

# Thermodynamique

---

## CHAPITRE 3

# Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie

Dr N'CHO Janvier Sylvestre

---

# Introduction

---

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

---

# Le premier principe de la thermodynamique

# Energie d'un système

L'énergie totale  $E$  d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles macroscopiques ( $E_{c,mac}$  et  $E_{p,mac}$ ) et microscopiques ( $E_{c,mol}$  et  $E_{p,mol}$ ):

$$E = \underbrace{(E_{p,mac} + E_{c,mac})}_{E_{meca}} + \underbrace{(E_{p,mol} + E_{c,mol})}_U$$

❑ Il est important de noter que la réunion de 2 systèmes ne se traduit pas forcément par l'additivité de leurs énergies internes, car le mélange peut introduire une nouvelle énergie potentielle d'interaction entre les systèmes. Cependant dans le cas de GP pour lesquels ces interactions sont négligées on pourra écrire:

$$U(GP_A \cup GP_B) = U(GP_A) + U(GP_B)$$

# Variation de l'énergie du système

---

L'énergie totale  $E$  d'un système isolé est constante:

$$\Delta E(\textit{systeme isolé}) = 0$$

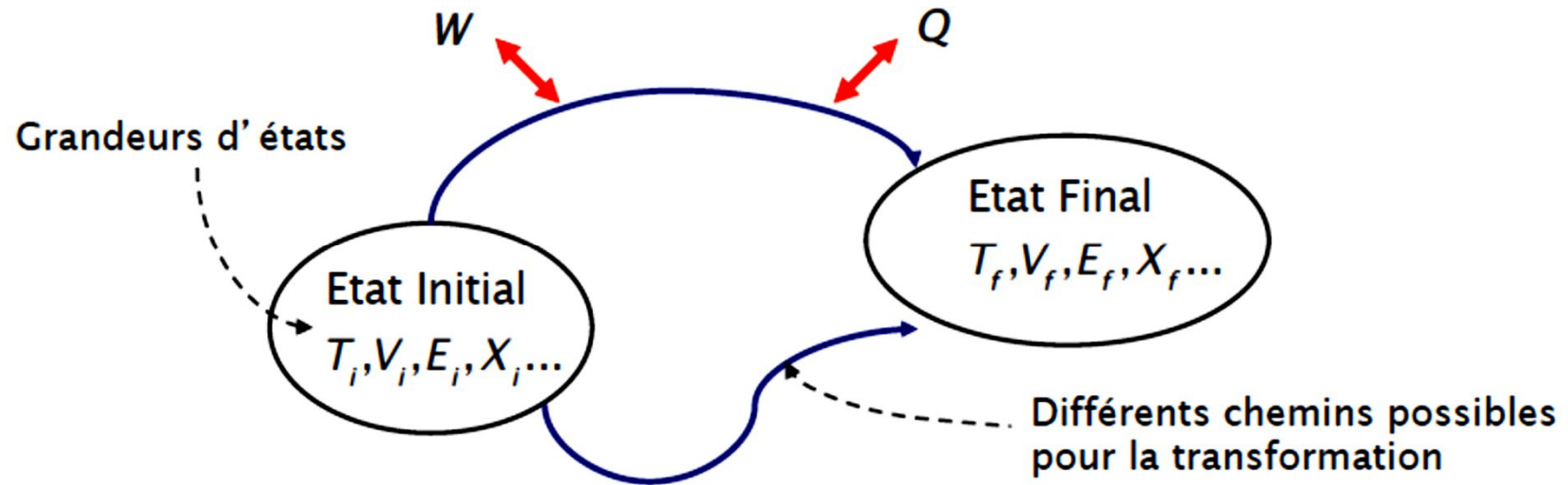
Par conséquent la variation d'énergie d'un système est le fait d'échanges énergétiques avec l'extérieur:

$$\Delta E(\textit{systeme}) = \epsilon_{\textit{échangée}}$$

Explication: l'énergie de l'univers (système isolé par excellence) est constante. Donc, si l'on définit le système et le reste de l'univers, la variation d'énergie du système est égale et opposée à celle du reste de l'univers. Cette variation est donc due à l'échange énergétique entre le système et le reste de l'univers à savoir le milieu extérieur.

---

# Variation des grandeurs d'état, notations (1)



- $\Delta X = X_f - X_i$  = notation pour la **variation** de  $X$  au cours d'une transformation finie.
- $dX$  = notation pour **une "petite" variation** de  $X$  au cours d'une transformation élémentaire.

Pour une **grandeur d'état**, la variation  $\Delta X$  est indépendante du chemin suivi.

# Variation des grandeurs d'état, notations (2)

$Q$  et  $W$  ne sont pas des grandeurs d'état.

- ❑  $Q$  = **quantité de chaleur échangée** au cours de la transformation finie.
- ❑  $\delta Q$  = **petite quantité de chaleur échangée** au cours de la transformation élémentaire.
- ❑  $W$  = **quantité de travail échangée** au cours de la transformation finie.
- ❑  $\delta W$  = **petite quantité de travail échangée** au cours de la transformation élémentaire.

~~$\Delta W$~~

~~$\Delta Q$~~

Ca n'a pas de sens de parler de variation de travail et de variation de chaleur.

# Enoncé du premier principe (1)

*Ce principe repose sur la conservation de l'énergie, il s'agit d'un bilan d'énergie. On généralise ce qui a été fait en mécanique en regardant toutes les formes d'énergie.*

i) Soit  $\Sigma$  un **système fermé** évoluant de EI à EF en recevant algébriquement de l'extérieur de la chaleur  $Q$  et du travail  $W$  alors:

The diagram shows the equation  $\Delta E_m + \Delta U = Q + W$  enclosed in a red rounded rectangle. A dashed arrow points from the text 'Variation d'énergie du système' to the left side of the equation. Another dashed arrow points from the text 'Quantités d'énergie reçue ou cédée par le système' to the right side of the equation. Below the left side, there is a bracket labeled  $\Delta E_{\text{syst}}$ . Below the right side, there is a bracket labeled  $E_{\text{ent}} - E_{\text{sort}}$ .

$$\underbrace{\Delta E_m + \Delta U}_{\Delta E_{\text{syst}}} = \underbrace{Q + W}_{E_{\text{ent}} - E_{\text{sort}}}$$

Variation d'énergie du système

Quantités d'énergie reçue ou cédée par le système

ii)  $U$  est une **fonction d'état**. Dans un état d'équilibre thermodynamique elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système. Sa variation est indépendant du chemin suivi.



# Énoncé du premier principe (2)

iii) L'énergie interne  $U$  est une grandeur extensive.

Si  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$  alors  $U = U_1 + U_2$

## Commentaires:

✓ Si le système est isolé,  $Q = 0$  et  $W = 0$  alors:

$\Delta E_m + \Delta U = 0$  donc  **$E_{sys} = \text{constante}$** .

L'énergie totale d'un système est une **grandeur conservative**.

✓ Cette année, le système sera souvent macroscopiquement au repos et sans variation d'altitude donc  $\Delta E_m = 0$ . Le

premier principe s'écrit simplement:

$$\Delta U = Q + W$$

# Énoncé du premier principe (3)

✓ Le premier principe nous donne un moyen puissant de calculer le transfert thermique entre deux états (utile pour les exercices):

$$Q = \Delta U - W$$

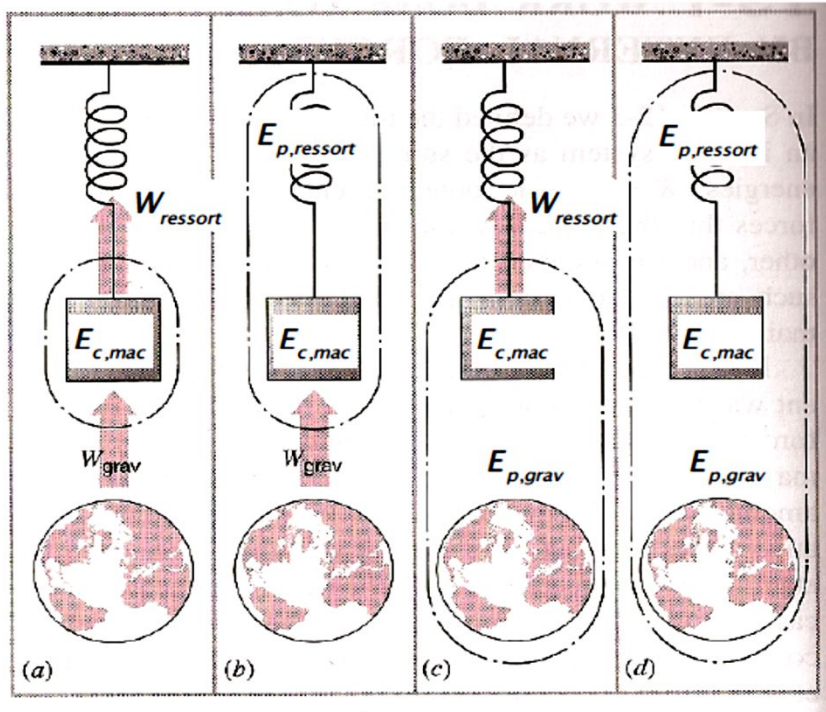
On sait calculer suivant le modèle de fluide étudié.

On sait calculer dans le cas des forces de pression.

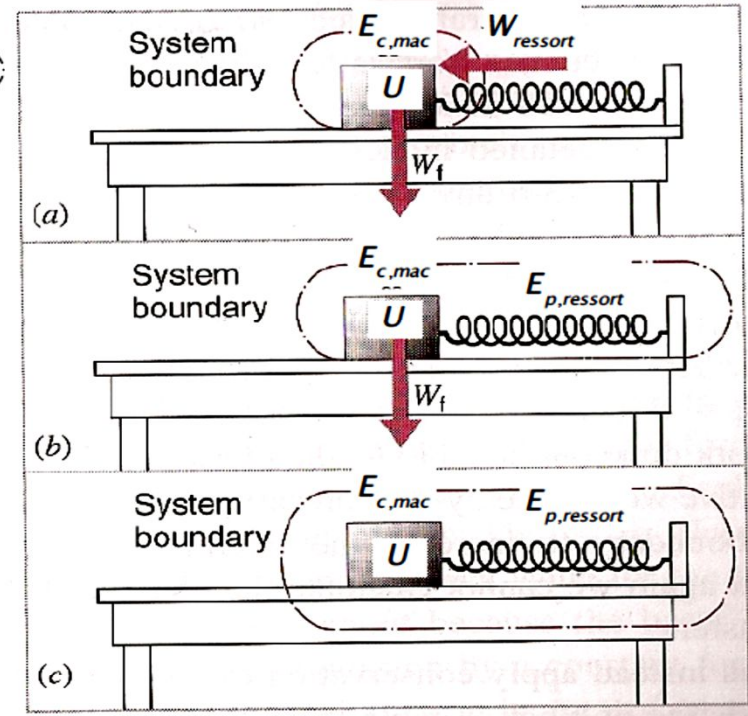
✓ Pour une transformation élémentaire entre deux états d'équilibres infiniment proches

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

# Attention au choix du système dans l'application du premier principe !!!



Système



$$a) \Delta E_{c,mac} = W_{\text{ressort}} + W_{\text{grav}}$$

$$b) \Delta E_{c,mac} + \Delta E_{p,ressort} = W_{\text{grav}}$$

$$c) \Delta E_{c,mac} + \Delta E_{p,grav} = W_{\text{ressort}}$$

$$d) \Delta E_{c,mac} + \Delta E_{p,grav} + \Delta E_{p,ressort} = 0$$

$$a) \Delta E_{c,mac} + \Delta U = W_{\text{ressort}} + W_f$$

$$b) \Delta E_{c,mac} + \Delta U + \Delta E_{p,ressort} = W_f$$

$$c) \Delta E_{c,mac} + \Delta U + \Delta E_{p,ressort} = 0$$

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (1)

## □ Echauffement isochore d'un gaz

Une évolution isochore est une évolution à volume constant

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

De même lors d'une évolution isochore :

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

$Q_V$  = transfert thermique à volume constant.

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

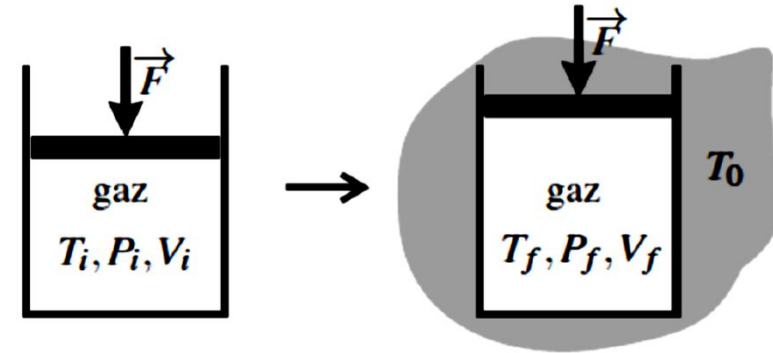
$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \Rightarrow \Delta U = Q_V = nC_{Vm}(T_f - T_i)$$

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (2)

## □ Echauffement isobare d'un gaz

On prend pour système l'ensemble

**{gaz contenu dans le récipient + piston}**



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

- à partir de la formule de la mécanique : le déplacement du piston est:

$$\Delta \ell = \frac{V_f - V_i}{S}$$

la force est dans le sens opposé au déplacement donc:

$$W = -F\Delta \ell = -\frac{F}{S}(V_f - V_i)$$

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (3)

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

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

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

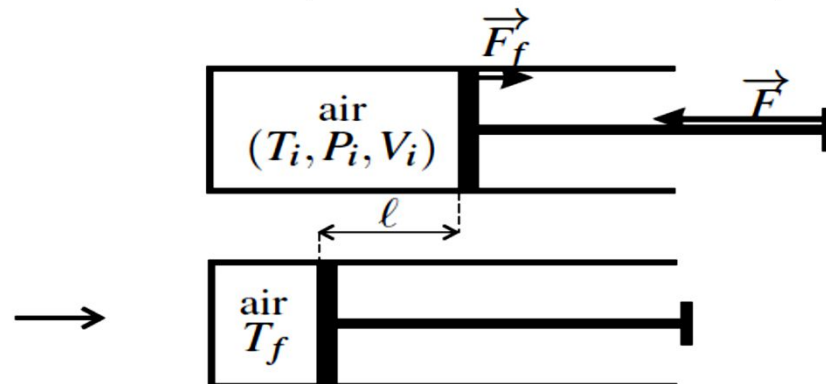
$$Q = \Delta U - W = \Delta U + \frac{F}{S}(V_f - V_i)$$

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

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (4)

## □ Echauffement d'un gaz par compression

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



**Figure 23.1** – Compression brutale d'un gaz



# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (5)

On va appliquer le premier principe au système constitué par l'air contenu dans le cylindre pour cette transformation. On fait l'hypothèse que l'air est un gaz parfait diatomique de capacité thermique à volume constant  $C_{Vm} = 5R/2$  indépendante de la température. Il n'y a pas de variation d'énergie cinétique macroscopique donc  $\Delta E_c = 0$ . La variation d'énergie interne s'écrit :

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

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



# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (6)

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

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

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

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

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (7)

## □ Transformation d'un système composé

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

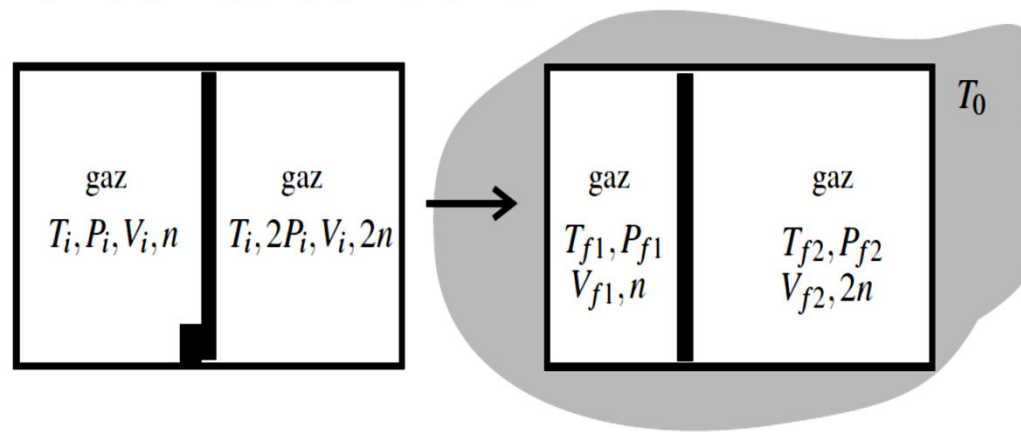


Figure 22.3 – Transformation d'un système composé.

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

$$W = 0$$

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

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

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (8)

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

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

On en déduit par application du premier principe le transfert thermique reçu par  $\Sigma$  :

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

Le bilan d'énergie du système  $\Sigma_1$  ne peut être établi complètement.

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (9)

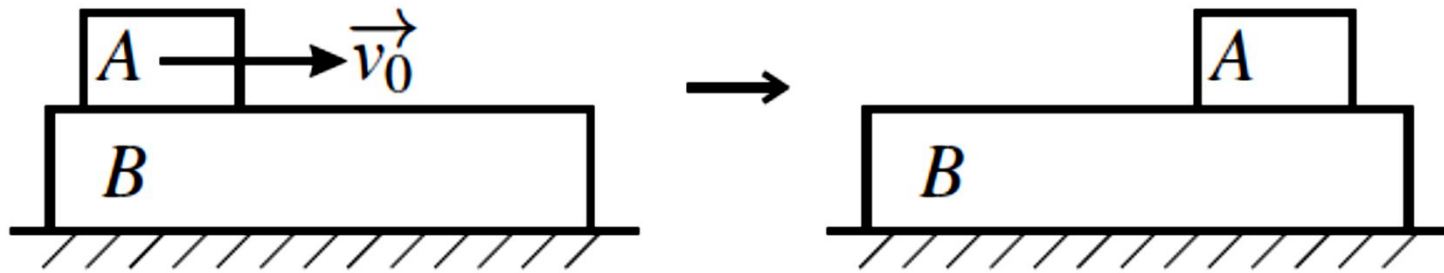
En effet, on sait calculer  $\Delta U_{\Sigma_1}$  mais on ne sait pas calculer le travail  $W_{\Sigma_1}$  reçu par  $\Sigma_1$  de la part de la cloison qui se déplace. Ce travail est positif puisque le volume de  $\Sigma_1$  diminue. De même  $\Sigma_2$  reçoit un travail  $W_{\Sigma_2}$  négatif. Si la cloison est sans masse,  $W_{\Sigma_1} = -W_{\Sigma_2}$  : les deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  échangent de l'énergie sous forme de travail. Ils en échangent aussi sous forme de transfert thermique si la cloison n'est pas adiabatique. **Ainsi le choix du système englobant  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  permet d'ignorer les échanges d'énergie entre ces deux systèmes que l'on ne sait pas modéliser.**

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (10)

## □ Système mécanique avec frottements

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

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



**Figure 23.2** – Système mécanique avec frottements

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (11)

La variation d'énergie cinétique du système est :

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

La variation de  $U$  du système est, par additivité :  $\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$

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

# Exemples d'application du 1<sup>er</sup> principe (12)

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

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

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

---

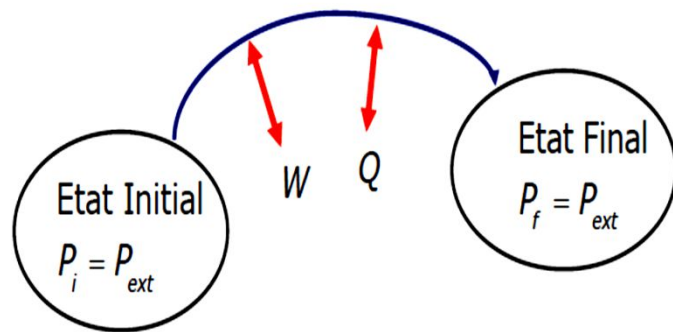
# Une nouvelle fonction d'état: l'enthalpie

---



# Définitions (1)

*De nombreuses expériences ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression  $P_{ext}$  constante. C'est souvent le cas en chimie quand on étudie une transformation chimique dans un bécher.*



Nous allons donc étudier le cas important d'une transformation monobare.

□ **Travail reçu au cours de la transformation:**

$$W = -P_{ext}(V_f - V_i)$$

□ Le premier principe nous donne le transfert thermique:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_f - U_i = Q + W \Rightarrow Q = U_f - U_i - W = U_f - U_i + P_{ext}(V_f - V_i) \\ \Rightarrow Q &= (U_f + P_{ext}V_f) - (U_i + P_{ext}V_i) = H_f - H_i = \Delta H\end{aligned}$$

# Définitions (2)

On introduit une nouvelle fonction d'état énergétique:  $H = \text{enthalpie} = U + PV$

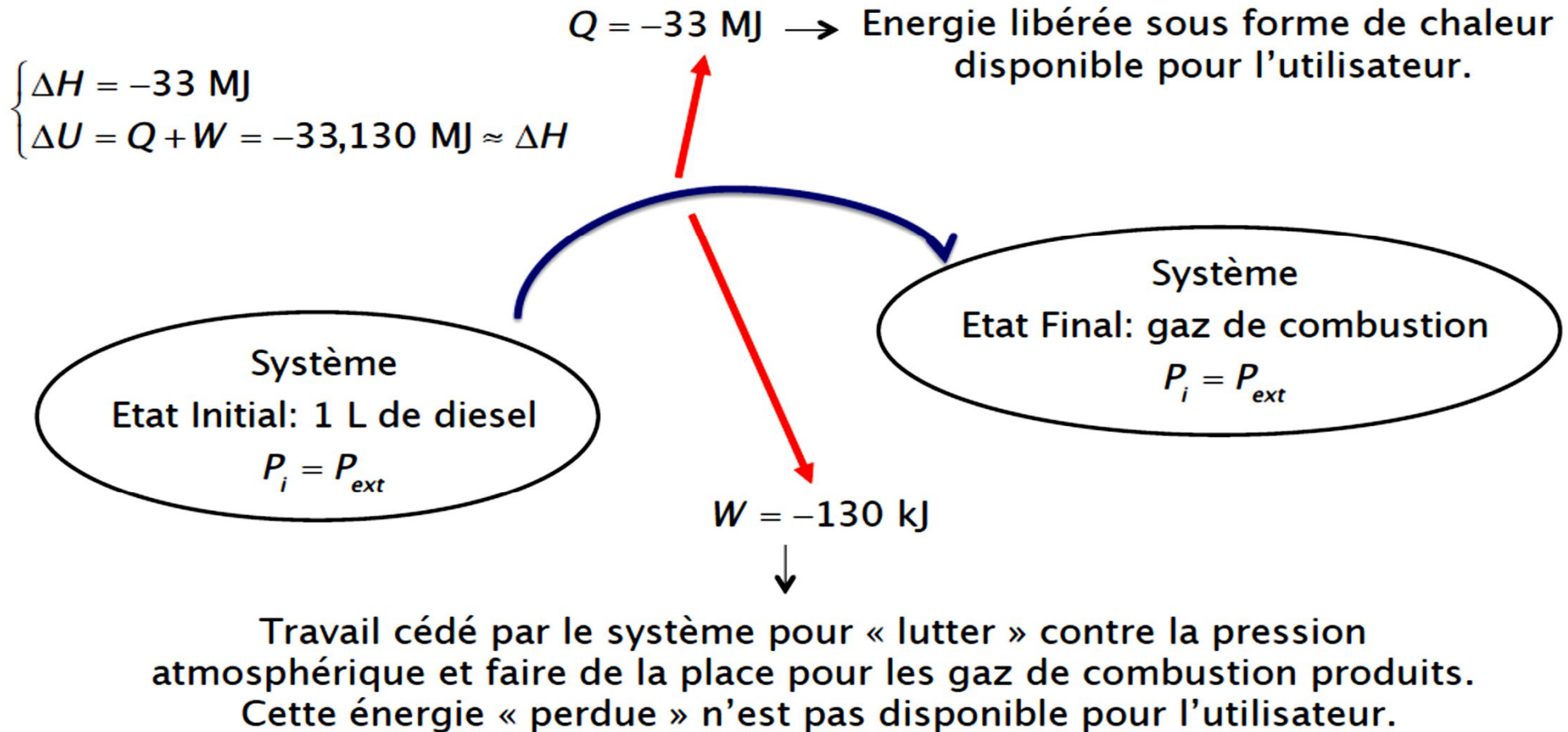
Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égale à la variation d'enthalpie du système:  $Q = \Delta H$ .

□  $H$  est une **fonction d'état extensive** qui ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état.

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

# Définitions (3)

## Exemple: combustion d'un litre de diesel



# Définitions (4)

Dans le cas où l'on considère le travail des forces autre que les forces de pression qu'on appellera  $W_{\text{autre}}$  on a:  $W = W_{\text{Pression}} + W_{\text{autre}}$

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

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

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

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

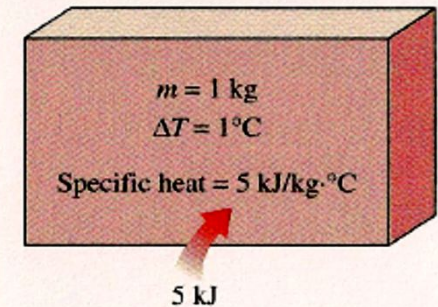
$$\Delta H = Q$$

# Capacité thermique à volume constante (rappel)

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \text{capacité thermique à volume constant (en J.K}^{-1}\text{)}$$

**grandeur extensive**

Interprétation physique



**FIGURE 4-18**

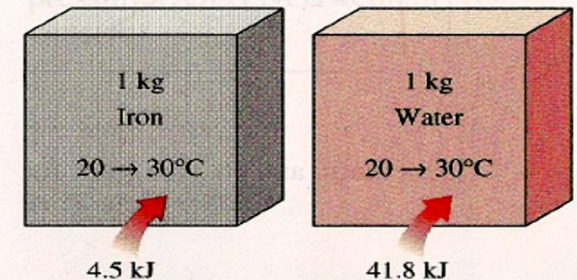
Specific heat is the energy required to raise the temperature of a unit mass of a substance by one degree in a specified way.

$$\rightarrow C_{v,m} = \frac{C_v}{n} = \text{capacité thermique molaire}$$

à volume constant (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) → **grandeur intensive.**

$$\rightarrow c_v = \frac{C_v}{m} = \frac{C_{v,m}}{M} = \text{capacité thermique massique}$$

à volume constant (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) → **grandeur intensive.**



**FIGURE 4-17**

It takes different amounts of energy to raise the temperature of different substances by the same amount.

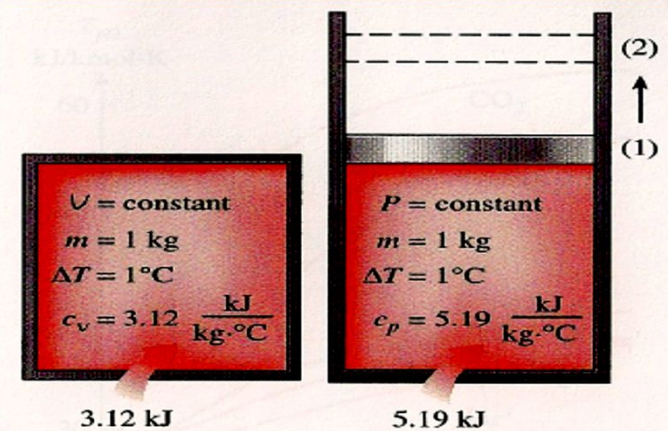


# Capacité thermique à pression constante (1)

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \text{capacité thermique}$$

à pression constante (en  $\text{J.K}^{-1}$ ) → **grandeur extensive**

Interprétation physique



**FIGURE 4-19**

Constant-volume and constant-pressure specific heats  $c_v$  and  $c_p$  (values given are for helium gas).

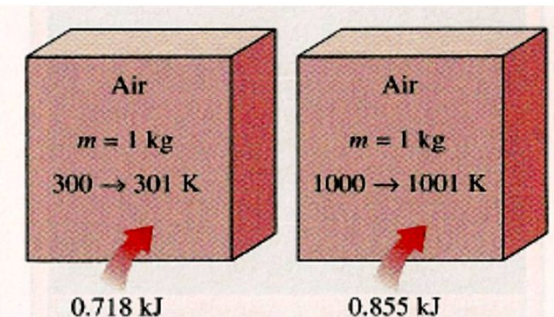
Il s'agit de la capacité thermique la plus utilisée, en particulier en chimie.

$$\rightarrow C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \text{capacité thermique molaire}$$

à pression constante (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) → **grandeur intensive.**

$$\rightarrow c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{C_{p,m}}{M} = \text{capacité thermique massique}$$

à pression constante (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) → **grandeur intensive.**



**FIGURE 4-21**

The specific heat of a substance changes with temperature.

# Capacité thermique à pression constante (2)

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

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

# Capacité thermique pour un Gaz Parfait (1)

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

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


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

$$H = H(T)$$

Pour un gaz parfait,  $H(T)$  ne dépend que de  $T$



# Capacité thermique pour un Gaz Parfait (2)

$$H = U + nRT \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P}_P + nR = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_V + nR$$


Identiques car  $U$  ne dépend que de  $T$

On déduit la relation de Mayer pour les gaz parfaits :

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

On définit usuellement le rapport des capacités thermiques :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} \quad \text{avec} \quad \gamma > 1}$$

# Capacité thermique pour un Gaz Parfait (3)

En utilisant la relation de Mayer on déduit :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Remarque : La relation de Mayer généralisée s'écrit :

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

# Capacité thermique pour un Gaz Parfait (4)

□ Pour un gaz parfait monoatomique:

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

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

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

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

# Capacité thermique pour un Gaz Parfait (5)

□ Pour un gaz parfait diatomique:

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

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

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

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

# Capacité thermique pour un Gaz Parfait (6)

GAZ PARFAIT	$C_V$	$C_P$	$C_{V,m}$	$C_{P,m}$	$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$
GP monoatomique	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3} \approx 1,67$
GP diatomique ( $100 \text{ K} < T \leq 1000 \text{ K}$ )	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5} = 1,4$

# Enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible (1)

---

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

$$H \cong H(T)$$

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

$$C_P \cong C_V$$

On note le plus souvent  $C$  la valeur commune aux deux capacités thermiques.

# Enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible (2)

---

Sur un domaine de température où  $C$  est une constante, on peut écrire :

$$U = CT + \text{constante}$$

et

$$H = CT + \text{constante}'$$

Pour une transformation au cours de laquelle la température varie de  $\Delta T$  :

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

**Remarque** : pour les liquides et solides réels :  $c_P \cong c_V$

# Enthalpie d'un système diphasé (1)

## □ Expression de l'enthalpie

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

Pour calculer l'enthalpie du système on utilise l'additivité de l'enthalpie :  $H = n_I H_{m,I} + n_{II} H_{m,II} = n \left( (1 - x_{II}) H_{m,I} + x_{II} H_{m,II} \right)$

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

Soit en regroupant les termes en  $x_{II}$  :

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



# Enthalpie d'un système diphasé (2)

## □ *Enthalpies de changement d'état*

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

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

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

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

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

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

# Enthalpie d'un système diphasé (3)

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

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

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

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

# Enthalpie d'un système diphasé (4)

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

**Remarque** : ces enthalpies massiques sont souvent appelées chaleur latentes de changement d'état :  $L_{fus}$ ;  $L_{vap}$ ;  $L_{sub}$ .  
L'enthalpie d'un échantillon de corps pur diphasé, comportant les phases  $I$  et  $II$ , peut se mettre sous les formes suivantes :

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

# Enthalpie d'un système diphasé (5)

Signe de l'enthalpie massique de transition de phase	Transition de phase		Notation de l'enthalpie massique de transition de phase
$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T_\varphi) > 0$	Liquide $\rightarrow$ Vapeur	Vaporisation	$\Delta_{vap} h = h_{vapeur} - h_{liquide} = -\Delta_{liq} h$
	Solide $\rightarrow$ Liquide	Fusion	$\Delta_{fus} h = h_{liquide} - h_{solide} = -\Delta_{sol} h$
	Solide $\rightarrow$ Vapeur	Sublimation	$\Delta_{sub} h = h_{vapeur} - h_{solide} = -\Delta_{con} h$
$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} h(T_\varphi) < 0$	Vapeur $\rightarrow$ Liquide	Liquéfaction	$\Delta_{liq} h = h_{liquide} - h_{vapeur} = -\Delta_{vap} h$
	Liquide $\rightarrow$ Solide	Solidification	$\Delta_{sol} h = h_{solide} - h_{liquide} = -\Delta_{fus} h$
	Vapeur $\rightarrow$ Solide	Condensation	$\Delta_{con} h = h_{solide} - h_{vapeur} = -\Delta_{sub} h$

# Variations d'enthalpie isobare (5)

## □ *Enthalpies de changement d'état*

On considère un échantillon de corps monophasé passant d'un état initial  $i$  caractérisé par les variables  $(T_i, P_0)$  à l'état final  $f$  caractérisé par  $(T_f, P_0)$ . Pour le calcul de la variation d'enthalpie, on peut considérer un chemin isobare. Cette variation d'enthalpie est :

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

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

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

# Variations d'enthalpie isobare (6)

□ *Variation d'enthalpie due à un changement d'état isotherme et isobare*

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

La variation d'enthalpie est :

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

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

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

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

# Variations d'enthalpie isobare (7)

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

La transformation étant isobare, le travail des forces de pression reçu par le système est :  $W = -P\Delta V = -PV_f + PV_i$

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

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

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



# Variations d'enthalpie isobare (8)

---

## □ Généralisation

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale  $m$  passant d'un état initial  $i$  diphasé (phases  $I$  et  $II$ ) caractérisé par les variables d'état  $(T_i, P_0, x_{II,i})$  à un état final  $f$  où il se trouve entièrement dans la phase  $II$  et caractérisé par les variables  $(T_f, P_0)$ .

Pour calculer la variation d'enthalpie, on ne change donc pas le résultat en supposant que le système passe par un état intermédiaire dans lequel le corps pur est entièrement dans la phase  $II$  et caractérisé par les variables d'état  $(T_i, P_0)$ .

---

# Variations d'enthalpie isobare (9)

- La première étape de la transformation est alors un changement d'état isotherme et isobare,  $x_{II}$  passant de  $x_{II,i}$  à 1, pour lequel la variation d'enthalpie est donnée par :  $\mathbf{H_{int} - H_i = m(1 - x_{II,i})\Delta_{I-II}h}$
- La deuxième étape est une transformation isobare dans laquelle la température passe de  $T_i$  à  $T_f$ . La variation d'enthalpie au cours de cette étape est :

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

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

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

---

# Mesures de grandeurs thermodynamiques

# Calorimétrie (1)

Un **calorimètre** est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et on peut négliger sur la durée d'une expérience de travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur. **La calorimétrie permet la mesure des transferts thermiques. Elle se réalise usuellement dans les calorimètres adiabatiques, enceintes rigides thermiquement isolées.**

# Calorimétrie (2)

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

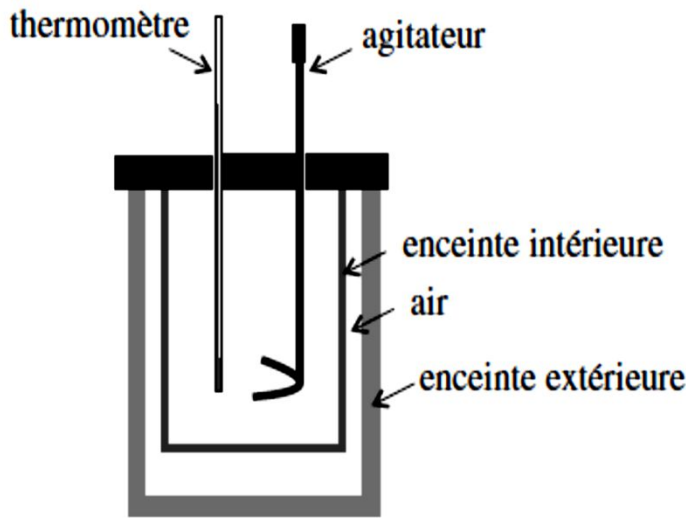


Figure 23.3 – Calorimètre.

$$\Delta U = W + Q$$

**La calorimétrie est souvent mise en œuvre à pression constante :**

$$\Delta H = Q_P$$

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

# Calorimétrie (3)

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

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

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

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

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

# Calorimétrie (4)

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

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

Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta H = W_{autre} \Rightarrow \Delta H = RI^2 t$$

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

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

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

# Calorimétrie (5)

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

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

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

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



# Calorimétrie (6)

## □ Capacité thermique des solides : méthode des mélanges

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

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

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

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

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

En l'absence de tout échange thermique avec le milieu extérieur  $Q_P = 0$ .

# Calorimétrie (7)

Il vient par application du premier principe :

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

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

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

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

# Calorimétrie (8)

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

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

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

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

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

# Calorimétrie (9)

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

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

Ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta H_{glace} &= m_{glace}c_{glace}(0 - T_1) + m_{glace}\Delta_{\text{fus}}h + m_{glace}c_{eau}(T_f - 0) \\ \Rightarrow \Delta H_{glace} &= m_{glace}(c_{eau}T_f + \Delta_{\text{fus}}h - c_{glace}T_1)\end{aligned}$$

# Calorimétrie (10)

Finalement :

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

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

$$\Delta H = 0 \Rightarrow$$

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

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

---

# Evolution adiabatique d'un gaz parfait

---

# Loi de Laplace (1)

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

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

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

✓ Si de plus le gaz est parfait :

$$dU = C_V dT = nC_{V_m} dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

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

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

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

# Loi de Laplace (2)

---

Par intégration de (1) on a :

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

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

La loi des Gaz parfaits :  $PV = nRT$

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

En différenciant on a :

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

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



# Loi de Laplace (3)

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

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \boxed{P \cdot V^\gamma = cte}$$

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

Remplaçons  $dV/V$  dans (1) on a :

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

Finalement

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

# Loi de Laplace (4)

---

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

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

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

# Travail reçu par un GP

---

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

Pour un gaz parfait

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

Entre deux états  $A$  et  $B$  il vient :

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

# Comparaison des courbes représentatives

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

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

- ✓ dans le cas d'un gaz parfait :

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

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

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

# Comparaison des courbes représentatives

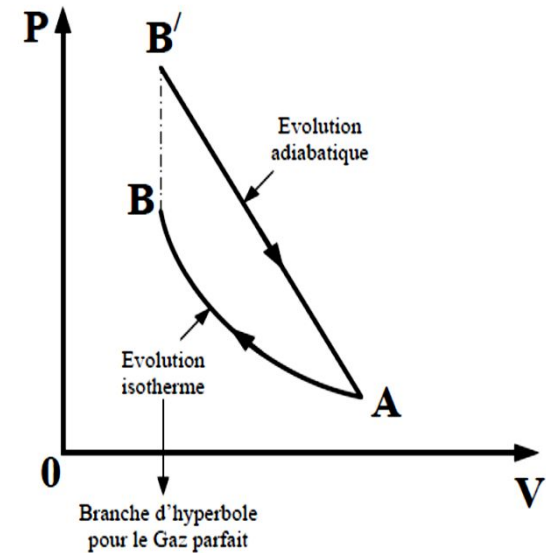
✓ pour un gaz parfait

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

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

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

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



---

# Relations fondamentales des transformations des gaz parfaits

---

# Tableau récapitulatif

	Isochore ( $V = cte$ )	Isobare ( $P = cte$ )	Isotherme ( $T = cte$ )	Isentropique (adiabatique réversible)	Polytropique réversible
Relation $P, V, T$	$\frac{P_B}{P_A} = \frac{T_B}{T_A}$	$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_A}$	$P_A V_A = P_B V_B$	$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ ou $\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1}$	$P_A V_A^n = P_B V_B^n$ ou $\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{n-1}$
Quantité de chaleur reçue $Q$	$mC_V(T_B - T_A)$	$mC_P(T_B - T_A)$	$P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}$ $= P_A V_A \ln \frac{P_A}{P_B}$	0	$mC_V(T_B - T_A)^{\frac{n-\gamma}{n-1}}$
Travail reçu $W = \int_A^B -P dV$	0	$-P(V_B - V_A)$	$P_A V_A \ln \frac{V_A}{V_B}$ $= P_A V_A \ln \frac{P_B}{P_A}$	$\frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$ $= -\frac{P_B V_B}{\gamma - 1} \left[ \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} - 1 \right]$ $= mC_V(T_B - T_A)$	$\frac{P_B V_B - P_A V_A}{n - 1}$ $= mC_V(T_B - T_A)$
Variation de $U$ $\Delta U = U_2 - U_1$	$mC_V(T_B - T_A)$	$mC_V(T_B - T_A)$	0	$mC_V(T_B - T_A)$	$mC_V(T_B - T_A)$
Variation de l'enthalpie $\Delta H = H_2 - H_1$	$mC_P(T_B - T_A)$	$mC_P(T_B - T_A)$	0	$mC_P(T_B - T_A)$	$mC_P(T_B - T_A)$

---

# Les détente de Gaz



# Définitions

---

Une détente est une transformation au cours de laquelle le volume molaire d'un gaz quelconque augmente et donc sa pression diminue.

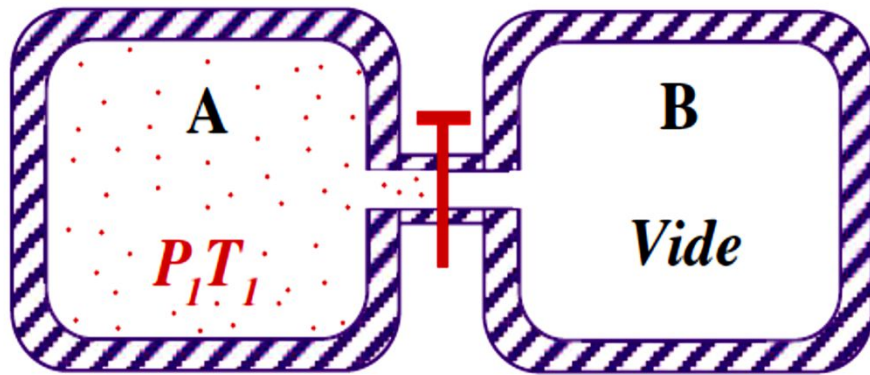
Historiquement les détentees dites de Joule ont été élaborées pour établir des propriétés des gaz et mesurer certains paramètres, comme la valeur des coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation d'état de Van der Waals du gaz réel qui peuvent se déterminer à l'aide de la variation de température mesurée respectivement dans la détente de Joule-Gay-Lussac et dans la détente de Joule-Kelvin.

Actuellement des détendeurs sont utilisées pour obtenir une baisse de pression dans les bouteilles de plongée, les bouteilles de gaz de combustion, les systèmes de réfrigération.

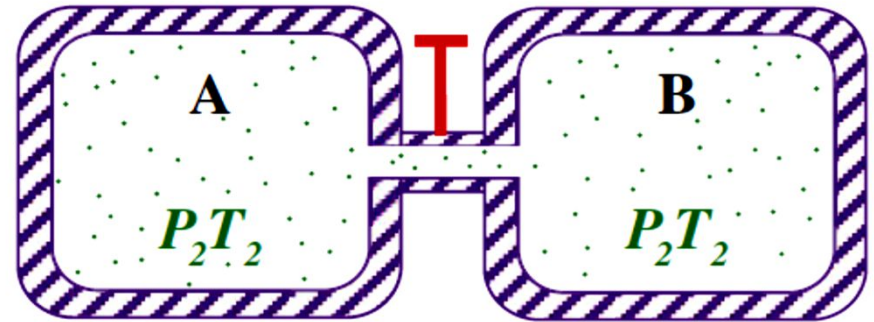
---

# La détente de Joule-Gay-Lussac (1)

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



$\Sigma$  état initial



$\Sigma$  état final

**Les parois sont rigides et parfaitement calorifugées.** Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz du récipient (A) s'écoule dans le récipient (B) : on parle de détente dans le vide. **L'évolution est irréversible.**

# La détente de Joule-Gay-Lussac (2)

Les parois étant rigides et parfaitement calorifugées, le gaz ne reçoit ni travail, ni transfert thermique du milieu extérieur donc :  $W = 0$  et  $Q = 0$ . Il vient :

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

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

$$\Delta U_{\text{Joule-Gay-Lussac}} = 0$$

# La détente de Joule-Gay-Lussac (3)

- Lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac, la température d'un gaz diminue:

$$\Delta T_{\text{Joule-Gay-Lussac}} \leq 0 \Rightarrow T_f \leq T_i$$

- Un gaz suit la première loi de Joule, si son énergie interne ne dépend que de la température. Dans ce cas sa température ne varie pas lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac.

$$\Delta T_{\text{Joule-Gay-Lussac}} = 0 \Rightarrow T_f = T_i$$

# La détente de Joule-Kelvin (1)

---

L'expérience est réalisée en 1852 par lord Kelvin : un fluide circule dans une canalisation horizontale, rigide, aux parois adiabatiques. Le champ de pesanteur est vertical et uniforme, l'énergie potentielle du fluide ne varie donc pas. On s'intéresse à la façon dont l'état du fluide est modifié entre une position 1 (dite en amont) et une position 2 (dite en aval) entre lesquelles une paroi poreuse permet la diffusion lente du fluide, suffisamment lente pour que l'énergie cinétique du fluide et plus particulièrement sa variation soient négligeables. La pression et la température du fluide peuvent

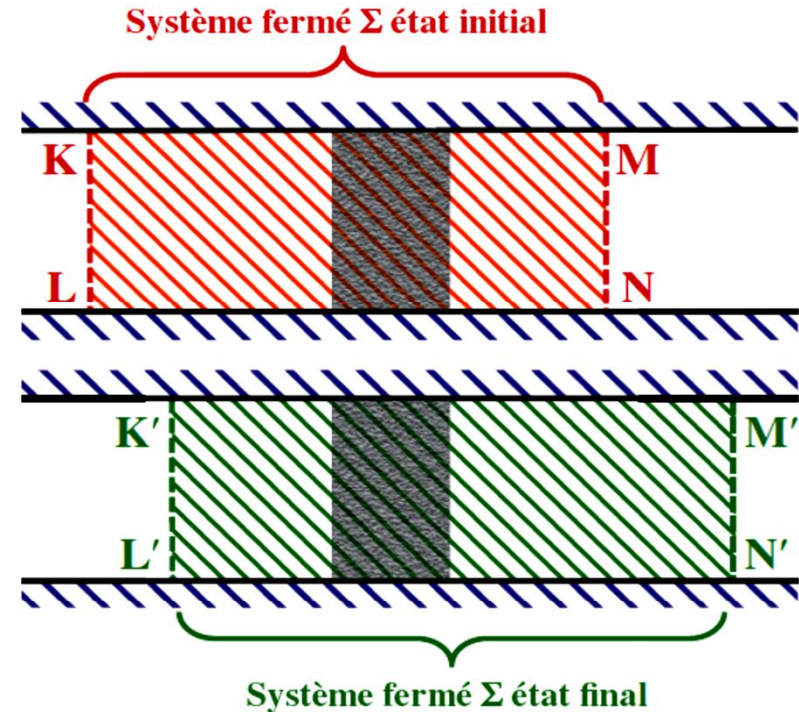
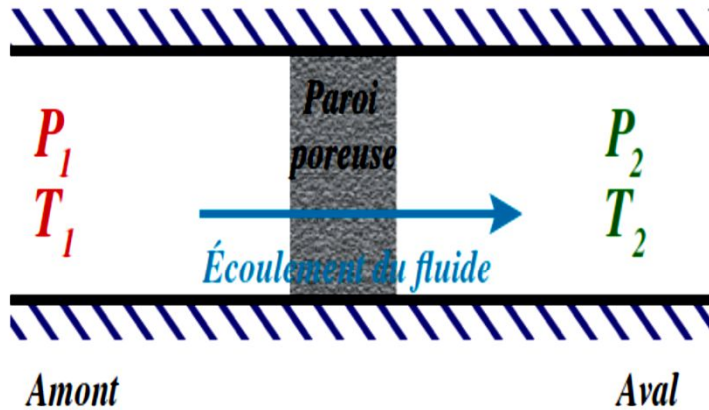
# La détente de Joule-Kelvin (2)

---

être définies localement sur un volume de fluide en amont et en aval de l'écoulement, suffisamment loin de la zone de diffusion (paroi poreuse) pour être considérées uniformes. L'écoulement est stationnaire (l'état du fluide en une position donnée ne varie pas dans le temps). L'écoulement est unidimensionnel (suivant une direction notée  $x$ ). Il s'agit a priori d'un système ouvert mais, comme toujours dans ce cas, on se ramène à un système fermé qui se déplace, comme indiqué sur le schéma suivant. Le système  $S$  évolue donc entre un état initial (i) et un état final (f)



# La détente de Joule-Kelvin (3)

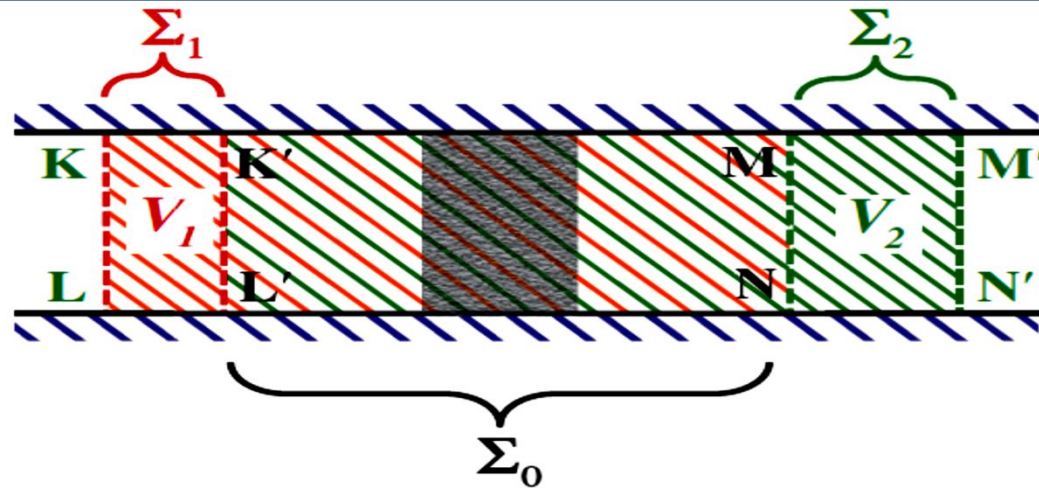


$$\begin{aligned}\Sigma(\text{état initial}) &= \text{fluide compris dans (KLMN)} \\ &= \Sigma_{\text{état initial}} = \Sigma_1 + \Sigma_0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Sigma(\text{état final}) &= \text{fluide compris dans (K'L'M'N')} \\ &= \Sigma_{\text{état final}} = \Sigma_2 + \Sigma_0\end{aligned}$$

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = U(\Sigma_{\text{état final}}) - U(\Sigma_{\text{état initial}}) = [U(\Sigma_2) + U(\Sigma_0)] - [U(\Sigma_1) + U(\Sigma_0)] = U(\Sigma_2) - U(\Sigma_1)$$

# La détente de Joule-Kelvin (4)



La détente de Joule Thomson est une détente lente. On dit aussi détente freinée à travers une paroi poreuse ou un étranglement. Elle est essentiellement irréversible. Pour calculer le travail reçu par ce gaz lors de la détente, on peut imaginer qu'une masse donnée de gaz occupait le volume  $V_1$  avant la détente et après le volume  $V_2$ .



# La détente de Joule-Kelvin (5)

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

$$W_{i \rightarrow f} = W_1 + W_2 = -P_1(0 - V_1) - P_1(V_2 - 0) = P_1V_1 - P_2V_2$$

Le gaz reçoit effectivement le travail  $P_1V_1$  et fournit effectivement le travail  $P_2V_2$

les parois sont calorifugées, le gaz n'échange aucune chaleur avec l'extérieur

$$\Delta U_{i \rightarrow f}(\Sigma) = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f} = W_1 + W_2 = P_1V_1 - P_2V_2$$

$$(U_2 + U_0) - (U_1 + U_0) = P_1V_1 - P_2V_2$$

$$(U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = 0 \quad \text{et} \quad H_2 - H_1 = H(\Sigma_2) - H(\Sigma_1) = 0$$

$$H_2 + H_0 - H_1 - H_0 = (H(\Sigma_2) + H(\Sigma_0)) - (H(\Sigma_1) + H(\Sigma_0)) = H(\Sigma_f) - H(\Sigma_i) = 0$$

# La détente de Joule-Kelvin (6)

---

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

$$H' = H \Rightarrow \Delta H = 0$$

La détente de Joule-Thomson est une détente à enthalpie constante. on dit qu'elle est isenthalpique

$$\Delta H_{\text{Joule-Kelvin}} = 0$$

# La détente de Joule-Kelvin (7)

- Lors d'une détente de Joule-Kelvin, la température d'un gaz varie:

$$\Delta T_{\text{Joule-Kelvin}} \leq 0 \Rightarrow T_f \leq T_i$$

ou

$$\Delta T_{\text{Joule-Kelvin}} \geq 0 \Rightarrow T_f \geq T_i$$

- Un gaz suit la deuxième loi de Joule, si son enthalpie interne ne dépend que de la température. Dans ce cas sa température ne varie pas lors d'une détente de Joule-Kelvin.

$$\Delta T_{\text{Joule-Kelvin}} = 0 \Rightarrow T_f = T_i$$