

TH2 LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique classique : étude des échanges énergétiques.

Dans ce chapitre, nous allons définir l'énergie interne du système thermodynamique et nous étudierons les différentes formes d'échanges énergétiques.

I. Transformation d'un système

I.1. Définition

- On appelle transformation thermodynamique le passage d'un système d'un état d'équilibre, appelé état initial, vers un nouvel état d'équilibre, appelé état final, sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures imposées au système.

- Ainsi il faut dans un premier temps bien définir le système. En règle générale celui-ci sera fermé. Il faut ensuite définir l'état initial, c'est-à-dire les valeurs des variables d'état qui le caractérisent.

Pour provoquer une transformation, il faut imposer au système une modification d'un de ses paramètres d'état ou modifier les conditions extérieures.

Le système sera alors hors équilibre et il va évoluer vers un nouvel état d'équilibre.

Un système atteint un état d'équilibre lorsque ses variables d'état demeurent constantes dans le temps.

L'état initial étant connu comment déterminer l'état final ?

Il suffit d'appliquer les conditions d'équilibre thermodynamique du système :

→ Condition d'équilibre mécanique pour trouver la pression

→ Condition d'équilibre thermique pour trouver la température

...

Parfois ces renseignements s'avèrent incomplets, il faut utiliser des informations complémentaires données sur la transformation.

- On distingue les transformations suivantes :

→ Transformation « quasistatique » c'est une succession de toutes petites transformations, ainsi on obtient une succession d'état d'équilibre du système et on peut suivre ses paramètres au cours de la transformation.

→ Transformation réversible et transformation irréversible

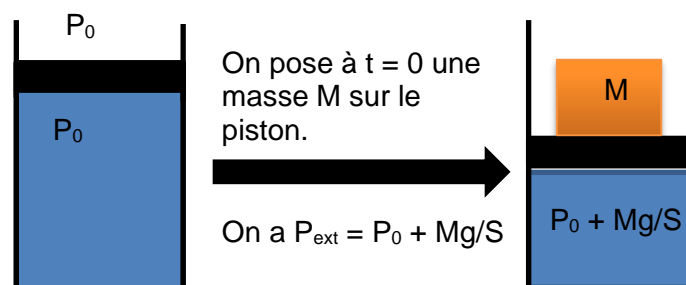
I.2. Transformations particulières

- Isobare** : la pression du système est définie et constante : $P = \text{cste}$.

En pratique la transformation isobare est assez lente. On impose de l'extérieur la pression au système. Dans une transformation isobare si l'évolution du volume est permise (par exemple présence d'un piston) on a $P = P_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation.

- Monobare** : la pression extérieure (P_{ext}) est définie et constante. L'état final est un état d'équilibre on aura $P_F = P_{\text{ext}}$

Dans une transformation monobare la pression extérieure est bien définie tout au long de la transformation, mais si celle-ci est brutale, la pression du système ne peut pas être définie au cours de la transformation.



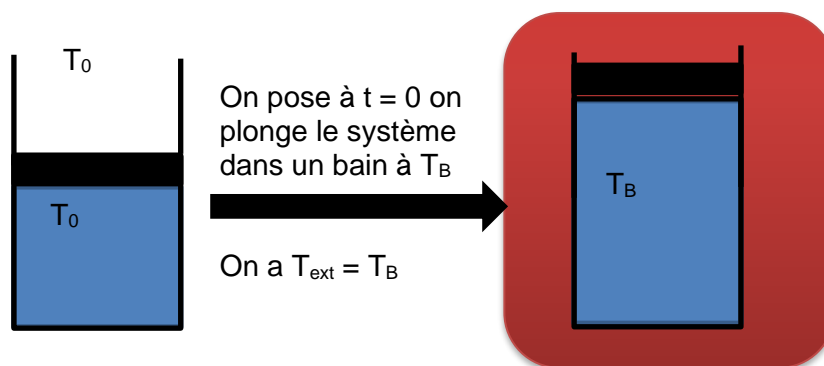
- **Isochore** : le volume du système est défini et constant : $V = \text{cste}$.

En pratique le système est enfermé dans un récipient rigide et indéformable.

- **Isotherme** : la température du système est définie et constante : $T = \text{cste}$.

En pratique la transformation isotherme est très lente. Par exemple on déplace très lentement pour que l'équilibre thermique soit toujours réalisé le piston d'un cylindre plongé dans un bain thermostaté.

- **Monotherme** : la température extérieure (T_{ext}) est définie et constante. L'état final est un état d'équilibre on aura $T_F = T_{\text{ext}}$



- **Adiabatique** : il n'y a pas de transfert thermique entre le système et le milieu extérieur.
- **Cyclique** : Etat initial = Etat final.

I.3. Notion qualitative de vitesse d'évolution

L'expérience montre que l'équilibre thermique s'établit en général beaucoup plus lentement que l'équilibre mécanique; si l'équilibre thermique est réalisé, l'équilibre mécanique l'est en général aussi, mais la réciproque n'est pas vraie.

I.4. Fonction d'état

Variable d'état dont la variation au cours d'une transformation est indépendante de la nature de celle-ci et ne dépend que des états initial et final.

I.5. Echange d'énergie

Au cours d'une transformation le système échange de l'énergie avec le milieu extérieur. Ces échanges sont toujours exprimés en valeur algébrique : ils sont positifs si l'énergie est reçue par le système, négatifs si l'énergie est perdue par le système

II. Le travail des forces de pression

Ce cas est fondamental en thermodynamique, en effet souvent les seules forces susceptibles de travailler sont les forces de pression.

II.1. Le travail des forces de pression au cours d'une transformation élémentaire

- Soit un fluide contenu dans un cylindre d'axe Ox de section S limité par un piston mobile. Le piston est supposé de masse négligeable.

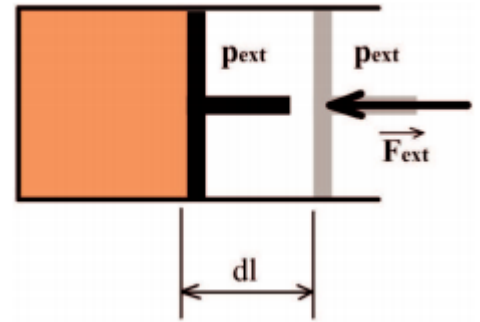
Système : le fluide (Rem : comme le piston est sans masse on peut l'inclure dans le système car il ne modifie pas l'énergie)

Travail reçu : $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = \vec{F} \cdot dx \vec{e}_x$

or $\vec{F} = -P_{\text{ext}} \cdot S \vec{e}_x$

$\Rightarrow \delta W = -P_{\text{ext}} S dx = -P_{\text{ext}} dV$

avec $dV = S dx$ variation du volume de cylindre contenant le fluide au cours de la transformation.



- Cas plus général.

Soit un système limité par une surface quelconque Σ . La pression extérieure est supposée uniforme.

Soit dV la variation du volume du système au cours de la transformation. On peut découper dV en petits cylindres pour lesquels le résultat précédent est valable.

Au cours du déplacement du point M la force de pression élémentaire appliquée en M fournit au fluide un travail élémentaire :

$$\delta^2 W = d\vec{F} \cdot d\vec{M} = -P_{\text{ext}} d^2 V.$$

En intégrant sur tous les petits cylindres sachant que la pression extérieure est uniforme on trouve l'expression générale du travail des forces de pression:

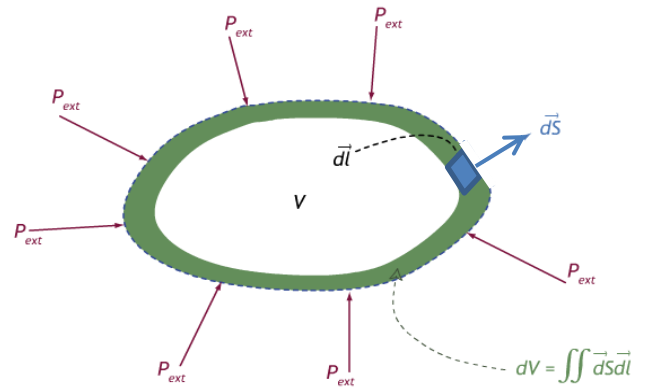
$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

- Si la transformation est telle que l'équilibre mécanique soit réalisé en permanence on peut définir la pression P du système en chaque point de celui-ci et en particulier à la frontière d'où

$$P = P_{\text{ext}}.$$

C'est le cas des transformations mécaniquement réversibles

$$\delta W = -P dV$$



- Le travail reçu par le système est algébrique:

$\delta W > 0 \Rightarrow$ les forces de pression subies par le fluide sont motrices

$\Rightarrow dV < 0$ on parle de compression

\Rightarrow le travail est effectivement reçu par le système.

$\delta W < 0 \Rightarrow$ les forces de pression subies par le fluide sont résistantes

$\Rightarrow dV > 0$ on parle de dilatation

\Rightarrow le travail est effectivement cédé par le système.

II.2. Travail au cours d'une évolution finie.

- Soit une évolution d'un fluide entre un état final EI et un état final EF soumis à une pression extérieure uniforme mais pas forcément constante.

$$\Rightarrow W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{\text{ext}} dV$$

Pour pouvoir calculer le travail il faut connaître $P_{\text{ext}} = f(V)$, c'est à dire le chemin suivi.

- Si l'évolution est telle que l'équilibre mécanique est réalisé à chaque instant. La pression est définie, on a $P = P_{\text{ext}}$.

C'est le cas des transformations mécaniquement réversibles

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV$$

II.3. Représentation graphique du travail des forces de pression

Considérons un système en équilibre mécanique avec l'extérieur : $\delta W = -P dV$.
On représente la transformation subit par le système sur un diagramme :

Diagramme de Watt : $P = f(V)$ où V est le volume du système étudié.

Diagramme de Clapeyron : $P = g(v)$ où v est le volume molaire du système.

Aire de la surface infinitésimale $dS = P |dV| = |\delta W|$

Le travail des forces de pression au cours de la transformation

$$A \rightarrow B : W = - \int_A^B P dV \Rightarrow |W| = S.$$

V augmente au cours de la transformation $\Rightarrow W < 0$ et $W = -S (\rightarrow)$

V diminue au cours de la transformation $\Rightarrow W > 0$ et $W = S (\leftarrow)$

Cas d'un cycle

$$A \rightarrow B \quad W_1 < 0$$

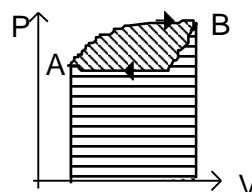
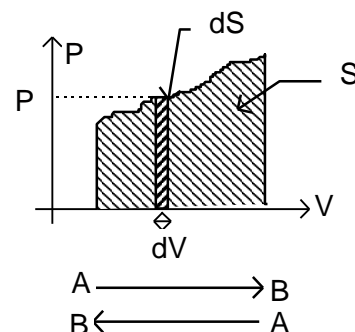
$$A \leftarrow B \quad W_2 > 0$$

$$W = |W_2| - |W_1| < 0 \text{ opposé de l'aire du cycle.}$$

Conclusion

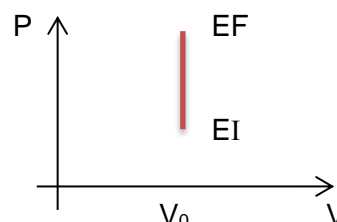
Si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique direct $W > 0$

Si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique inverse $W < 0$

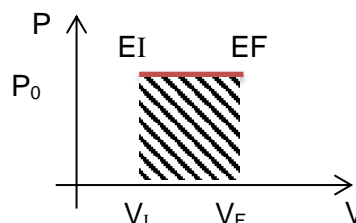


II.4. Exemples

- Transformation isochore $V = \text{constant} \Rightarrow W = 0$



- Transformation monobare $P_{\text{ext}} = \text{constante} \Rightarrow W = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
- Transformation isobare équilibre mécanique réalisé $P = P_{\text{ext}} = \text{constante} \Rightarrow W = -P(V_F - V_I)$



- Transformation isotherme équilibre mécanique réalisé d'un gaz parfait.

Système : gaz parfait

Equation d'état : $PV = nRT$

Transformation : $T = T_0 = \text{constante}$, équilibre mécanique réalisé

Travail reçu : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

équilibre mécanique réalisé $\delta W = -P dV$

Gaz parfait $\delta W = -nRT_0 dV/V$

$$\Rightarrow W = -nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I} = -nRT_0 \ln \frac{P_I}{P_F}$$

- Transformation quelconque:

Système : fluide

Equation d'état : $f(P, V, T) = 0$

Transformation : équilibre mécanique réalisé

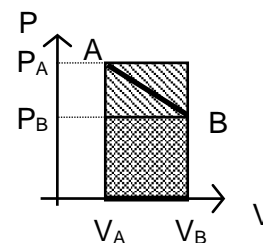
EI $\frac{P_A}{V_A}$

EF $\frac{P_B}{V_B}$

1^{er} trajet = 1 isobare + 1 isochore : $W_1 = -P_A(V_B - V_A)$

2^{em} trajet = 1 isochore + 1 isobare : $W_2 = -P_B(V_B - V_A)$

3^{em} trajet = chemin quelconque : $W_2 < W_3 < W_1$

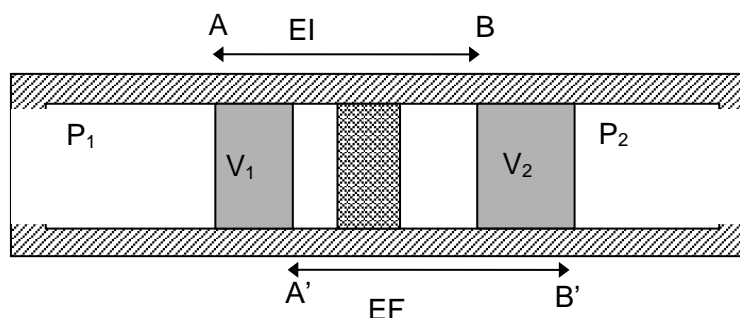


Conclusion

W n'est pas une fonction d'état.

II.5. Cas particulier d'un fluide en écoulement permanent

- Description



Travail des forces de pression

- $F_1 = P_1 S$ force de pression agissant sur le côté gauche de la tranche de Gaz A.

Soit l_1 le déplacement de A durant la transformation : $W_1 = P_1 S l_1 = P_1 V_1$ où V_1 est le volume balayé par A.

- $F_2 = P_2 S$ force de pression agissant sur le côté droit de la tranche de Gaz B.

Soit l_2 le déplacement de B durant la transformation : $W_2 = -P_2 S l_2 = -P_2 V_2$ où V_2 est le volume balayé par B.

- Le travail reçu par le gaz : $W_{\text{ext}} = P_1 V_1 - P_2 V_2$.

III. Transfert thermique

III.1. Définition

- Soit un récipient rigide contenant un gaz à la température T_0 . Plaçons à l'intérieur un thermomètre pour suivre l'évolution de la température.

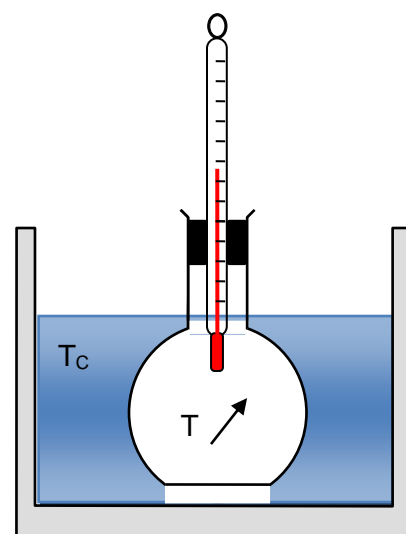
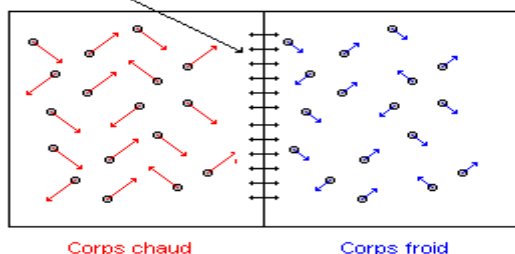
Si on le plonge dans un bain d'eau chaude $T_C > T_0$, on constate que la température du gaz augmente.

Ainsi l'énergie interne du gaz a augmenté sans que son énergie mécanique ait évolué. Le gaz a reçu une énergie sans l'intervention d'aucune force.

Un tel transfert d'énergie est appelé **chaleur** ou **transfert thermique** noté **Q**.

- Interprétation microscopique : Les molécules d'eau au cours de chocs cèdent de l'énergie cinétique aux atomes du récipient qui se mettent à vibrer et à leur tour ils vont céder de l'énergie aux molécules de gaz au cours de chocs.

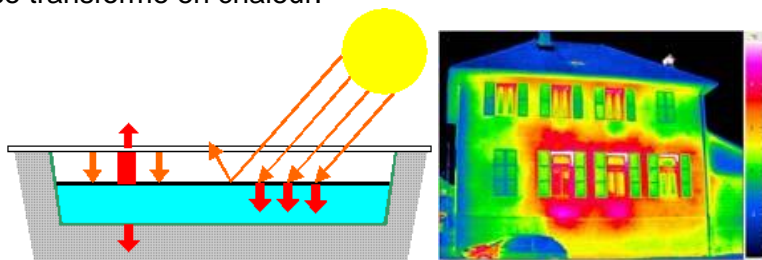
Chocs multiples qui provoquent la propagation de l'énergie du corps chaud vers le corps froid



III.2. Trois modes de transfert de chaleur

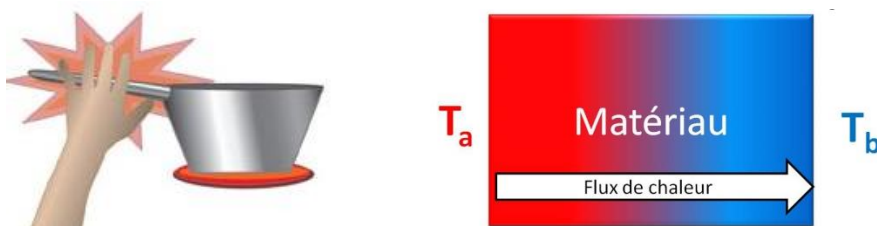
Le rayonnement

Le corps échauffé émet une onde électromagnétique. Ce rayonnement peut parcourir dans le vide de très longues distances avant d'être absorbé (le rayonnement solaire). Contre un obstacle cette énergie électromagnétique se transforme en chaleur.



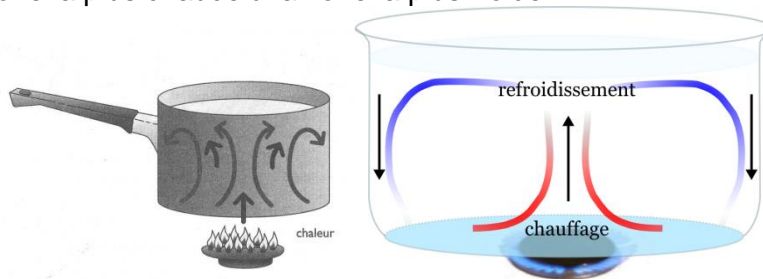
La conduction

Lorsqu'on chauffe l'extrémité d'une barre, cette chaleur se transmet jusqu'à l'autre extrémité sans déplacement de matière. C'est le mode de transfert thermique entre deux solides séparés par un milieu immobile.



La convection

L'existence d'un courant à l'intérieur d'un fluide transmet la chaleur de la zone la plus chaude à la zone la plus froide.



La chaleur est une grandeur de même nature que le travail, elle se mesure donc avec les mêmes unités: le joule.

Mais cette équivalence a été découverte très tard (≈ 1843). Avant cette découverte, on avait défini des unités de chaleur.

La calorie : « cal » quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C la température de l'unité de masse d'un corps dont la chaleur massique C est égale à celle de l'eau à 15°C sous une atmosphère.

$1\text{Cal} = 4.1855 \text{ joules}$.

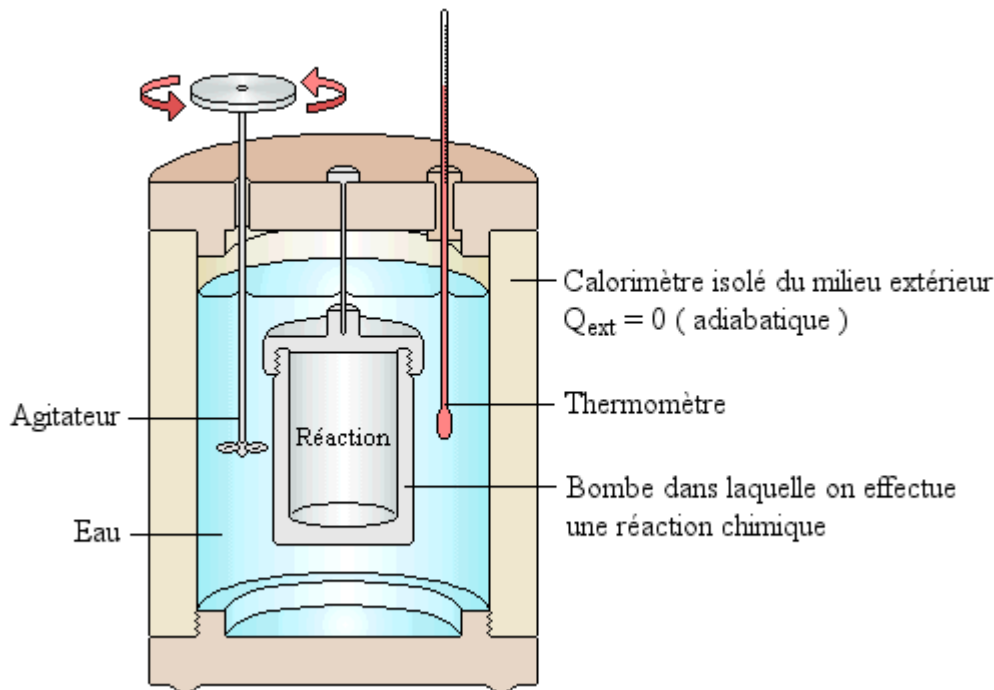
III.3. Transformation adiabatique

- **Adiabatique** : il n'y a pas de transfert thermique entre le système et le milieu extérieur $Q = 0$.

Dans le cas d'une transformation adiabatique, la température du système à l'état final n'est pas déterminée par une condition d'équilibre thermique puisque le système n'est en contact thermique avec aucun autre système.

- Une paroi parfaitement perméable à la chaleur est dite diatherme, si elle est parfaitement imperméable à la chaleur elle est dite adiabatique.

Exemple de montage adiabatique : le calorimètre



III.4. Notion de thermostat

• Définition

En thermodynamique, on appelle thermostat, un corps susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique tout en conservant une température constante et uniforme.

• En pratique

Soit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 de températures différentes.

L'ensemble est isolé.

Mis en contact il va y avoir échanges thermiques entre les deux systèmes.

Si Σ_1 reçoit le transfert thermique Q alors Σ_2 reçoit le transfert thermique $-Q$.

On suppose que leur volume ne change pas, le transfert thermique induit donc des variations de température pour chacun d'entre eux respectivement ΔT_1 et ΔT_2 .

Soit C_{V1} et C_{V2} les capacités thermiques à volume constant respectives des systèmes.

On a alors $Q = \Delta U_{\Sigma_1} = C_{V1}\Delta T_1$

et $-Q = \Delta U_{\Sigma_2} = C_{V2}\Delta T_2$

(Résultat découlant du premier principe vu plus loin)

$$\text{Ainsi } |\Delta T_1| = \frac{C_{V2}}{C_{V1}} |\Delta T_2|$$

Σ_1 pourra être considéré comme un thermostat si $|\Delta T_1| \ll |\Delta T_2|$

Soit si $C_{V1} \gg C_{V2}$.

Lorsque deux systèmes échangeant de l'énergie par transfert thermique ont des capacités thermiques d'ordres de grandeur très différents, on peut modéliser le système ayant la plus grande capacité thermique par un thermostat.

• Transformation monotherme

Une transformation est monotherme si le système est mis en contact avec un seul et unique thermostat.

III.5. Choix du modèle : adiabatique ou isotherme ?

Attention il ne faut pas confondre transformation adiabatique et isotherme.

La transformation adiabatique impose qu'il n'y ait aucun transfert thermique (pas d'échange de chaleur)

La transformation isotherme n'est possible que s'il y a transfert thermique avec au moins un thermostat.

IV. Le premier principe de la thermodynamique

IV.1. Rappels sur l'énergie interne

- L'énergie interne correspond à l'énergie du système dans le référentiel où il est globalement au repos.
- En règle générale dans les transformations usuelles de thermodynamique seules sont prises en compte l'énergie cinétique microscopique d'agitation thermique et l'énergie potentielle d'interaction entre les éléments du système.

$$U = E_{cm} + E_{pint}$$

- U est une variable extensive
 - $[U] = [E_{cm}] = [E_{pint}] = M [v^2] = [RT] = [PV]$
- U s'exprime en J (joules) dans le système d'unités internationales.

IV.2. Le premier principe

• Enoncé

A tout système on peut associer une fonction d'état extensive et additive, appelée énergie interne du système, notée U, telle que si au cours d'une transformation quelconque :

- son énergie interne varie de ΔU
- son énergie mécanique varie de ΔE dans le référentiel d'étude
- il reçoit un travail W et une chaleur Q

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

Le plus souvent, la variation d'énergie externe est négligeable (système globalement au repos) d'où l'écriture simplifiée du bilan d'énergie :

$$\Delta U = W + Q$$

• Cas d'un système isolé

Un système isolé est un système qui n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur.

On a $E_{pext} = 0J$ absence d'interaction avec l'extérieur. De plus $W = 0J$ et $Q = 0J$.

Ainsi $E + U = \text{constante}$

L'énergie d'un système isolé est constante.

• Remarque

Le premier principe est relatif à un système qui évolue entre un état initial E_i et un état final E_f le long d'un chemin défini.

On a alors $\Delta U = U_f - U_i$ et $\Delta E = E_f - E_i$ ces variations ne dépendent que des états extrêmes et ne dépendent pas du chemin suivi.

En revanche le transfert thermique Q et le travail W, eux, sont dépendant du chemin suivi par la transformation.

IV.3. Exemples d'utilisation

IV.3.1. Echauffement isochore d'un gaz

Système : Le gaz

Equation d'état : $PV = nRT$

Transformation : Le gaz est placé dans une enceinte rigide, l'ensemble est mis en contact avec un thermostat T_0

$$E_i : P_i, V_i, T_i \rightarrow E_f : P_f, V_f, T_f$$

Déterminons l'état final

A l'état final il y a équilibre thermique $T_f = T_0$

L'enceinte est rigide $V_f = V_i$

Equation d'état $P_f = nRT_0/V_i = P_i T_0/T_i$

Le travail

La transformation est isochore $W = 0J$

Premier principe

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

⇒ Le transfert thermique peut se calculer grâce à l'énergie interne.

Si C_v est indépendante de T on a alors

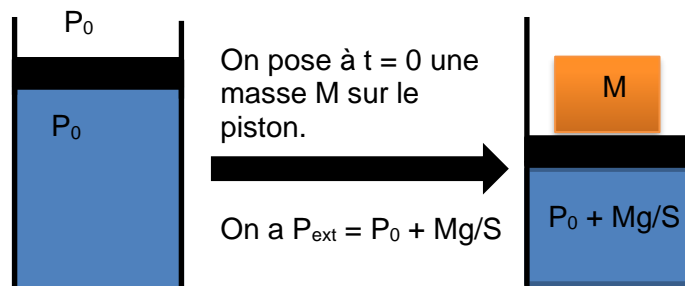
$$Q = \Delta U = C_v (T_0 - T_f) = n c_{vM} (T_0 - T_f)$$

IV.3.2. Echauffement monobare d'un gaz

Système : Le gaz

Equation d'état : $PV = nRT$

Transformation :



$$E_i : P_i, V_i, T_i \rightarrow E_f : P_f, V_f, T_f$$

La température finale est mesurée T_f

Déterminons l'état final

A l'état final il y a équilibre mécanique $P_f = P_0 + Mg/S$

Equation d'état $V_f = nRT_f/P_f$

Le travail

La transformation est monobare $W = -(P_0 + Mg/S)(V_f - V_i)$

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

⇒ Le transfert thermique peut se calculer grâce à l'énergie interne et au travail.

Or un gaz parfait obéit à la première loi de Joule $\Delta U = \int C_v dt$

Si C_v est indépendante de T on a alors

$$Q = \Delta U - W = C_v (T_0 - T_f) + (P_0 + Mg/S)(V_f - V_i) = n c_{vM} (T_0 - T_f) + (P_0 + Mg/S)(V_f - V_i)$$

On verra plus loin qu'il y a une autre méthode de calcul.

IV.3.3. Transformation isotherme d'un gaz

Système : gaz parfait

Equation d'état : $PV = nRT$

Transformation : $T = T_0 = \text{constante}$, équilibre mécanique réalisé

Travail reçu : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

équilibre mécanique réalisé $\delta W = -PdV$

Gaz parfait $\delta W = -nRT_0 dV/V$

$$\Rightarrow W = -nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I} = -nRT_0 \ln \frac{P_I}{P_F}$$

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

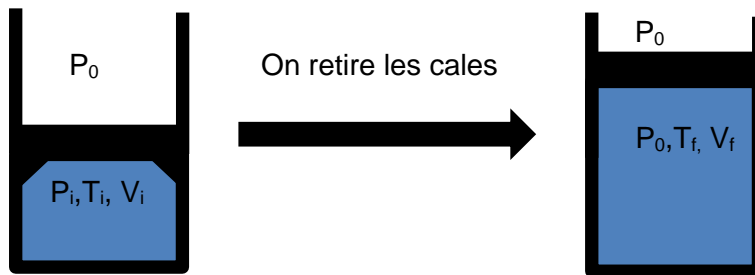
Or un gaz parfait obéit à la première loi de Joule $\Delta U = 0$

\Rightarrow Le transfert thermique peut se calculer grâce au travail.

$$Q = -W = nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I} = nRT_0 \ln \frac{P_I}{P_F}$$

IV.3.4. Transformation adiabatique irréversible

Soit une mole de gaz parfait de capacité thermique à volume constant $c_{VM} = 5R/2$ à l'état caractérisé par $(P_i, V_i \text{ et } T_i)$; ce gaz est placé dans un cylindre calorifugé, muni d'un piston, bloqué par une cale. La pression extérieure est P_0 différente de P_i . On retire à une date $t=0$ la cale bloquant le piston.



Déterminons l'état final

À l'état final il y a équilibre mécanique $P_f = P_0$

Le travail

La transformation est monobare $W = -P_0(V_f - V_i)$

Le transfert thermique

L'ensemble est calorifugé $Q = 0$

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Or un gaz parfait obéit à la première loi de Joule $\Delta U = \int C_v dt$

Si C_v est indépendante de T on a alors :

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

Par l'équation d'état du gaz parfait on a $\Delta U = \frac{5}{2}(P_f V_f - P_i V_i)$

On a alors $\frac{5}{2}(P_0 V_f - P_i V_i) = -P_0(V_f - V_i)$

On en déduit la valeur de V_f puis par l'équation d'état on obtient T_f

V. La fonction enthalpie

V.1. Définition

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

$$H = U + PV$$

$[H] = [U] = [PV]$ unité joule.

• H est une variable **extensive**, elle est proportionnelle à la quantité de matière d'un échantillon de corps pur.

• H est une variable **additive**, si le système est constitué de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 alors :

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

V.2. Capacité thermique à pression constante

• On appelle capacité thermique à pression constant d'un système fermé la grandeur C_p telle que la variation d'enthalpie dH du système lorsque la température varie de dT à pression constant est :

$$dH = C_p dT$$

• C_p est une variable extensive : $\frac{\text{extensive}}{\text{intensive}}$.

• $[C_p] = \frac{[H]}{[T]} = [R]$, C_p s'exprime en $J K^{-1}$.

• On lui associe pour une phase homogène les grandeurs intensives suivantes :

→ Capacité calorifique molaire à pression constant : $c_{pM} = \frac{C_p}{n}$ ($J K^{-1} mol^{-1}$)

→ Capacité calorifique massique à pression constant : $c_p = \frac{C_p}{M}$ ($J K^{-1} kg^{-1}$)

• Variation d'enthalpie pour un système dont la température évolue de T_1 à T_2 à pression constant :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_{pM} dT$$

Attention C_p peut dépendre de la température.

V.3. Transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final

Système : Fluide

Equation d'état : $f(P, V, T) = 0$

Transformation : monobare : $P_{\text{ext}} = \text{cst}$

évolution entre deux états d'équilibres $\Rightarrow P_I = P_F = P_{\text{ext}}$.

Travail des forces de pression : $W_p = - P_{\text{ext}} (V_F - V_I)$

Premier principe : $\Delta U + \Delta E = W_p + W_{\text{autre}} + Q$

$$U_F - U_I + \Delta E = Q - P_{\text{ext}} V_F + P_{\text{ext}} V_I + W_{\text{autre}}$$

$$Q + W_{\text{autre}} = (U_F + P_{\text{ext}} V_F) - (U_I + P_{\text{ext}} V_I) + \Delta E$$

$$Q + W_{\text{autre}} = (U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I) + \Delta E$$

On a ainsi une autre écriture du premier principe dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final

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

où W_{autre} représente le travail des forces autres que celles de pression

Dans le cas le plus fréquent en thermodynamique, où le système est macroscopiquement au repos et que seules les forces de pression travaillent on peut calculer le transfert thermique :

→ $Q = \Delta U$ pour une transformation isochore

→ $Q = \Delta H$ pour une transformation isobare ou une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final

Attention, ce n'est pas parce que sous certaines conditions le transfert thermique s'identifie à des fonctions d'état que Q est une fonction d'état.

V.4. Cas du gaz parfait

- $H = U + PV = U + nRT$

Comme U, **H ne dépend que de la température.**

Pour le gaz parfait monoatomique $H = \frac{5}{2}nRT \Rightarrow C_p = \frac{5}{2}nR$.

De plus $H = U + nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT$

On obtient la relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$ ou $c_{pM} - c_{vM} = R$.

- On définit le coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_{pM}}{c_{vM}}$

Ainsi les capacités molaires s'expriment en fonction de ce coefficient : $c_{pM} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$ et $c_{vM} = \frac{R}{\gamma-1}$

On montrera dans le prochain chapitre que si un **gaz parfait** subit une transformation **adiabatique réversible** alors il existe une relation liant ses paramètres au cours de la transformation

$$\text{La loi de Laplace } PV^\gamma = \text{cst}$$

- Cas du gaz parfait monoatomique

On a vu $c_{vM} = \frac{3}{2}R$ on en déduit $c_{pM} = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3}$

- Cas du gaz parfait diatomique

On a vu $c_{vM} = \frac{5}{2}R$ on en déduit $c_{pM} = \frac{7}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5}$

V.5. Cas d'une phase condensée incompressible et indilatable

- De par sa définition $H_m = U_m + PV_m$ si on considère une mole de système.

Pour une mole de phase condensée le volume molaire est très faible par rapport à celui d'une phase gazeuse :

Ordre de grandeur : 1 mole d'eau occupe à 0°C sous un bar :
 19.6 ml à l'état de glace.
 18 ml l'état de liquide.
 22.4 l à l'état de vapeur.

En revanche l'ordre de grandeur de l'énergie interne molaire reste le même que celui d'une phase gazeuse.

On a vu que pour un gaz parfait U_m et H_m étaient de l'ordre de $RT \approx 2.5$ kJ à température ambiante.
 Or PV_m est très petit devant RT $PV_m \approx 1.8$ J pour l'eau liquide à température et pression ambiantes.

On sait que pour une phase condensée incompressible et indilatable l'énergie interne ne dépend que de la température, il en est donc de même pour l'enthalpie.

Conclusion :

L'enthalpie d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température :
 $H = f(T)$.

- D'après les ordres de grandeurs ci-dessus on peut donc conclure que pour une phase condensée incompressible et indilatable $c_{pM} \approx c_{vM} = c_M$

Ainsi on a pour une phase condensée incompressible et indilatable

$$U_m = c_{vM}T + \text{constante}_U \Rightarrow \Delta U_m = c_{vM} \Delta T = c_M \Delta T$$

$$H_m = c_{pM}T + \text{constante}_H \Rightarrow \Delta H_m = c_{pM} \Delta T = c_M \Delta T = \Delta U_m$$

Il faut connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique de l'eau $c_{\text{eau}} = 4.18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

V.6. Enthalpie des systèmes diphasés

V.6.1. Expression de l'enthalpie pour un système diphasé

Soit un corps pur sous deux phases, on note n_1 le nombre de mole de ce corps sous la phase φ_1 et n_2 celui de la phase φ_2 .

On note h_{m1} l'enthalpie molaire de la phase φ_1 et h_{m2} celle de la phase φ_2 .

Comme l'enthalpie est une grandeur additive on a donc pour le système :

$$H = n_1 h_{m1} + n_2 h_{m2} = n(x_1 h_{m1} + x_2 h_{m2}) = n((1-x_2) h_{m1} + x_2 h_{m2}) \text{ avec } x_i \text{ le titre molaire de la phase } \varphi_i.$$

Remarque on peut avoir les mêmes résultats en utilisant les grandeurs massiques.

V.6.2. Enthalpie de changement d'état

Système : 1 mole de corps pur

Transformation : EI le corps pur est sous la phase φ_1
EF le corps pur est sous la phase φ_2

Variation d'enthalpie $\Delta h = h_F - h_I = h_{m2} - h_{m1}$

- On appelle enthalpie molaire de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de la phase φ_1 à la phase φ_2 : $\Delta_{1 \rightarrow 2} h = h_{m2} - h_{m1}$
 $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ se mesure en J.mol^{-1}

On a le même type de résultat en grandeur massique

• Remarque

Les enthalpies massiques ou molaires de changement d'état ne dépendent que de la température T puisque la pression est imposée par la condition d'équilibre des deux phases.

• Appellations spécifiques

Solide \rightarrow Liquide on a l'enthalpie molaire ou massique de fusion $\Delta_{\text{fus}} H > 0$

Liquide \rightarrow gaz on a l'enthalpie molaire ou massique de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H > 0$

Solide \rightarrow gaz on a l'enthalpie molaire ou massique de sublimation $\Delta_{\text{sub}} H > 0$

Pour les différents corps purs ces valeurs sont tabulées.

Si on doit traiter une liquéfaction gaz \rightarrow liquide alors on utilisera $-\Delta_{\text{vap}} H$

V.6.3. Bilan pour un changement d'état isotherme et isobare

Système : 1 mole de corps pur

Transformation :

EI le corps pur en équilibre à T et P sous la phase φ_1 et la phase φ_2 (titre x_{2i})

EF le corps pur en équilibre à T et P sous la phase φ_1 et la phase φ_2 (titre x_{2F})

Variation d'enthalpie :

$$\Delta H = h_F - h_I = n((1-x_{2F}) h_{m1} + x_{2F} h_{m2}) - n((1-x_{2i}) h_{m1} + x_{2i} h_{m2})$$

$$\Delta H = n(x_{2F} - x_{2i})(h_{m2} - h_{m1})$$

$$\Delta H = n(x_{2F} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2} h$$

Le transfert thermique :

La transformation est isobare

$$Q = \Delta H$$

Le travail des forces de pression :

La transformation est isobare

$$W = -P(V_F - V_I) = -P n[((1-x_{2F}) V_{m1} + x_{2F} V_{m2}) - ((1-x_{2i}) V_{m1} + x_{2i} V_{m2})]$$

$$W = -nP(x_{2F} - x_{2i})(V_{m2} - V_{m1})$$

Le premier principe:

$$\Delta U = Q + W = n(x_{2F} - x_{2i})[\Delta_{1 \rightarrow 2} h - P(V_{m2} - V_{m1})]$$

VI. Application à la calorimétrie

VI.1. Objet de la calorimétrie

C_P et C_V sont liées à des transferts thermiques ou de chaleur reçue par le système lors d'une évolution au cours de laquelle la température évolue de ΔT .

- A volume constant $Q = \Delta U = C_V \Delta T$ (premier principe)

On définit la capacité thermique à volume constant :

« La capacité thermique à volume constant est égale à la chaleur nécessaire pour élever à volume constant la température d'un système fermé de 1°K »

- A pression constante $Q = \Delta H = C_P \Delta T$

On définit la capacité thermique à pression constante :

« La capacité thermique à pression constante est égale à la chaleur nécessaire pour élever à pression constante la température d'un système fermé de 1°K »

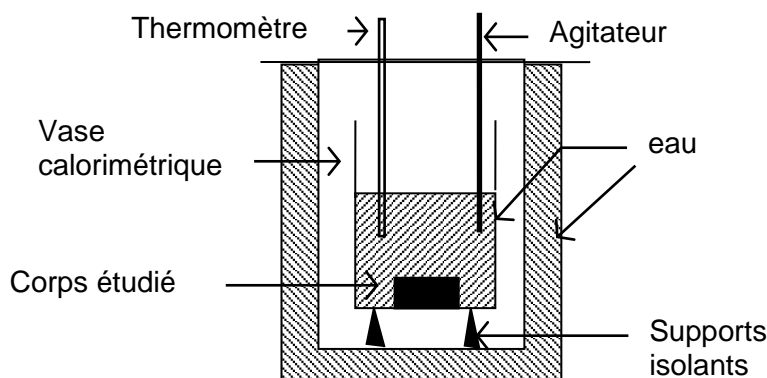
La calorimétrie : technique de mesure de transfert thermique.

VI.2. Méthode des mélanges

Cette méthode a été longtemps la plus employée. Elle reste la plus commode pour la mesure des chaleurs massiques aux hautes températures et des chaleurs de réaction.

Soit à déterminer la capacité thermique massique d'un corps solide de masse m .

Le calorimètre de Berthelot:



Le vase contient une masse M d'eau.

Le dispositif ainsi monté tend à faire diminuer le plus possible les échanges avec l'extérieur.

Système : Le calorimètre et instruments + eau + solide

EI : l'eau + le vase à l'équilibre θ_0

le bloc solide à l'équilibre $\theta_1 > \theta_0$

↓ On plonge le bloc le plus rapidement possible dans le calorimètre et on agite.

EF : l'eau + le vase + le bloc solide à l'équilibre θ_2 ($\theta_0 < \theta_2 < \theta_1$)

Soit μ la masse d'eau qui aurait la même capacité que le calorimètre : **valeur en eau**.

Soit c_0 la chaleur massique de l'eau dans les conditions de l'expérience.

De par la construction le système est thermiquement isolé et l'expérience se fait à pression constante.

A $P = \text{cst}$ $Q = \Delta H$

L'ensemble est calorifugé $Q = \Delta H = 0$

H est une fonction additive $\Delta H_{\text{corps}} + \Delta H_{\text{calorimètre + eau}} = 0$

En supposant que les capacités thermiques à pression constante soient indépendantes de la température

$$\Rightarrow mc_p (\theta_2 - \theta_1) + (M + \mu) c_0 (\theta_2 - \theta_0) = 0 \quad \text{Equation calorimétrique.}$$

$$\Rightarrow c_p = \frac{M + \mu}{m} \frac{c_0 (\theta_0 - \theta_2)}{\theta_2 - \theta_1}$$

Rem : On détermine la valeur en eau du calorimètre en versant de l'eau chaude dans l'eau contenue dans le calorimètre initialement froid.

$$\Rightarrow mc_0 (\theta_{eq} - \theta_c) + (M + \mu) c_0 (\theta_{eq} - \theta_f) = 0$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{m(\theta_c - \theta_{eq}) - M(\theta_{eq} - \theta_f)}{\theta_{eq} - \theta_f}$$

VI.3. Méthode électrique

Le calorimètre : vase calorifugé où l'atmosphère est maintenue constante.

On le remplit d'un liquide de capacité thermique massique C.

Système : liquide + calorimètre + résistance.

Transformation :

à pression constante on fait passer un courant I dans la résistance R durant un temps τ .

EI T_1 EF T_F .

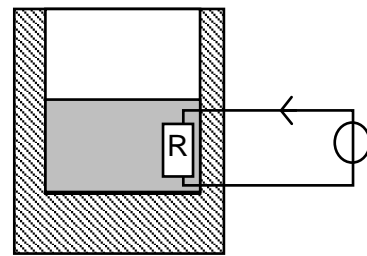
Premier principe : à pression constante $\Delta H = Q + W_{el}$

Système calorifugé $Q = 0$

Travail autre que les forces de pression $W_{el} = RI^2 \tau$

H est une fonction additive $\Delta H = \mu c_0 (T_F - T_1) + mC(T_F - T_1)$

$$\Rightarrow C = \frac{RI^2 \tau}{T_F - T_1} - \frac{\mu c_0}{m}$$



VI.4. Mesure d'une enthalpie de changement d'état

Le vase contient une masse M d'eau.

Le dispositif ainsi monté tend à faire diminuer le plus possible les échanges avec l'extérieur.

Système : Le calorimètre et instruments + eau + le bloc de glace

EI : l'eau + le vase à l'équilibre θ_0

Un bloc de glace de masse m θ_1

↓ On plonge le bloc le plus rapidement possible dans le calorimètre et on agite.

EF : l'eau (M + m) + le vase θ_2

Soit μ la masse d'eau qui aurait la même capacité que le calorimètre : **valeur en eau**.

Soit c_0 la chaleur massique de l'eau dans les conditions de l'expérience.

Soit c_s la chaleur massique de la glace dans les conditions de l'expérience.

$\Delta_{fus}h$ l'enthalpie de fusion massique de la glace à 0°C

De par la construction le système est thermiquement isolé et l'expérience se fait à pression constante.

A P = cst $Q = \Delta H$

L'ensemble est calorifugé $Q = \Delta H = 0$

H est une fonction additive $\Delta H_{glace} + \Delta H_{calorimètre + eau} = 0$

En supposant que les capacités thermiques à pression constante soient indépendantes de la température

$$\Rightarrow \Delta H_{calorimètre + eau} = (M + \mu) c_0 (\theta_2 - \theta_0) = 0$$

Il nous faut calculer ΔH_{glace}

L'enthalpie est une fonction d'état sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On imagine donc une succession de transformations pour la glace entre l'état initial et l'état final :

- Réchauffement isobare de la glace jusqu'à 0°C $\Delta H_{g1} = mc_s(\theta_{\text{Fus}} - \theta_0)$
- Fusion isobare isotherme de la glace $\Delta H_{g2} = m\Delta_{\text{fus}}h$
- Réchauffement isobare de la glace fondue jusqu'à θ_2 $\Delta H_{g1} = mc_s(\theta_2 - \theta_{\text{Fus}})$

Bilan pour la glace $\Delta H_{\text{glace}} = mc_s(\theta_{\text{Fus}} - \theta_0) + m\Delta_{\text{fus}}h + mc_0(\theta_2 - \theta_{\text{Fus}})$

Equation calorimétrique : $(M + \mu)c_0(\theta_2 - \theta_0) + mc_s(\theta_{\text{Fus}} - \theta_0) + m\Delta_{\text{fus}}h + mc_0(\theta_2 - \theta_{\text{Fus}}) = 0$

Soit $\Delta_{\text{fus}}h = \left(\frac{M+\mu}{m}\right)c_0(\theta_0 - \theta_2) + c_s(\theta_0 - \theta_{\text{Fus}}) + c_0(\theta_{\text{Fus}} - \theta_2)$

I. Transformation d'un système	1
I.1. Définition	1
I.2. Transformations particulières	1
I.3. Notion qualitative de vitesse d'évolution	2
I.4. Fonction d'état	2
I.5. Echange d'énergie	2
II. Le travail des forces de pression	2
II.1. Le travail des forces de pression au cours d'une transformation élémentaire	2
II.2. Travail au cours d'une évolution finie	3
II.3. Représentation graphique du travail des forces de pression	4
II.4. Exemples	4
II.5. Cas particulier d'un fluide en écoulement permanent	5
III. Transfert thermique	5
III.1. Définition	5
III.2. Trois modes de transfert de chaleur	6
III.3. Transformation adiabatique	6
III.4. Notion de thermostat	7
III.5. Choix du modèle : adiabatique ou isotherme ?	8
IV. Le premier principe de la thermodynamique	8
IV.1. Rappels sur l'énergie interne	8
IV.2. Le premier principe	8
IV.3. Exemples d'utilisation	9
IV.3.1. Echauffement isochore d'un gaz	9
IV.3.2. Echauffement monobare d'un gaz	9
IV.3.3. Transformation isotherme d'un gaz	10
IV.3.4. Transformation adiabatique irréversible	10
V. La fonction enthalpie	11
V.1. Définition	11
V.2. Capacité thermique à pression constante	11
V.3. Transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final	11
V.4. Cas du gaz parfait	12
V.5. Cas d'une phase condensée incompressible et indilatable	12
V.6. Enthalpie des systèmes diphasés	13
V.6.1. Expression de l'enthalpie pour un système diphasé	13
V.6.2. Enthalpie de changement d'état	13
V.6.3. Bilan pour un changement d'état isotherme et isobare	13
VI. Application à la calorimétrie	14
VI.1. Objet de la calorimétrie	14
VI.2. Méthode des mélanges	14
VI.3. Méthode électrique	15
VI.4. Mesure d'une enthalpie de changement d'état	15