréversibles.

4.2. Travail reçu par un gaz parfait

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W$$

Pour un gaz parfait

$$dU = \delta W = C_V dT = nC_{Vm} dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

Entre deux états A et B il vient :

$$\Delta U = W_{adiabatique} = C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$$

4.3. Comparaison des courbes représentatives

- la pente d'une courbe représentant une évolution isotherme est en coordonnées de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dV} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

- ✓ dans le cas d'un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V}$$

- la pente d'une courbe représentant une évolution adiabatique quasi-statique

$$\frac{dP}{dV} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{adiabatique}}$$

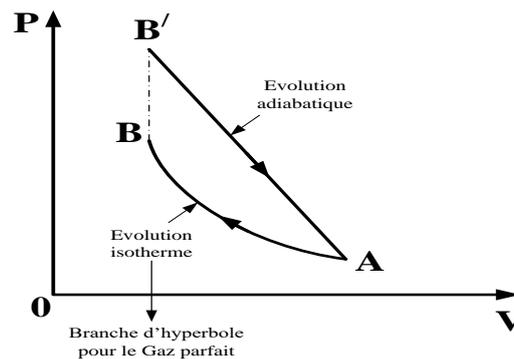
- ✓ pour un gaz parfait

$$PV^\gamma = k = cte$$

$$\frac{dP}{dV} = \frac{d(kV^{-\gamma})}{dV} = -\gamma kV^{-1-\gamma} = -\gamma PV^\gamma V^{-1-\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{adiabatique}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

Les deux courbes ont des pentes négatives en coordonnées de Clapeyron puisque $\gamma > 1$. La pente de l'adiabatique est supérieure à la pente de l'isotherme (en valeur absolue) en un point donné du diagramme de Clapeyron.



5. Relations fondamentales des transformations des gaz parfaits

	Isochore ($V = cte$)	Isobare ($P = cte$)	Isotherme ($T = cte$)	Isentropique (adiabatique réversible)	Polytropique réversible
Relation P, V, T	$\frac{P_B}{P_A} = \frac{T_B}{T_A}$	$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_A}$	$P_A V_A = P_B V_B$	$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ ou $\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}$	$P_A V_A^n = P_B V_B^n$ ou $\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{n-1}$
Quantité de chaleur reçue Q	$mC_V(T_B - T_A)$	$mC_P(T_B - T_A)$	$P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}$ $= P_A V_A \ln \frac{P_A}{P_B}$	0	$mC_V(T_B - T_A)^{\frac{n-\gamma}{n-1}}$



Travail reçu $W = \int_A^B -P dV$	0	$-P(V_B - V_A)$	$P_A V_A \ln \frac{V_A}{V_B}$ $= P_A V_A \ln \frac{P_B}{P_A}$	$\frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$ $= -\frac{P_B V_B}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right]$ $= mC_V(T_B - T_A)$	$\frac{P_B V_B - P_A V_A}{n - 1}$ $= mC_V(T_B - T_A)$
Variation de U $\Delta U = U_2 - U_1$	$mC_V(T_B - T_A)$	$mC_V(T_B - T_A)$	0	$mC_V(T_B - T_A)$	$mC_V(T_B - T_A)$
Variation de l'enthalpie $\Delta H = H_2 - H_1$	$mC_P(T_B - T_A)$	$mC_P(T_B - T_A)$	0	$mC_P(T_B - T_A)$	$mC_P(T_B - T_A)$