

## LP 12- Premier principe de la thermodynamique

Niveau : Licence

Pré-requis :

- Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre
- Énergie échangée par un système au cours d'une transformation (vocabulaire usuel de transformation, ...diagramme de Clapeyron)
- Leçon sur le Gaz parfait, gaz réels.

Biblio :

- Physique 1ère année, MPSI PCSI, références prépas, Editions Tec & Doc
- Framabook, Thermodynamique de l'ingénieur Olivier Cleynen
- Cycle de Lenoir :  
[http://www.etienne-thibierge.fr/cours\\_thermo\\_2018/td\\_t2\\_1er-ppe.pdf](http://www.etienne-thibierge.fr/cours_thermo_2018/td_t2_1er-ppe.pdf)
- J'intègre, physique tout en un (MN. Sanz, AE. Badel, F. Clausset)
- Physique, tout en un pour la licence, Laurent Gautron

Plan détaillé :

Introduction

La thermodynamique est une science loin d'être récente. Bien que l'invention du mot en lui-même est apparue en 1849, une théorie voit le jour à la fin du 17 ème siècle par JJ Becher et Georg Ernst Stahl comme quoi il existerait un fluide « le phlogistique ». Ce fluide serait présent dans tous les corps combustibles (les animaux, les végétaux,...) et permettrait à ces corps de s'enflammer. Cette théorie se base sur les fondements de la théorie des quatre éléments d'Empédocle (5ème siècle avant JC).

Antoine Lavoisier la réfuta dans la moitié du 18 e siècle pour la remplacer par la théorie du calorique impondérable dans laquelle la chaleur est un fluide élastique qui s'écoule des corps chauds vers les corps froids. Ainsi un corps est plus chaud s'il est combiné au calorique.

Très vite, on veut définir une quantité qui se conserve, et de manière à vérifier ce principe, à chaque nouveau phénomène qui apparaît, on lui définit une énergie associée. Ainsi, au cours d'une transformation qui met en jeu ce phénomène, l'énergie totale est conservée en changeant simplement de forme.

Il faut attendre 1850 pour que Rudolph Clausius énonce le premier principe de la thermodynamique en tant que tel.

### I- Principe

- Conservation de l'énergie mécanique
- Conversion de l'énergie mécanique à Energie interne microscopique
  - 1) Enoncé du premier principe
  - 2) Bilan d'énergie
  - 3) Rappel sur l'énergie interne des gaz parfaits et des phases condensées
    - a) Cas du gaz parfait

Gaz monoatomique et diatomique

Première Loi de Joule

- b) Cas des phases condensées

4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire (Essayer de trouver plus compliquer)

## II- Enthalpie et Calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie

#### a) Définition

Enthalpie

Capacité thermique à pression constante (définition général aussi)

Enthalpie de changement d'état

#### b) Cas du gaz parfait

Relation de Mayer

#### c) Cas de la phase condensée

### 2) Détermination de l'enthalpie de changement d'état par calorimétrie

## Conclusion

Le premier principe de la thermodynamique postule que l'énergie ne peut être créée mais simplement échangée avec d'autres systèmes. Nous connaissons le point de départ et le point d'arrivée. Mais qu'en est il du chemin suivi ? Quand on verse les glaçons dans l'eau chaude de notre calorimètre, l'eau chaude se refroidit et les glaçons fondent. Vous êtes vous déjà demandé pourquoi au contraire la différence de température ne devient elle pas plus grande ? L'eau chaude se réchaufferait alors et les glaçons deviendraient encore plus froid. Toutefois, le second principe l'interdit, et nous verrons pourquoi dans une prochaine leçon.

## Remarques :

Titre I.2 système isolé, pas très bien choisi car il y a juste le début qui en parle et pas le reste, modifier en Bilan d'énergie, titre trop précis.

Rappeler la définition de la capacité thermique

II.1.a on ne le dit pas dépendance en température, on simplifie directe le DeltaP car pression constante directement identification

Peut-être trop simple ! Niveau plus élevé énergie interne dans un cas plus général, application plus compliquée, Thermo. Statistique, Thermodynamique en milieu continu, système ouvert (système fluide), Calculer la poussée d'un moteur de fusée, Mascaret ...

Ajouter un paragraphe sur le système ouvert + application (compresseur)  
Le mieux c'est d'ajouter le système ouvert.

## Questions :

- Comment on écrit le premier principe en système ouvert ?

$$dE = Q + W + \text{somme sur } i E_i^* d\mu_i$$

Si ce n'est pas uniforme alors s'écrit avec une intégrale.

Intégrale de  $\rho v n \, d\mu$

Le premier principe thermodynamique en système ouvert s'écrit :

$$(E(t+dt) + dms \cdot es(t+dt)) - (E(t) + dme \cdot ee(t)) = W+Q$$

où :

\*  $E(t+dt)$  et  $E(t)$  correspondent à la somme des énergies cinétiques, potentielles et internes présentes dans le volume de contrôle respectivement aux instants  $t+dt$  et  $t$  ;

\*  $dms$  et  $dme$  correspondent respectivement aux masses entrantes et sortantes du volume de contrôle en ce petit instant  $dt$  ;

\*  $es(t+dt)$  et  $ec(t)$  correspondent à la somme des énergies cinétiques, potentielles et internes massiques, des matières respectivement entrantes et sortantes du volume de contrôle pendant l'instant  $dt$  ;

\*  $W$  correspond au travail des forces non conservatives appliquées au système durant l'intervalle de temps  $dt$  ;

\*  $Q$  correspond au transfert thermique reçu par le système durant l'intervalle de temps  $dt$ .

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Premier\\_principe\\_de\\_la\\_thermodynamique#Expression\\_dans\\_le\\_cas\\_d'un\\_système\\_ouvert](https://fr.wikipedia.org/wiki/Premier_principe_de_la_thermodynamique#Expression_dans_le_cas_d'un_système_ouvert)

Extras :

Thermodynamique classique :

Elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations).

Thermodynamique statistique :

Elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques ( $P$ ,  $T$ ) et des notions de chaleurs, de travail et de l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire. Ainsi on distingue les notions de température, de pression et de chaleur.

## LP12- Le premier principe de la thermodynamique

Prérequis :

- Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre
- Énergie échangée par un système au cours d'une transformation (vocabulaire usuel de transformation, ...diagramme de Clapeyron)
- Leçon sur le Gaz parfait

Introduction :

La thermodynamique est une science loin d'être récente. Bien que l'invention du mot en lui-même est apparue en 1849, une théorie voit le jour à la fin du 17 ème siècle par JJ Becher et Georg Ernst Stahl comme quoi il existerait un fluide « le phlogistique ». Ce fluide serait présent dans tous les corps combustibles (les animaux, les végétaux,...) et permettrait à ces corps de s'enflammer. Cette théorie se base sur les fondements de la théorie des quatre éléments d'Empédocle (5eme siècle avant JC).

Antoine Lavoisier la réfuta dans la moitié du 18<sup>e</sup> siècle pour la remplacer par la théorie du calorique impondérable dans laquelle la chaleur est un fluide élastique qui s'écoule des corps chauds vers les corps froids. Ainsi un corps est plus chaud s'il est combiné au calorique.

Très vite, on veut définir une quantité qui se conserve, et de manière à vérifier ce principe, à chaque nouveau phénomène qui apparaît, on lui définit une énergie associée. Ainsi, au cours d'une transformation qui met en jeu ce phénomène, l'énergie totale est conservée en changeant simplement de forme.

Il faut attendre 1850 pour que Rudolph Clausius énonce le premier principe de la thermodynamique en tant que tel.

Rudolph Clausius



## I- Principe

Vous avez toujours dans votre scolarité entendue parler de la conservation de l'énergie mécanique. Ce principe reste vrai lorsque le système est soumis uniquement à des forces dérivant d'une énergie potentielle. Toutefois, dès qu'il existe des forces dissipatives, l'énergie mécanique n'est plus une constante, mais elle diminue (chute des corps dans l'air, rentrée d'une capsule spatiale dans l'atmosphère...)

Cela implique une **conversion** de l'énergie mécanique du système d'étude en énergie interne microscopique (particules du solide <-> molécules de l'air) à travers les interactions à l'échelle microscopique dans les régions de contact : de l'énergie thermique est apparue (Transfert thermique).

Maintenant, si on choisit comme système le système global incluant l'air au contact, on retrouve pour ce système désormais isolé, la conservation de l'énergie totale  $\mathcal{E}$ .

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{c,m} + \mathcal{E}_{p,m}) + (\mathcal{E}_{c,M} + \mathcal{E}_{p,M})$$

$\mathcal{E}_{c,m}$  : Énergie cinétique microscopique d'agitation thermique (déplacement interne relatif par rapport au barycentre des molécules)

$\mathcal{E}_{p,m}$  : Énergie potentielle microscopique d'interactions atomiques (énergies lors de réactions chimiques, nucléaires, interactions moléculaires,...)

$\mathcal{E}_{c,M}$  : Énergie cinétique d'entraînement si mouvement d'ensemble macroscopique

$\mathcal{E}_{p,M}$  : Énergie potentielle extérieure si forces extérieures type pesanteur

Vous avez reconnu l'énergie mécanique  $\mathcal{E}_M = (\mathcal{E}_{c,M} + \mathcal{E}_{p,M})$

Le concept de l'énergie interne correspond ainsi à la somme  $U = (\mathcal{E}_{c,m} + \mathcal{E}_{p,m})$

Toutefois, on n'est pas capable de la calculer en tant que somme de ces deux énergies, mais on arrive à quantifier les variations de  $U$ .

### 1) Enoncé

Pour tout système thermodynamique, on peut définir, à une constante près, une fonction d'état conservative  $U$ , appelée **énergie interne** dont on peut calculer ses variations.

Si on applique ce principe à un système isolé, l'énergie est conservative, ainsi la variation de l'énergie interne est, dans ce cas, nulle.

Par exemple l'univers est un système isolé dont l'énergie se conserve.

Il s'agit d'un principe qui n'a pas été démontré mais qui n'a jamais été mis en défaut par l'expérience.

## 2) Bilan d'énergie

Cela traduit l'absence de création interne d'énergie. L'énergie totale d'un système isolé reste constante. Toutefois, l'énergie d'un système peut varier par échange avec d'autres systèmes.

Cela peut se faire sous deux formes :

- Le travail  $W$  des forces extérieures non conservatives, par exemple le travail des forces de pressions macroscopiques s'exerçant au niveau de la surface  $\Sigma$  délimitant le système (pour un système fluide soumis à une pression extérieure  $P_e$ ) qui s'écrit :

$$\delta W = -P_e dV \text{ (travail élémentaire reçu par le fluide)}$$

- Le transfert thermique  $Q$  au niveau des interactions microscopiques dans la zone de contact (agitation moléculaire et transfert de proche en proche)

Si on reprend notre énergie  $E$  :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_M + U$

La variation d'énergie  $E$  s'écrit :  $\Delta \mathcal{E}_M + \Delta U = W + Q$

(NB pour moi :  $\Delta \mathcal{E}_{c,M} + \Delta U = W_{\text{total}} + Q$  avec  $W_{\text{total}} = -\Delta \mathcal{E}_{p,M} + W_{\text{non conservative}}$ )

$W$  et  $Q$  sont bien des échanges d'énergies, toutefois, elles dépendent du chemin suivi. Il faut différencier la notation des fonctions d'états  $\Delta U$  et  $\Delta E$  qui ne dépendent pas du chemin suivi, seulement de l'état initial et final. C'est pourquoi on ne leur met pas de  $\Delta$ .

Nous allons dans notre étude considérer des systèmes dans une enceinte fixe, donc macroscopiquement au repos et à énergie potentielle extérieure constante (poids appliqué au centre de masse fixe).

$\Delta \mathcal{E}_M = 0$  et donc le premier principe va s'exprimer sous la forme :  $\Delta U = W + Q$

## 3) Rappel sur l'énergie interne

Comme nous le disions auparavant c'est une fonction d'état. Elle est additive et extensive (c'est-à-dire qu'elle dépend de la quantité de matière). On peut se limiter à deux variables pour l'écrire :  $U = U(T, P)$

A volume constant :  $dU = C_v dT$   
avec  $C_v$  la capacité thermique à volume constant en  $J.K^{-1}$

On peut également utiliser la capacité thermique massique  $C_V, M$  ( $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ ) ou molaire  $C_V, m$  ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ).

On la définit telle que :  $C_V = f(T)$ , ainsi :  $\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$

Toutefois, elle est considérée souvent constante sur de faibles intervalles de température.

### a) Cas du gaz parfait

Les gaz parfaits sont souvent utilisés dans les études thermodynamiques car ce sont des cas relativement simples et souvent proche de la réalité à basse pression.

Nous les avons déjà vu, nous allons donc juste faire un rappel rapide pour ne permettre d'avoir les meilleures clés pour continuer cette leçon.

- Pour un gaz monoatomique :

L'expression **gaz parfait monoatomique** désigne un gaz dont les molécules sont réduites à des atomes (cas des gaz rares comme l'hélium et le néon). On admet que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donnée par :

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

Si  $T$  varie de  $dT$ ,  $U$  varie de  $dU = \frac{3}{2} nRdT$ , donc la capacité thermique à volume constant est par identification :

$$C_V = \frac{3}{2} nR$$

- Pour un gaz diatomique :

$$C_V = \frac{5}{2} nR$$

Les gaz parfaits vérifient la **première loi de Joule** : leur énergie interne molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire :

$$U_m = U_m(T) = C_V, m(T) T + \text{cte}$$

Dans la constante, on met tout ce qui peut changer l'énergie du système mais qui n'intervient pas dans la transformation thermodynamique (énergie chimique et nucléaire)

### b) Cas des phases condensées

*Phases condensées = incompressibles. On admettra qu'une variation de pression est sans influence, non seulement sur le volume, mais aussi sur les autres propriétés thermodynamiques de la phase condensée incompressible, parmi lesquelles son énergie interne.*

L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible ne dépend que de la température :  $U_m = U_m(T)$ .

La capacité thermique molaire à volume constant est donc :  $C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)$

→ On retrouve la même loi que pour les GP.

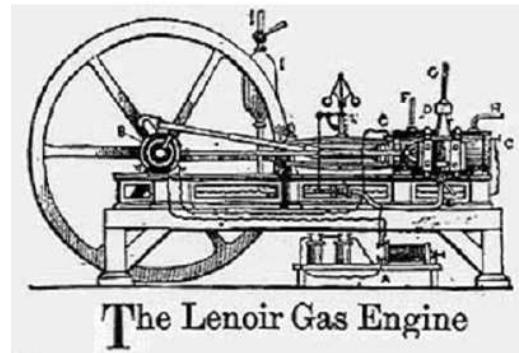
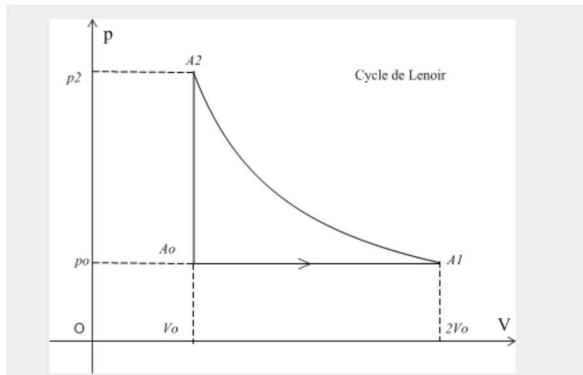
#### 4) Exemple d'application du premier principe, une des premières automobiles de l'histoire

On étudie le moteur à gaz de Lenoir, un ingénieur qui réalisa un des premiers moteurs à combustion interne, qui lui servira à réaliser le premier parcours de 9 kilomètres de Paris à Joinville-le-Pont en trois heures (3 km/h). => Consommation de 18 L/h

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par  $P_0 = 2 \cdot 10^5$  pascals,  $V_0 = 14$  litres. État (A0). On fait subir successivement à ce gaz :

- une détente isobare, qui double son volume (A1)
- une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial (A2)
- un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial ( $P_0, V_0$ ).

Représenter le cycle de transformation dans le diagramme ( $P, V$ ) :



Température de la compression isotherme :

Dans l'état  $A1$  :

$$P_1 V_1 = R T_1 \text{ or } P_1 = p_o \text{ et } V_1 = 2V_o$$

$$T_1 = 2 \frac{P_o V_o}{R}$$

$$T_1 = 673 \text{ K}$$

Pour la compression isotherme de  $A1$  de  $A2$  :

$$P_1 V_1 = R T_1 = P_2 V_2 \text{ or } P_1 = p_o, V_1 = 2V_o \text{ d'où :}$$

$$P_o 2V_o = P_2 V_o$$

$$P_2 = 2P_o, P_2 = 4,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

## 2. Travaux et quantités de chaleur.

Sur la transformation isobare  $AoA1$  :

$$W_{AoA1} = - \int p_{ext} dV_{isobare} = - \int p_{gas} dV = - \int p_o dV$$

$$W_{AoA1} = -p_o (V_{A1} - V_{Ao}) = -p_o (2V_o - V_o) = -p_o V_o$$

$$W_{AoA1} = -2,8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Sur la transformation isotherme  $A1A2$  :

$$W_{A1A2} = - \int p_{ext} dV_{isotherme} = - \int p_{gas} dV = - \int RT_1 \frac{dV}{V}$$

$$W_{A1A2} = -RT_1 \ln \frac{V_{A2}}{V_{A1}} = -RT_1 \ln \frac{V_o}{2V_o} = RT_1 \ln 2 \text{ or } T_1 = 2 \frac{P_o V_o}{R}$$

$$W_{A1A2} = P_o V_o \ln 2$$

$$W_{A1A2} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Sur la transformation isochore  $A2Ao$  :

$$W_{A2Ao} = 0$$

Sur l'ensemble du cycle on a :

$$\Delta U = W + Q = W_{AoA1} + W_{A1A2} + Q = 0$$

$$Q = -(W_{AoA1} + W_{A1A2}) = P_o V_o (1 - \ln 2)$$

$$Q = -1,06 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Calculer ce rendement :

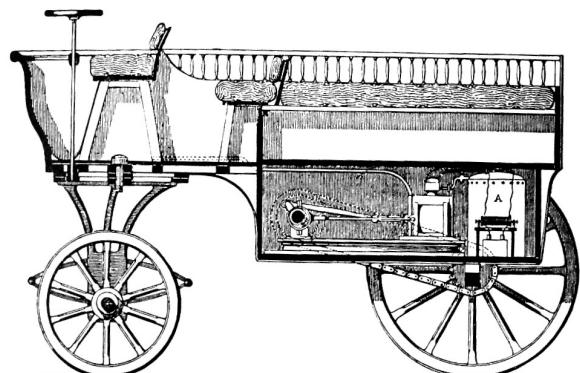
$$3) r = 1 - \gamma \frac{T_3 / T_1 - 1}{T_2 / T_1 - 1} = r = 1 - \gamma \frac{a - 1}{a^\gamma - 1} = 0,296 \approx 30\% .$$

=> Consommation de 18 L/h !!

A quelle température  $T_1$  s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.

Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés par le système au cours du cycle.

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,32 \text{ SI}$ .



3. Le rendement  $r$  de ce moteur est par définition :

Travail fourni par le moteur

$$r = \frac{\text{Travail fourni par le moteur}}{\text{Transfert thermique reçu par le gaz pendant la combustion du carburant}}$$

## II- Enthalpie et Calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie

#### a) Définition

Pour parler de certaines transformations comme par exemple une transformation isobare, il est utile d'introduire une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie.

Soit un système désormais soumis à une pression extérieure constante  $P_e$ . Lorsqu'il évolue (de manière quelconque) de A à B, l'équilibre initial et final conduit à  $P_A = P_B = P_e$

En absence de travail utile :

$$W = - \int_A^B P_e dV = -P_e (V_B - V_A) = -P_B V_B + P_A V_A$$

Le premier principe conduit à :

$$Q_p = \Delta U - W = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A)$$

Ce qui correspond à la variation d'une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie notée H :

$$H = U + PV$$

Elle s'exprime comme U en Joule et est extensive et additive.

Au cours d'une transformation monobare, le transfert thermique  $Q_p$  algébriquement reçu par le système est mesuré par sa variation d'enthalpie :  $Q_p = \Delta H$

Capacité thermique à pression constante  $C_p$  :

On associe comme variable à l'enthalpie T, P telle que :  $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

Ainsi en utilisant  $H = U + PV$

$$\Leftrightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$\Leftrightarrow dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$\Leftrightarrow \delta Q = dH + VdP$$

On définit alors  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

A pression constante,  $dH = \delta Q_p = C_p dT$

Il ne faut pas oublier qu'un transfert thermique peut aboutir à une formation ou à une rupture de liaison inter voire intramoléculaires et donc à une réorganisation de la matière => notamment lors d'un changement d'état physique.

On appelle cette énergie thermique échangée au cours d'un changement d'état :

$$Q = \Delta H = m \Delta_{\text{changement d'état}} h$$

Avec  $\Delta_{\text{changement d'état}} h$  l'enthalpie massique de changement d'état (appelée aussi chaleur latente) en J/kg

b) Cas du gaz parfait

Pour un GP on dispose de la 2<sup>nde</sup> loi de Joule :

$$H = U(T) + PV = U(T) + nRT$$

Ainsi l'enthalpie d'un GP ne dépend que de T.

Si on dérive cette équation par rapport à T, on va pouvoir relier les capacités calorifiques entre elles :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$\Leftrightarrow CP - CV = nR$$

$$\Leftrightarrow CP,m - CV,m = R$$

C'est la relation de Mayer.

On introduit souvent le coefficient  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

Ainsi on obtient :  $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1}$  et  $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$

GP mono :  $C_{V,m} = 3/2 R$  et  $C_{P,m} = 5/2 R \Leftrightarrow \gamma = 5/3 = 1,67$  (type He)

GP diat :  $C_{V,m} = 5/2 R$  et  $C_{P,m} = 7/2 R \Leftrightarrow \gamma = 7/5 = 1,40$  (type diazote)

### c) Cas de la phase condensée

Les solides et les liquides sont quasi incompressibles (comme on l'a dit plus haut).

Le modèle à présent choisi est  $V = \text{cte}$  et assez faible pour que la variation de  $PV$  soit négligeable devant celle de  $U$ , donc celle de  $H$ .

Il en résulte :  $C_P = C_V = C$  capacité thermique du système

On a donc pour une transformation finie :

$$Q = \Delta U = \Delta H = C \Delta T$$

*Rmq : historiquement on avait défini comme unité de chaleur la calorie (cal) : quantité de chaleur reçue par 1g d'eau lorsque sa température évolue de 14,5°C à 15,5°C sous pression atmosphérique. L'équivalence travail chaleur a abouti à la correspondance : 1 cal = 4,18 J et 1 cal = 4,18 J/K/g*

$$C_{\text{glace}} = 2,06 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 2,06 \cdot 10^3 / 10^3$$

## 2) Calorimétrie

Un **calorimètre** (voir figure 23.3) 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.

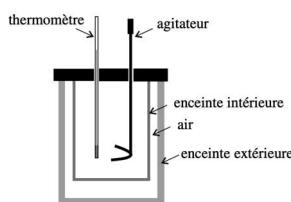


Figure 23.3 – Calorimètre.

*Le système thermodynamique  $\Sigma$  étudié sera le système {calorimètre + son contenu}. Pour appliquer le premier principe on devra tenir compte de la capacité thermique du calorimètre parce qu'elle n'est pas négligeable en général devant la capacité thermique de ce qu'il contient. 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**. Ainsi, un calorimètre ayant une valeur en eau  $m = 20 \text{ g}$  a une capacité thermique :  $C = 4,18 \times 20 = 84 \text{ J}\cdot\text{K}$ .*

*La valeur en eau du calorimètre tient compte de la capacité thermique de tous les instruments du calorimètre.*

*Quelle fonction d'état faut-il utiliser pour appliquer le premier principe au système  $\Sigma$ ? Les expériences dans un calorimètre se font à pression extérieure constante, le système étant en contact avec l'atmosphère par les petites ouvertures laissant passer le thermomètre et l'agitateur. Les transformations sont donc monobares. On utilisera donc l'enthalpie  $H$ , plutôt que l'énergie interne  $U$ .*

*Dans ce qui suit les températures seront notées  $\theta$  et exprimées en degré Celsius.*

### Détermination d'une enthalpie de changement d'état

On souhaite déterminer l'enthalpie massique de fusion  $\Delta_{\text{fusion}}h$  de l'eau. On dispose de glaçons sortant d'un congélateur à  $-18^\circ\text{C}$ , d'eau, d'une balance, d'une bouilloire et d'un calorimètre et d'un thermomètre.

L'idée est de mesurer la température finale d'un système dans lequel on a mis une quantité connue d'eau chaude (de température connue) et un glaçon (de masse et température connues).

*Il est souhaitable de choisir la quantité d'eau et sa température de telle manière que le système soit composé uniquement d'eau liquide, pour avoir une température qui s'homogénéise rapidement dans le système et dont la mesure détermine complètement l'état final du système.*

#### EXPERIENCE :

On verse dans le calorimètre  $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$  d'eau chaude et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants à la valeur  $\theta_0 = 74^\circ\text{C}$ .

On introduit ensuite dans le calorimètre un glaçon sortant du congélateur, à la température  $\theta_1 = -18^\circ$ , après en avoir déterminé la masse  $m_{\text{glace}} = 19 \text{ g}$ . On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale :  $\theta_F = 38^\circ\text{C}$ .

On va appliquer le premier principe de la thermodynamique au système  $\Sigma = \{ \text{calorimètre et instruments} + \text{eau} + \text{glace} \}$  sur la transformation suivante :

État initial	Eau liquide : $m, \theta_0$ Calorimètre : $\mu, \theta_0$ Glace : $m_{\text{glace}}, \theta_1$		État final Eau liquide : $m_{\text{eau}} + m_{\text{glace}}, \theta_F$ Calorimètre : $\theta_F$
--------------	--	--	---

L'évolution est *monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final*, il n'y a pas d'énergie cinétique, ni de travail autre que celui de la pression. On a donc  $\Delta H = Q$ . Si le

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

$$\Delta H = 0$$

L'enthalpie  $H$  est une fonction additive donc :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{glace}}$$

En supposant les différentes capacités thermiques à pression constante indépendantes de la température, on a, d'après l'expression (23.17) :

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0), \quad \Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0),$$

en notant  $\mu$  la valeur en eau du calorimètre.

Le calcul de  $\Delta H_{\text{glace}}$  fait apparaître la capacité thermique de la glace :  $c_S = 2,06 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et l'enthalpie massique de fusion de la glace  $\Delta_{\text{fus}}h$  que l'on souhaite mesurer. On utilise la méthode donnée page 832. On imagine un chemin entre l'état initial (glace à  $\theta_1$ ) et l'état final (eau à  $\theta_F$ ) en trois étapes :

- transformation isobare dans laquelle la température passe de  $\theta_1$  à  $0^\circ\text{C}$ , l'enthalpie varie de :  $m_{\text{glace}} c_S (0 - \theta_1)$ ,
- fusion isobare et isotherme de la glace à  $0^\circ\text{C}$ , l'enthalpie varie de :  $m_{\text{glace}} \Delta_{\text{fus}}h$ ,
- transformation isobare dans laquelle l'eau liquide passe de  $0^\circ\text{C}$  à  $\theta_F$ , l'enthalpie varie de :  $m_{\text{glace}} c_{\text{eau}} (\theta_F - 0)$ .

Ainsi :

$$\Delta H_{\text{glace}} = m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fus}}h - c_S \theta_1).$$

Finalement :  $\Delta H = (m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0) + m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fus}}h - c_S \theta_1)$ . Et de la relation  $\Delta H = 0$  on déduit :

$$\Delta_{\text{fus}}h = \frac{(m_{\text{eau}} + \mu)}{m_{\text{glace}}} c_{\text{eau}} (\theta_0 - \theta_F) + c_S \theta_1 - c_{\text{eau}} \theta_F = 3,6 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

La valeur que l'on trouve dans les tables est  $\Delta_{\text{fus}}h = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### Remarque

Étant donné que la température finale  $\theta_F$  est au-dessus de la température ambiante, les fuites thermiques font qu'elle est plus basse que ce que l'on calcule. L'expression de  $\Delta_{\text{fus}}h$  ci-dessus montre qu'elle est alors surestimée. C'est une erreur systématique.

On fait apparaître des étapes intermédiaires entre l'état initial et final, car au cours de cette transformation, il y a un changement d'état, et donc il faut le prendre en compte dans le calcul de la variation d'enthalpie.

Dire => changement d'état.

## Conclusion



Le premier principe de la thermodynamique postule que l'énergie ne peut être créée mais simplement échangée avec d'autres systèmes. Nous connaissons le point de départ et le point d'arrivée. Mais qu'en est-il du chemin suivi ? Quand on verse les glaçons dans l'eau chaude de notre calorimètre, l'eau chaude se refroidit et les glaçons fondent. Vous êtes-vous déjà demandé pourquoi au contraire la différence de température ne devient-elle pas plus grande ? L'eau chaude se réchaufferait alors et les glaçons deviendraient encore plus froid. Toutefois, le second principe l'interdit, et nous verrons pourquoi dans une prochaine leçon.

### **Questions :**

- Que dit le second principe pour expliquer votre expérience ?

Il dit que la chaleur va des corps chauds vers les corps froids, et pas dans l'autre sens. La chaleur étant une mesure du désordre, ou entropie. Une autre manière d'exprimer le concept est de dire que l'entropie d'un système isolé augmente toujours. Le second principe est lié au passage du temps, à la succession des événements, et à la destinée de l'univers.

- Peut-on violer le second principe ?

A ce jour, nous n'avons pas réussi autrement que par une expérience de pensée : le démon de Maxwell. Cf p.39 bouquin 50 clés pour comprendre la physique.

- Pourquoi utiliser un système fermé ?

À partir de maintenant, nous voulons décrire et quantifier les transferts d'énergie dans les fluides. Nous pouvons adopter deux points de vue différents pour observer le fluide :

- Soit nous « découpons » un petit morceau de masse, que nous suivons de près lorsqu'il évolue, puis nous quantifions l'énergie qui lui est transférée : c'est ce que nous appelons un **système fermé** ;
- Soit nous choisissons un morceau de volume fixe, qui est traversé en permanence par un débit de masse, puis nous quantifions les transferts d'énergie vers le volume : c'est ce que nous appelons un **système ouvert**.

Bien sûr, ces deux méthodes sont équivalentes : elles vont produire les mêmes résultats. Le choix de l'une ou l'autre rendra simplement l'analyse et la quantification des transferts plus aisées.

L'utilisation d'un système fermé est judicieuse pour analyser les machines à mouvement alternatif (moteurs automobiles, pompes et compresseurs et généralement toutes les machines à pistons/cylindres). Ces machines divisent le fluide en petites quantités qui sont **emprisonnées dans une enclave**, dans laquelle elles sont chauffées, refroidies, comprimées ou détendues (figure 2.1). Il est alors facile d'identifier une quantité de masse donnée et de quantifier les transferts qu'elle subit.

À l'inverse, pour étudier ce qui se passe dans une tuyère de turboréacteur par exemple, nous aurions des difficultés pour identifier un groupe donné de particules et quantifier le changement de ses propriétés. Il sera alors judicieux d'utiliser un **système ouvert**. Pourquoi utiliser un système ouvert ?

Dans de nombreuses machines, le fluide utilisé pour transférer de la chaleur et du travail **circule de façon continue**. Il peut alors être difficile d'identifier une quantité de masse fixe pour en faire un système fermé et y quantifier les transferts d'énergie. Par exemple, dans

une tuyère de turboréacteur, l'air se détend et accélère continûment : à un instant donné il n'y a pas de volume identifiable qui aurait une vitesse ou une pression particulière.

L'emploi d'un système ouvert nous est très utile pour comptabiliser l'énergie dans les flux. Plutôt que de séparer les étapes dans le temps (par exemple avant et après une compression) nous allons quantifier les transferts de travail et de chaleur en séparant les étapes dans l'espace (par exemple en amont et en aval du compresseur).

- Lenoir ?

*Le 24 janvier 1860, Étienne Lenoir dépose le brevet n° 43 624 : « pour un moteur dilaté par la combustion du gaz de l'éclairage enflammé par l'électricité » un moteur à simple effet et à deux temps, dont le principe est le suivant :*

*Dans le premier temps, le piston s'éloigne du fond du cylindre, aspire le mélange de gaz d'éclairage et d'air ; vers le milieu de sa course l'ouverture d'aspiration est fermée, une étincelle éclate au fond du cylindre et produit l'explosion ; la fin de la course est motrice du fait de la détente des gaz brûlés. Dans le second temps, le piston, en revenant en arrière par l'effet d'une bielle, chasse dehors les gaz de combustion par une soupape d'échappement commandée mécaniquement par le moteur. Le moteur consomme 3000 L par cheval-heure. Lenoir le fabrique en 1860 en 400 exemplaires qui servent notamment, l'année suivante, à faire fonctionner sur la Seine le premier bateau à moteur. Ce moteur consomme 18 l/h de mélange gazeux pour développer une puissance de deux chevaux.*

- Quelle a été la première voiture et le principe de fonctionnement de son moteur ?

- [1668 - Ferdinand Verbiest](#) fabrique un véhicule automobile, considéré davantage comme un jouet, qui est constitué d'une bouilloire fixée sur un petit four et équipé d'une roue à aubes, d'engrenages et de petites roues.

- Premier accident de l'histoire ?

1896 Bridget Driscoll, piétonne renversée par une voiture roulant à 6 km/h

- Qu'est-ce que le phlogistique ?

La théorie du **phlogistique** est une théorie [chimique](#) qui expliquait la [combustion](#) en postulant l'existence d'un « [élément-flamme](#) », fluide nommé φλογιστόν (*phlogistón*) (du grec φλόξ *phlóx*, *flamme*), présent au sein des corps combustibles. Elle a été conçue par [J.J. Becher](#) à la fin du xvii<sup>e</sup> siècle, et développée par [Georg Ernst Stahl](#). Cette théorie a été réfutée par la découverte du rôle de l'[oxygène](#) de l'air dans le processus de combustion, mis en évidence par [Lavoisier](#) au xviii<sup>e</sup> siècle, et a été supplantée par la [théorie du calorique](#). L'idée de base est que, puisque les flammes sont évidemment réelles, il doit nécessairement exister un élément qui participe à la constitution des corps combustibles, fluide comme les flammes le sont manifestement et qui, à la suite de la combustion, serait le constituant concret principal de ces flammes. L'idée se rattache aux [quatre éléments](#) d'[Empédocle](#) censés constituer toute chose selon la [philosophie naturelle](#).

## - Qu'est ce que la philosophie naturelle ?

La **philosophie naturelle**, connue en [latin](#) sous le terme *philosophia naturalis*, est une expression qui s'appliquait à l'étude objective de la [nature](#) et de l'univers physique qui régnait avant le développement de la [science](#) moderne ([Galilée](#)). Traditionnellement alliée à la [théologie naturelle](#), elle désignait autrefois l'ensemble des sciences astronomique, physique, chimique et biologique. La philosophie naturelle se distinguait de la [philosophie morale](#), qui désignait non seulement la morale et [l'éthique](#), mais aussi la [théorie de la connaissance](#), la [psychologie](#), la [sociologie](#), la [politique](#) et l'[esthétique](#).

## - Qu'est ce que le calorique ?

[Antoine Lavoisier](#), [chimiste](#) français, établit une [théorie du calorique](#) dans laquelle il note que la chaleur est un [fluide](#) élastique, le *calorique*, s'écoulant des corps chauds vers les corps froids. Le calorique est également perçu comme un gaz sans masse capable de pénétrer les solides et les liquides. Ainsi, selon Lavoisier, un corps est plus chaud s'il s'est combiné au calorique, gaz sans masse. Pour [Lavoisier](#), qui l'adopta, la chaleur est de la matière et même un [élément fluide](#), impondérable et indestructible qu'il appelle *fluide igné*.

Cette théorie, qui eut cours jusqu'à [Sadi Carnot](#), constitue une étape importante dans l'étude quantitative des phénomènes de transfert, et annonce la [thermodynamique](#).

## - Degré de liberté ?

	<a href="#">Monoatomique</a>	Molécules linéaires constituée de N atomes	Molécules non-linéaires constituée de N atomes
Position (x, y et z)	3	3	3
Rotation (x, y et z)	0	2	3
Vibration	0	3N - 5	3N - 6
<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>3N</b>	<b>3N</b>

## - Moteur de carnot caractéristique ?

Le **cycle de Carnot** est un [cycle thermodynamique](#) théorique pour un [moteur ditherme](#), constitué de quatre processus [réversibles](#) : une détente [isotherme](#) réversible, une détente [adiabatique](#) réversible (donc [isen tropique](#)), une compression isotherme réversible, et une compression adiabatique réversible<sup>1</sup>.

Quand il est moteur, il s'agit du cycle le plus efficace pour obtenir du [travail](#) à partir de deux sources de chaleur de [températures](#) constantes, considérées comme des [thermostats](#). Il est alors décrit dans le sens anti-trigonométrique (sens des aiguilles d'une montre) dans un [diagramme de Clapeyron](#). Le cycle inverse (parcouru dans le sens trigonométrique, sens inverse des aiguilles d'une montre) est le moyen le plus efficace de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude à partir d'une source de travail.

⇒ Moteur idéal, aucune perte  $r=1$

On compare les autres moteurs au rendement de carnot entre 0 et 1.

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

- $T_f$  [température](#) de la source froide, constante (en [kelvins](#)) ;
- $T_c$  température de la source chaude, constante (en kelvins).

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}.$$

Par ailleurs, le premier principe de la thermodynamique appliqué à ce cycle donne :

$$\Delta U = W + Q_f + Q_c = 0 \implies -W = Q_c + Q_f .$$

On obtient donc :

$$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}.$$

L'égalité de Clausius-Carnot (expression du second principe) affirme que

$$\frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}.$$

Ainsi :

$$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

On obtient une efficacité  $\eta < 1$ . Il est donc impossible d'obtenir une efficacité de 100 %, même pour le cycle de Carnot moteur entièrement réversible, sauf pour le cas irréaliste où :  $T_f = 0 \text{ K}$

- Rendement d'un moteur en général :

$$\eta = \text{Energie utile en sortie / énergie fournie en entrée}$$

- Rendement moteur thermique aujourd'hui ?

*Rendement thermodynamique du moteur à essence avec un taux de compression de 9 à 10 :  $\eta = 1 - 10^{1-1,4} \approx 60\%$*

*Rendement thermodynamique du moteur Diesel avec un taux de compression de 16 :*

$$\approx 65\%_{-1}$$

- Différence GP/gaz réel.

GP :

¶ Les molécules sont considérées comme des points matériels. C'est-à-dire que l'on néglige leur volume propre devant le volume occupé par le gaz.

- On néglige toutes les interactions entre les molécules à l'exception des interactions qui ont lieu lors des chocs entre ces molécules.

Gaz réel :

Les expériences faites sur l'air montrent qu'il se comporte comme un gaz parfait aux faibles pressions. C'est-à-dire qu'aux faibles pressions (P inférieure à quelques atmosphères), les variables d'état de l'air sont liées par l'équation d'état des gaz parfaits.

Connaissant la valeur du volume molaire  $V_0$  dans les conditions normales, il est possible de déterminer la valeur du volume molaire dans d'autres conditions de pression P et de température T.

Le produit  $n \cdot R$  ( $n=1$  mol) étant une constante, il suffit d'écrire:

$$\frac{P \cdot V_m}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} \quad \text{d'où l'on déduit} \quad V_m = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T}{P \cdot T_0}$$

# LP12- Premier principe de la thermodynamique

# Prérequis

Niveau : Licence

- ▶ *Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre (phases condensées,...)*
- ▶ *Énergie échangée par un système au cours d'une transformation (vocabulaire usuel de transformation, ...diagramme de Clapeyron)*
- ▶ *Leçon sur le gaz parfait, gaz réels*

# Plan

## I- Principe

- 1) Enoncé du premier principe dans le cadre d'un système isolé
- 2) Bilan d'énergie dans le cadre d'un système isolé
- 3) Rappel sur l'énergie interne des gaz parfaits et des phases condensées
  - a) *Cas du gaz parfait*
  - b) *Cas des phases condensées*
- 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire

## II- Enthalpie et Calorimétrie

- 1) La fonction enthalpie
  - a) *Définition*
  - b) *Cas du gaz parfait*
  - c) *Cas de la phase condensée*
- 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par calorimétrie

# Introduction

Théorie des Quatre Eléments d'Empédocle



Vème siècle av JC

Fin du 17ème siècle



Le Phlogistique : JJ Becher (à gauche) et Georg Ernst Stahl (à droite)



La théorie du calorique : Antoine Lavoisier

1849

Apparition du mot thermodynamique



Enoncé du premier principe de la thermodynamique : Rudolph Clausius

1850

# I- Principe

- ▶ Conservation de l'énergie mécanique
  - Vrai lorsque système soumis à des forces dérivant d'une énergie potentielle
  - Plus vrai => forces dissipatives
- 
- ▶ Conversion de l'Energie mécanique → Energie interne microscopique  
Système : particules du solide <-> molécules de l'air (transfert thermique)

# I- Principe

- ▶ Nouveau système isolé : système global incluant l'air en contact  
=> On retrouve la conservation de l'énergie totale  $\mathcal{E}$

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{c,m} + \mathcal{E}_{p,m}) + (\mathcal{E}_{c,M} + \mathcal{E}_{p,M})$$

$\mathcal{E}_{c,m}$  : Énergie cinétique microscopique d'agitation thermique

$\mathcal{E}_{p,m}$  : Énergie potentielle microscopique d'interactions atomiques

$\mathcal{E}_{c,M}$  : Énergie cinétique d'entraînement si mouvement d'ensemble macroscopique

$\mathcal{E}_{p,M}$  : Énergie potentielle extérieure si forces extérieures type pesanteur

# I- Principe

- ▶ Nouveau système isolé : système global incluant l'air en contact
- => On retrouve la conservation de l'énergie totale  $\mathcal{E}$

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{c,m} + \mathcal{E}_{p,m}) + (\mathcal{E}_{c,M} + \mathcal{E}_{p,M})$$

The equation  $\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{c,m} + \mathcal{E}_{p,m}) + (\mathcal{E}_{c,M} + \mathcal{E}_{p,M})$  is visually represented by two blue brackets under the terms  $\mathcal{E}_{c,m} + \mathcal{E}_{p,m}$  and  $\mathcal{E}_{c,M} + \mathcal{E}_{p,M}$ . Below the first bracket, the text "Energie interne" is centered above the symbol "U". Below the second bracket, the text "Energie mécanique" is centered above the symbol  $\mathcal{E}_M$ .

# I- Principe

## 1) Enoncé du premier principe dans le cadre d'un système isolé

Pour tout système thermodynamique, on peut définir, à une constante près, une fonction d'état conservative  $U$ , appelée **énergie interne** dont on peut calculer ses variations.

Si on applique ce principe à un système isolé, l'énergie est conservative, ainsi la variation de l'énergie interne est, dans ce cas, nulle.

# I- Principe

## 2) Bilan d'énergie dans le cadre d'un système isolé

- ▶ Energie d'un système isolé = constante
- ▶ Variation d'énergie possible avec échanges entre systèmes :
- Le travail W des forces extérieures non conservatives (ex : forces de pression  $dW= -P_e \, dV$  )
- Le transfert thermique Q (agitation moléculaire et transfert de proche en proche )

# I- Principe

## 2) Bilan d'énergie dans le cadre d'un système isolé

- ▶  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_M + U$
- ▶ La variation s'écrit :  $\Delta \mathcal{E}_M + \Delta U = W + Q$
- ▶  $W$  et  $Q \Rightarrow$  Dépendent du chemin suivi alors que  $\Delta U$  dépend de seulement de l'état initial et final donc attention à l'écriture

# I- Principe

## 2) Bilan d'énergie dans le cadre d'un système isolé

- ▶ Enceinte fixe = macroscopiquement au repos + Energie potentielle extérieure constante (poids appliqué au centre de masse)
- ▶ Ainsi  $\Delta \mathcal{E}_M = 0$
- ▶ Le premier principe s'exprime :  $\Delta U = W + Q$

# I- Principe

## 3) Rappel sur l'énergie interne pour les gaz parfaits et les phases condensées

- ▶ Fonction d'état, additive et extensive (dépend de la quantité de matière)
- ▶  $U=U(T,P)$
- ▶ A volume constant :  $dU= C_vdT$  avec  $C_v$  la capacité thermique à volume constant en  $J.K^{-1}$
- ▶ Capacité thermique massique  $C_{v,M}$  ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ) ou molaire  $C_{v,m}$  ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )
- ▶  $C_v = f(T)$ , ainsi :  $\Delta U = \int_{Ti}^{Tf} C_v(T)dT$

# I- Principe

## 3) Rappel sur l'énergie interne pour les gaz parfaits et les phases condensées

### a) Cas du gaz parfait

- gaz monoatomique (ex : He, Ne)
- ▶  $U = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow dU = \frac{3}{2} nRdT \rightarrow C_v = \frac{3}{2} nR$
  
- gaz diatomique
- ▶  $C_v = 5/2nR$

# I- Principe

## 3) Rappel sur l'énergie interne pour les gaz parfaits et les phases condensées

### a) Cas du gaz parfait

- ▶ Première loi de Joule :  $U_m = U_m(T) = C_{v,m}(T) T + \text{cte}$

# I- Principe

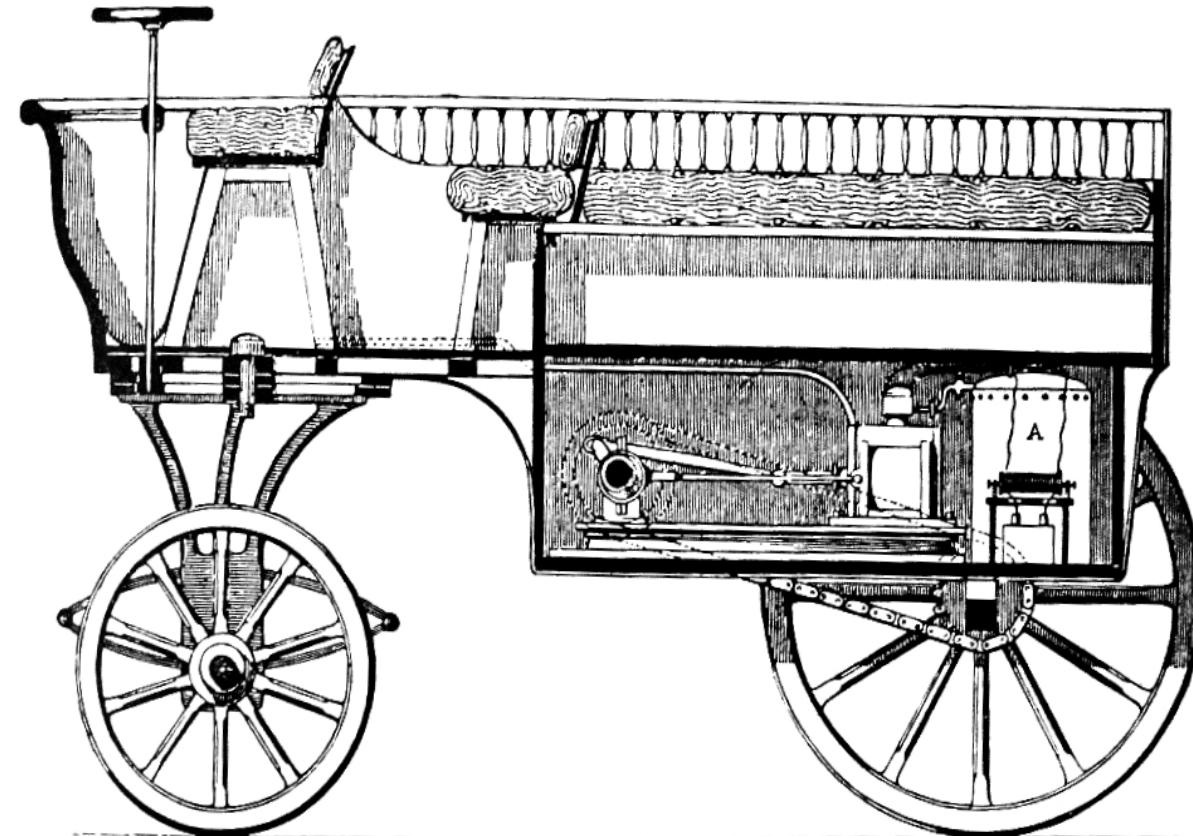
## 3) Rappel sur l'énergie interne pour les gaz parfaits et les phases condensées

b) Cas des phases condensées (=incompressible)

- ▶  $U_m = U_m(T)$ .
  - ▶  $C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)$
- On retrouve la même loi que pour les GP.

# I- Principe

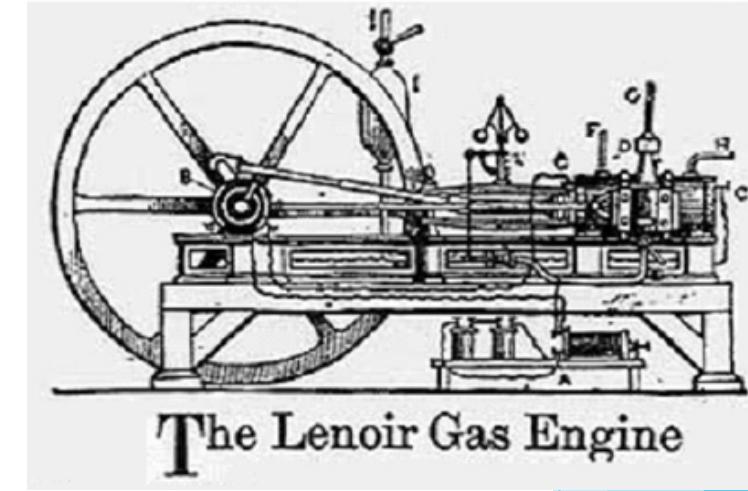
4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire



# I- Principe

## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire

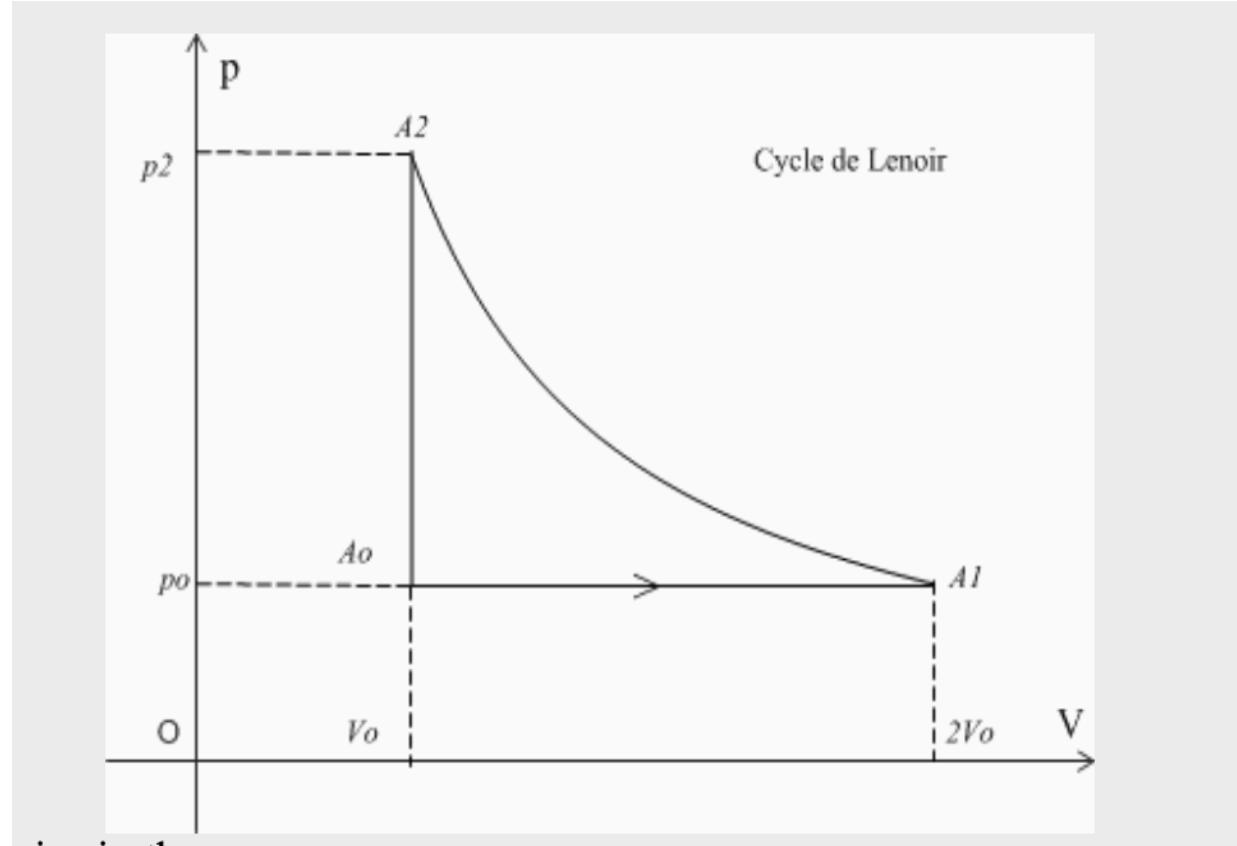
- ▶ Moteur à gaz de Lenoir à combustion interne
- ▶ L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par  
 $P_0 = 2 \cdot 10^5$  pascals,  $V_0 = 14$  litres. État (A0).



# I- Principe

## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire

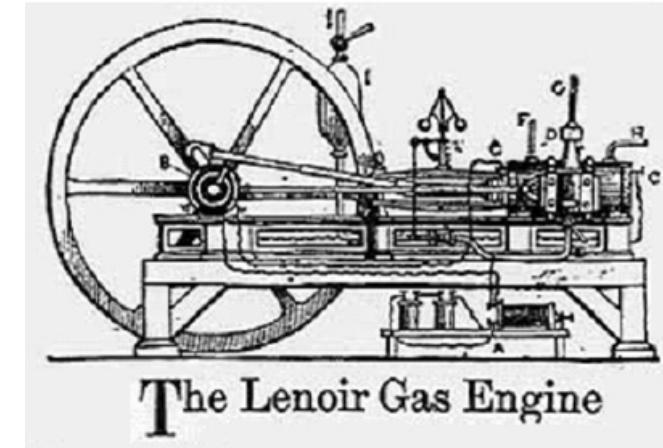
- ▶ On fait subir successivement à ce gaz :
  - une détente isobare, qui double son volume ( $A_1$ )
  - une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial ( $A_2$ )
  - un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial ( $P_0, V_0$ ).



cycle de transformation  
dans le diagramme ( $P, V$ )

# I- Principe

## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire



- ▶ On cherche la température  $T_1$  à laquelle s'effectue la compression isotherme ainsi que la pression maximale atteinte

Dans l'état A1 :

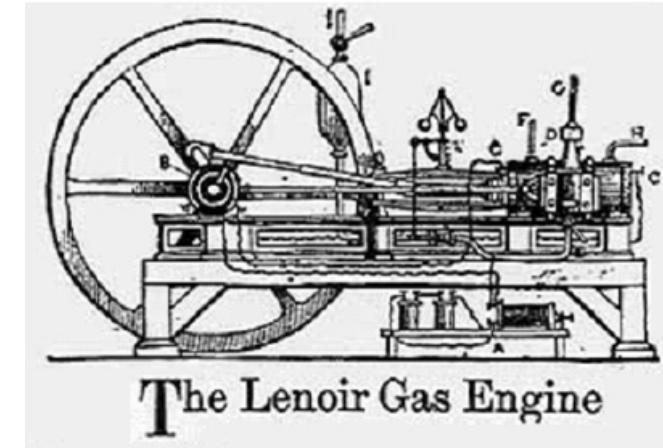
$$p_1 V_1 = RT_1 = p_2 V_2 \text{ or } p_1 = p_0 \text{ et } V_1 = 2V_0$$

$$T_1 = \frac{P_0 V_0}{R}$$

$$\text{AN : } T_1 = 673 \text{ K}$$

# I- Principe

## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire



- ▶ On cherche la température  $T_1$  à laquelle s'effectue la compression isotherme ainsi que la pression maximale atteinte

Pour la compression isotherme de A1 à A2 :

$$p_1 V_1 = RT_1 = p_2 V_2 \text{ or } p_1 = p_0 \text{ et } V_1 = 2V_0 \text{ d'où :}$$

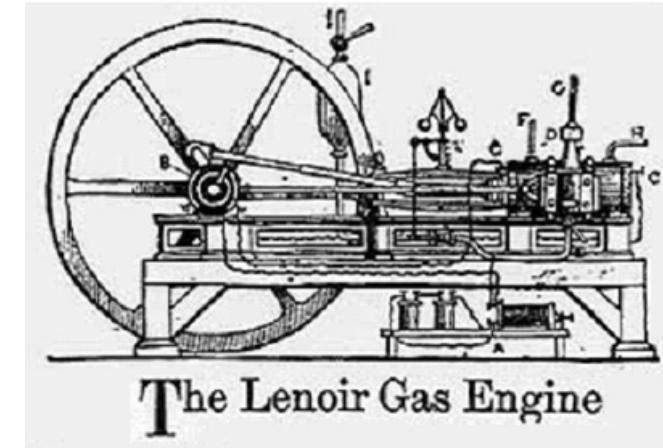
$$p_0 2V_0 = p_2 V_0$$

$$p_2 = 2p_0$$

$$\text{AN : } p_2 = 4,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

# I- Principe

## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire



- ▶ W et Q échangés par le système au cours du cycle

Détente isobare A0 → A1

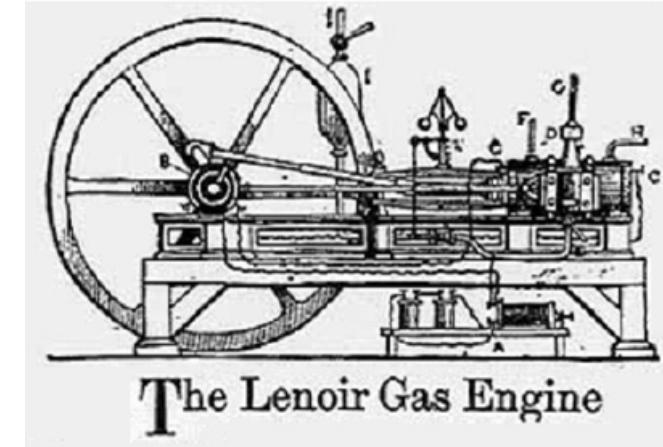
❖  $W_{A0 \rightarrow A1} = - \int p_{ext} dV_{isobare} = - \int p_{gaz} dV = - \int p_0 dV$

$$W_{A0 \rightarrow A1} = -p_0(V_1 - V_0) = -p_0(2V_0 - V_0) = -p_0V_0$$

AN :  $W_{A0 \rightarrow A1} = -2,8 \cdot 10^3 \text{ J}$

# I- Principe

## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire



- ▶ W et Q échangés par le système au cours du cycle

Pour la compression isotherme de A1 à A2 :

- ❖  $W_{A1 \rightarrow A2} = - \int p_{ext} dV = - \int p_{gaz} dV = - \int RT_1 dV/V$

$$W_{A1 \rightarrow A2} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT_1 \ln \frac{V_0}{2V_0} = RT_1 \ln 2$$

$$\text{Or } T_1 = 2 \frac{P_0 V_0}{R}$$

$$\text{AN : } W_{A1 \rightarrow A2} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

- ❖  $W_{A2 \rightarrow A0} = 0 \Rightarrow \text{refroidissement isochore}$

# I- Principe

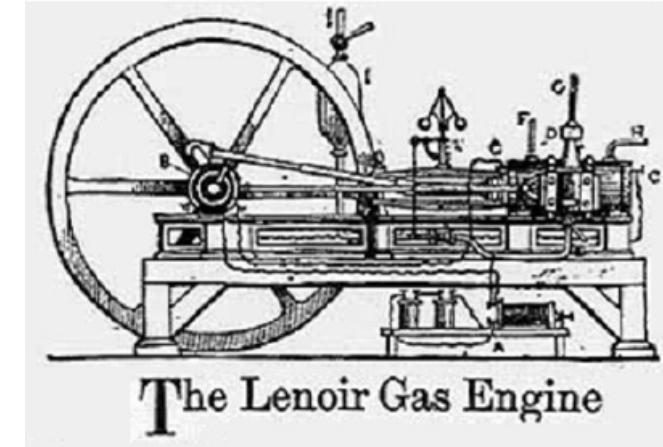
## 4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire

- ❖ Ainsi, sur l'ensemble du cycle on a :

$$\Delta U = W + Q = W_{A0 \rightarrow A1} + W_{A1 \rightarrow A2} + Q = 0$$

$$Q = - (W_{A0 \rightarrow A1} + W_{A1 \rightarrow A2}) = p_0 V_0 (1 - \ln 2)$$

AN :  $Q = -1,06 \cdot 10^3 \text{ J}$



## II- Enthalpie et calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie

#### a) Définition

- ▶ Soit un système désormais soumis à une pression extérieure constante  $P_e$ . Lorsqu'il évolue (de manière quelconque) de A à B, l'équilibre initial et final conduit à  $P_A = P_B = P_e$
- ▶ En absence de travail utile :

$$W = - \int_A^B P_e dV = -P_e(V_B - V_A) = -P_B V_B + P_A V_A$$

- ▶ Le premier principe :

$$Q_p = \Delta U - W = U_B - U_A - (-P_B V_B + P_A V_A) = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A)$$

⇒ Enthalpie :  $H = U + PV$

- ▶ En Joule, extensive et additive.

## II- Enthalpie et calorimétrie

1) La fonction enthalpie.      a) Définition

► Transformation monobare :

$$Q_P = \Delta H$$

► On associe comme variable à l'enthalpie T, P telle que :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Ainsi en utilisant  $H = U + PV$

$$\Leftrightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$\Leftrightarrow dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$\Leftrightarrow dH = \delta Q + VdP$$

$$\Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

On définit alors  $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$  en  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

► A pression constante,  $dH = \delta Q_P = C_P dT$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie.

#### a) Définition

Lors d'un changement d'état :



Energie thermique échangée au cours d'un changement d'état :

- ▶  $Q = \Delta H = m \Delta_{\text{changement d'état}} h$
  
- ▶ Avec  $\Delta_{\text{changement d'état}} h$  l'enthalpie massique de changement d'état (appelée aussi chaleur latente) en J/kg

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie.

#### b) Cas du gaz parfait

- ▶ Pour un GP on dispose de la 2<sup>nde</sup> loi de Joule :

$$H = U(T) + PV = U(T) + nRT$$

- ▶  $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$

$$\Leftrightarrow CP - CV = nR$$

$$\Leftrightarrow CP_m - CV_m = R. \rightarrow \text{relation de Mayer}$$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie.

#### b) Cas du gaz parfait

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

$$C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1} \text{ et } C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

- ▶ GP mono :  $C_{v,m} = 3/2 R$  et  $C_{P,m} = 5/2 R \Leftrightarrow \gamma = 5/3 = 1,67$  (type He)
- ▶ GP diat :  $C_{v,m} = 5/2 R$  et  $C_{P,m} = 7/2 R \Leftrightarrow \gamma = 7/5 = 1,40$  (type diazote)

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 1) La fonction enthalpie.

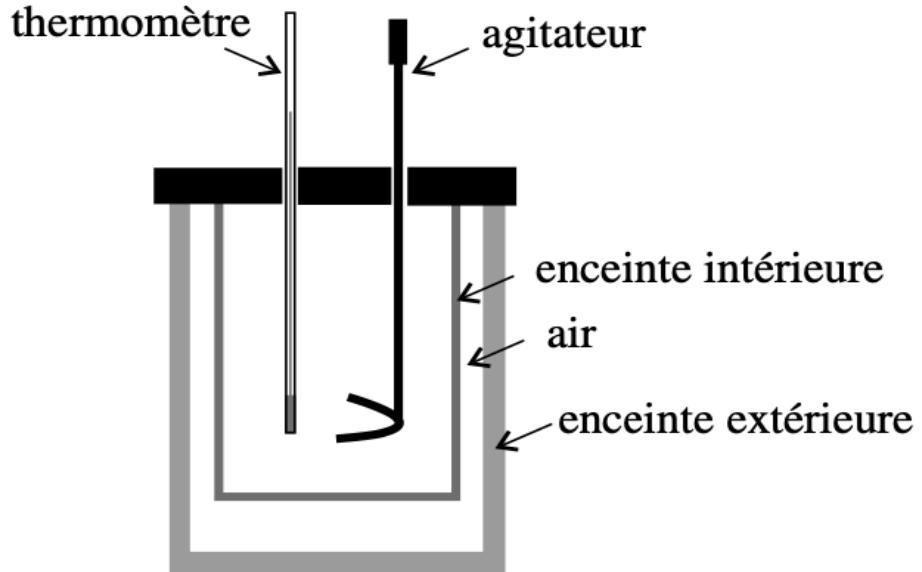
#### c) Cas de la phase condensée

- ▶  $H = U + PV$
- ▶  $V = \text{cte}$  et faible  $\Rightarrow$  variation de  $PV$  négligeable devant celle de  $U$
  
- ▶  $C_P = C_V = C$  capacité thermique du système
- ▶ On a donc pour une transformation finie :

$$Q = \Delta U = \Delta H = C \Delta T$$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par calorimétrie



Enthalpie massique de fusion

$\Delta_{\text{fusion}} h$  de l'eau

$m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$

$\theta_0 = 74^\circ \text{C}$

$\theta_1 = -18^\circ \text{C}$

$m_{\text{glace}} = 19 \text{ g}$

$$\Rightarrow \theta_F = 38^\circ \text{C}$$

État initial | Eau liquide :  $m, \theta_0$   
Calorimètre :  $\mu, \theta_0$   
Glace :  $m_{\text{glace}}, \theta_1$

||| État final | Eau liquide :  $m_{\text{eau}} + m_{\text{glace}}, \theta_F$   
Calorimètre :  $\theta_F$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par calorimétrie

- ▶ Système  $\Sigma = \{ \text{calorimètre et instruments} + \text{eau} + \text{glace} \}$

État initial	$\begin{array}{l} \text{Eau liquide : } m, \theta_0 \\ \text{Calorimètre : } \mu, \theta_0 \\ \text{Glace : } m_{\text{glace}}, \theta_1 \end{array}$		État final	$\begin{array}{l} \text{Eau liquide : } m_{\text{eau}} + m_{\text{glace}}, \theta_F \\ \text{Calorimètre : } \theta_F \end{array}$
--------------	---	--	------------	--

- ▶ Evolution monobare + Equilibre mécanique dans l'état initial et état final (pas d'énergie cinétique, ni de travail autre que celui de la pression)
- ▶ Donc  $\Delta H = Q$
- ▶ Calorimètre bien isolé  $\Rightarrow \Delta H = 0$
- ▶ L'enthalpie  $H$  est une fonction additive donc :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{glace}}.$$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par Calorimétrie

- ▶  $c$  (capacité thermique à  $p=cte$ ) => indépendantes de la température
  - ▶  $\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)$
  - ▶  $\Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)$
- avec  $\mu$  la valeur en eau en gramme du calorimètre ( $\mu=20$  g)
- ▶ Calcul  $\Delta H_{\text{glace}}$  Etapes état initial → état final

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par Calorimétrie

► Calcul  $\Delta H_{glace}$  Chemin état initial → état final

-Transformation isobare  $\theta_1 \rightarrow 0^\circ\text{C}$  :

$$\Delta H_1 = m_{glace} c_{glace} (0 - \theta_1)$$

-Transformation isobare et isotherme de la glace à  $0^\circ\text{C}$  (changement d'état) :

$$\Delta H_2 = m_{glace} \Delta_{fusion} h$$

-Transformation isobare  $0^\circ\text{C} \rightarrow \theta_F$ :

$$\Delta H_3 = m_{glace} c_{eau} (\theta_F - 0)$$

$$\Delta H_{glace} = m_{glace} (c_{eau} \theta_F + \Delta_{fusion} h - c_{glace} \theta_1)$$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par Calorimétrie

►  $\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{glace}}$

❖  $\Delta H_{\text{glace}} = m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fusion}} h - c_{\text{glace}} \theta_1)$

❖  $\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0)$

❖  $\Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0)$

► Finalement,

$$\Delta H = (m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0) + m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fusion}} h - c_{\text{glace}} \theta_1)$$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par Calorimétrie

- ▶  $\Delta H = (m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fusion}} h - c_{\text{glace}} \theta_1)$
- ▶ Comme  $\Delta H = 0$

Alors :

$$\Delta_{\text{fusion}} h = \left( \frac{m_{\text{eau}} + \mu}{m_{\text{glace}}} \right) c_{\text{eau}} (\theta_0 - \theta_F) + c_{\text{glace}} \theta_1 - c_{\text{eau}} \theta_F$$

## II- Enthalpie et calorimétrie

### 2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par Calorimétrie

➤  $\Delta_{\text{fusion}} h = \left( \frac{m_{\text{eau}} + \mu}{m_{\text{glace}}} \right) c_{\text{eau}} (\theta_0 - \theta_F) + c_{\text{glace}} \theta_1 - c_{\text{eau}} \theta_F$

Valeurs numériques :

$$m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$$

$$\theta_0 = 74^\circ \text{C}$$

$$\theta_1 = -18^\circ \text{C}$$

$$m_{\text{glace}} = 19 \text{ g}$$

$$\theta_F = 38^\circ \text{C.}$$

$$c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{\text{glace}} = 2,06 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} h = 3,6 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}$$

Valeur tabulée  $\Delta_{\text{fus}} h = 3,33 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}$

# Conclusion

Sadi Carnot, énoncé  
du second principe en 1824.



# Biblio

- ▶ Physique 1<sup>ère</sup> année, MPSI PCSI, références prépas, Editions Tec & Doc
- ▶ Framabook, Thermodynamique de l'ingénieur Olivier Cleynen
- ▶ Cycle de Lenoir : [http://www.etienne-thibierge.fr/cours\\_thermo\\_2018/td\\_t2\\_1er-ppe.pdf](http://www.etienne-thibierge.fr/cours_thermo_2018/td_t2_1er-ppe.pdf)
- ▶ J'intègre, physique tout en un (MN. Sanz, AE. Badel, F. Clausset)
- ▶ Physique, tout en un pour la licence, Laurent Gautron