–T2–

Premier principe de la thermodynamique

Sommaire

2.1 Caractériser les transformations d'un système 2
2.1.1 Généralités 2
2.1.2 Transformation mécanique 2
2.1.3 Transferts thermiques 4
2.1.4 Réversibilité de la transformation 5
2.2 Le premier principe 6
2.2.1 Énoncé 6
2.2.2 Exemples 6
2.2.3 Expression du premier principe entre deux états voisins 7
2.3 La fonction enthalpie 8
2.3.1 Introduction de la fonction enthalpie 8
2.3.2 Enthalpie et capacité thermique à pression constante 9
2.3.3 Loi de Laplace 10
2.4 Bilan d'enthalpie pour des transitions de phase 10
2.4.1 Étude expérimentale 10
2.4.2 Énergies et changements d'états 10
2.4.3 Bilans d'enthalpie 11
2.5 Représentation de diverses transformations dans un diagramme de Clapeyron 11

Questions de cours :

- Définir les éléments suivants : monobare, isobare, monotherme, isotherme, isochore, adiabatique, mécaniquement réversible (quasi-statique).
- Expression du travail des forces extérieures de pression et exemples (transformation monobare ; isotherme et mécaniquement réversible d'un gaz parfait).
- Énoncé complet du premier principe et application à une compression isotherme mécaniquement réversible d'un gaz parfait.
- Enthalpie : définition, propriétés. Énoncé du premier principe avec cette fonction en précisant les conditions d'application.
- Capacité thermique à pression constante C_p : définition, relation de Mayer et expression de la capacité thermique à volume et pression constante à l'aide du coefficient adiabatique γ.
- Enoncé de la loi de Laplace en variable (P, V) (sans démonstration), conditions d'applications et passage à un autre jeu de variables au choix ((P, T) ou (T, V)).
- Enthalpie de changement d'état : définition, signe. Application à un bilan d'enthalpie lorsque le système subit un échauffement ET un changement d'état.

On s'est attaché dans le chapitre précédent à décrire des systèmes à l'équilibre, et en particulier l'énergie associée (énergie interne en l'occurrence). Pour modifier leur énergie, il s'agit de les faire évoluer d'une certaine manière d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final : on parle de **transformation**. L'enjeu de ce chapitre est de décrire avec un vocabulaire adapté ces transformations, afin de pouvoir effectuer des bilans énergétiques et caractériser les échanges avec l'extérieur à l'aide du **premier principe**. Son application concrète justifiera l'introduction d'une nouvelle grandeur, l'enthalpie, simplifiant parfois l'énoncé de ce principe.

I. Caractériser les transformations d'un système

I.1 Généralités

Pour de nombreux systèmes (fluides tels que des liquides et des gaz), que l'on choisira **fermés** cette année, une fois fixées les quantités de matière, on peut par exemple modifier la température, le volume et/ou la pression. Plusieurs moyens sont à notre disposition, et pour visualiser simplement prenons l'exemple d'un cylindre avec un piston.

- on peut changer la pression en modifiant la position du piston : le volume est contrôlé ;
- on peut exercer une force constante telle que le volume puisse s'adapter librement : la pression est contrôlée (on parle alors de **pressostat**) ;
- on peut fixer la température au moyen d'un **thermostat**, système dont la température reste constante, malgré des transferts d'énergie (typiquement un système beaucoup plus grand que le système étudié).

Toutes les combinaisons étant possibles, on va détailler les différentes conditions opératoires.

♡ Convention de signe ♡

* On précise dans toute la suite la convention adoptée pour la suite. Tout transfert énergétique est compté **algébriquement** :

- il est positif si l'énergie est effectivement reçue par le système ;
- il est négatif sinon

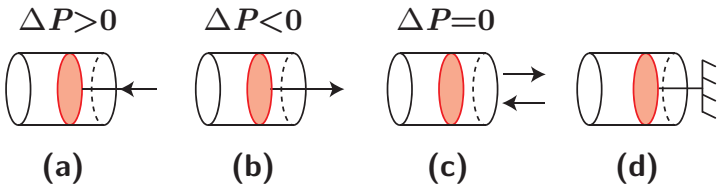
Remarquons qu'il est possible de faire l'analogie avec un compte bancaire : toute rentrée d'argent est positive, toute sortie est négative.

Voyons sous quelles formes on peut faire varier l'énergie $E = E_c + E_p + U$ du système.

I.2 Transformation mécanique

a) Définitions

Différentes actions mécaniques peuvent se produire, et engendrer un transfert d'énergie : le **travail**, noté W. Indiquons ci-dessous le sens du transfert d'énergie selon l'action effectuée.



a) une **compression** augmente la pression extérieure en diminuant le volume. Un travail est alors fourni par l'opérateur $W > 0$;

b) une **détente** diminue la pression extérieure en augmentant le volume. Un travail est alors transféré vers l'extérieur $W < 0$;

c) une évolution **monobare** où le système subit une pression extérieure constante au niveau du piston mais au cours de l'évolution du système, la pression intérieure peut ne pas être égale à P_{ext}. D'un point de vue du travail, il peut être positif ou négatif selon que le volume intérieur est amené à augmenter ou diminuer par d'autres actions (changement de température, par exemple) ;

d) une évolution **isochore** est tel que le volume du système est fixé (piston bloqué par exemple). Il n'y a alors pas de transferts de travail $W = 0$.

Il existe également des transformations **isobares** lorsque la pression du système ne varie pas du tout lors de la transformation.

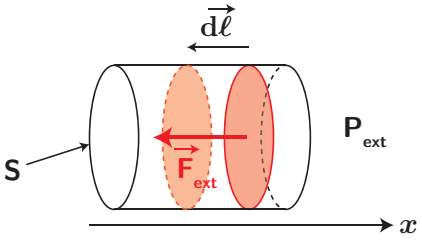
b) Travail des forces de pression W

Bien évidemment il peut s'agir du travail de forces telles que le poids, mais une force retient particulièrement notre attention : le travail des forces de pression. Cherchons quel travail est effectué par les forces de pression, sur un cas simple mais que l'on peut généraliser.

* La pression **extérieure** au système implique une force de pression dirigée vers l'intérieur du système $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} S \vec{e_x}$. On peut calculer le travail élémentaire dû au déplacement $\mathrm{d}\vec{\ell} = \mathrm{d}x\vec{e_x}$ (sur le schéma, $\mathrm{d}x < 0$) :

$$\delta W_p = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \mathrm{d}\vec{\ell} = -P_{\text{ext}} S \mathrm{d}x = -P_{\text{ext}} \mathrm{d}V \quad (2.1)$$

où $\mathrm{d}V$ est la variation de volume du système.



Le travail total se calcule alors *via* une intégrale. On note que si $\mathrm{d}V > 0$, c'est bien le système qui fournit du travail à l'extérieur car $\delta W < 0$.

C'est typiquement le cas d'un gaz qui se dilate au contact d'un piston mobile.

Travail des forces extérieures de pression

* Au cours d'une transformation, le travail reçu par le système du fait des forces extérieures de pression se met sous la forme

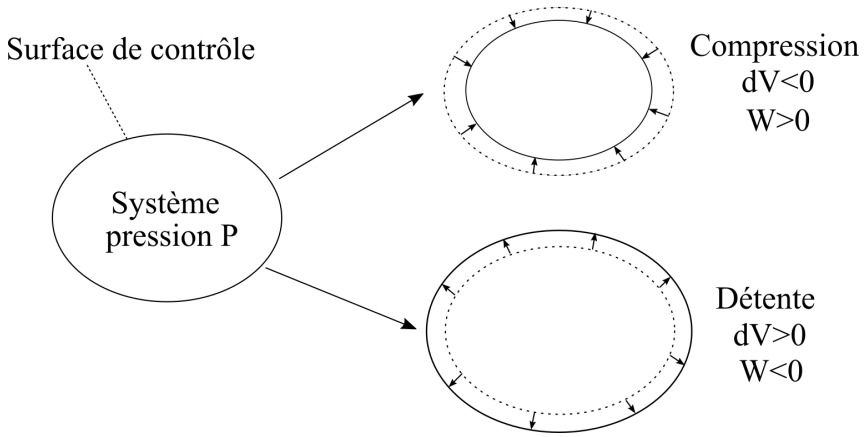
$$W_{A\to B} = -\int_A^B P_{\text{ext}} \mathrm{d}V \quad (2.2)$$

où P_{ext} est la pression extérieure et $\mathrm{d}V$ la variation infinitésimale de volume du système.

On peut immédiatement interpréter le signe :

Signe du travail des forces pressantes

- Si le système subit une compression, son volume diminue, $\mathrm{d}V < 0$, et $\delta W_p > 0$. Le travail des forces de pression sur le système est positif.
- Si le système subit une détente (ou dilatation), son volume augmente, $\mathrm{d}V > 0$, et $\delta W_p < 0$. Le travail des forces de pression sur le système est négatif, le système fournit un travail mécanique à l'extérieur.



Exemples à savoir retrouver rapidement :

- transformation isochore : le volume étant inchangé, le travail des forces de pression est nul $W = 0$;
- transformation monobare : $P_{ext} = \text{cste}$, ainsi $W = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$.
- transformation isotherme d'un gaz parfait avec un équilibre mécanique entre l'extérieur et l'intérieur du système $P_{ext} = P_{\text{int}}$:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \mathrm{d}V = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{int}} \mathrm{d}V \quad (2.3)$$

$$= -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \mathrm{d}V = -nRT[\ln(V)]_{V_i}^{V_f} = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) \quad (2.4)$$

Dans ces deux derniers cas de figure, on constate que le signe est cohérent avec la modification de volume.

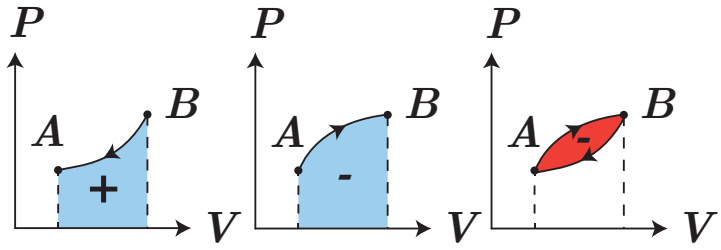
c) Interprétation géométrique du travail des forces de pression

Définition : mécaniquement réversible

Lorsque la transformation est suffisamment "lente" pour que l'équilibre mécanique se réalise constamment, on parle alors de transformation **mécaniquement réversible** ou **quasi-statique** : $P(t) = P_{\text{ext}}(t)$.

On peut alors effectuer une interprétation simple dans le diagramme de Clapeyron : au signe près l'intégrale du travail des forces de pression correspond à l'aire sous la courbe $P = f(V)$.

*



Le signe est alors guidé par le sens de parcours, et donc par la diminution (signe $+$) ou l'augmentation (signe -) de volume.

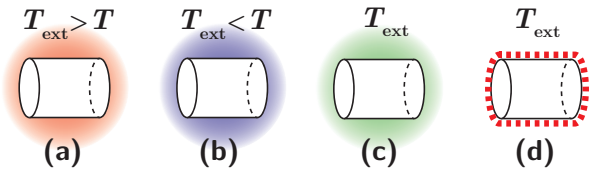
On peut par ailleurs évoquer les évolutions cycliques, le travail est alors la somme des travaux sur les deux portions :

- soit on le parcourt dans le sens horaire, auquel cas $W_{\text{cycle}} < 0$ et le système effectue un **cycle moteur** (comme ci-dessus) car le système fournit du travail à l'extérieur.
- soit on parcourt le cycle dans le sens trigonométrique, auquel cas $W_{\text{cycle}} > 0$ et le système effectue un **cycle récepteur** car le système consomme du travail ;

I.3 Transferts thermiques

a) Définitions

Le travail n'est pas la seule solution pour modifier l'énergie du système. Le fait par exemple de mettre en contact le système avec un objet chaud ou froid peut permettre d'augmenter l'énergie interne du système sans pour autant qu'il y ait de force macroscopique qui travaille : on parle alors de **transfert thermique** avec le milieu extérieur : cette énergie sera notée Q. Indiquons quelques exemples de transferts :



a) un **chauffage** dans le cas où la température extérieure est la plus grande $Q > 0$;

b) un **refroidissement** dans le cas où la température extérieure est plus faible $Q < 0$;

c) une évolution **monotherme** lorsque le système est en contact avec un **thermostat**, système dont la température T_{ext} est inchangée au cours du temps, mais où celle du système n'est a priori pas constant. Le signe de Q est déterminé par les évolutions internes au système (par exemple dans le cas d'une compression, le gaz va s'échauffer puis céder de l'énergie à l'extérieur $Q > 0$) ;

d) une évolution **adiabatique** si le système ne permet aucun échange d'énergie sous forme de chaleur $Q = 0$. Deux exemples à connaître :

- si les **transferts thermiques sont très lents devant le temps d'étude du système** ;
- si on utilise des matériaux isolants empêchant les transferts thermiques.

Il existe également les transformations **isothermes** où la température du système ne varie pas.

b) Différents types de transferts thermiques

Il n'y a transfert d'énergie spontané sous forme de chaleur que du système de température la plus élevée vers celui de température plus basse. On distingue trois façons d'effectuer des échanges thermiques entre le système et l'extérieur :

- La **conduction thermique** pour deux systèmes en contact physique avec un milieu matériel immobile : ce transfert est issu des chocs microscopiques, les atomes constitutifs étant animés d'un mouvement d'agitation thermique dont la vitesse dépend de la température.
- La **convection thermique** met en jeu un fluide en mouvement pouvant prélever en surface du système de l'énergie. À noter qu'il existe une convection naturelle : la densité d'un liquide ou d'un gaz étant plus faible avec la température, des courants se créent (dans une casserole, dans l'atmosphère terrestre,...).
- Le **rayonnement thermique** d'ondes électromagnétiques est le seul type de transfert thermique ne nécessitant pas de milieu matériel pour se produire. Selon la température, la longueur d'onde d'émission varie. On peut bloquer les rayonnements à l'aide d'un miroir réfléchissant (mais attention, un miroir ne réfléchit que certaines longueurs d'ondes).

Si le système est entièrement **calorifugé** (isolant thermique + miroir), on pourra considérer que la transformation est adiabatique (ex : vase Dewar) : on parle de paroi **athermane** (l'inverse étant une paroi **diatherme**).

I.4 Réversibilité de la transformation

La façon dont est réalisée la transformation a un impact sur son état final. Prenons un exemple simple, un récipient contenant du gaz, surmonté d'un piston sur lequel :

- soit on verse petit à petit du sable fin jusqu'à une masse de 200 g
- soit on pose une masse de 200g directement.

Dans le premier cas, la modification des conditions extérieures est progressive et plus lente, mais permet constamment un équilibre mécanique (avec $P_{\text{ext}}(t) = P(t)$ à tout instant), ce que ne permet pas le second cas. Cela permet de distinguer des transformations dites **quasi-statiques** des transformations **brutales**.

Prenons un autre exemple : un ballon de baudruche gonflé tel que la pression au niveau de la membrane égale la pression extérieure : soit on l'explose avec une aiguille, soit on peut le vider lentement par le biais de son ouverture. Ces deux exemples sont dits **irréversibles** car il est impossible de revenir en arrière . Tandis que dans le cas du sable, s'il n'y a pas de frottements, le retrait du sable permet de revenir au point de départ : la transformation est alors dite **réversible**.

On distingue ainsi trois évolutions possibles pour un système :

- soit brutale et irréversible ;
- soit quasi-statique et irréversible ;
- soit quasi-statique et réversible ;

Demandez-vous si vous pouvez passer le film à l'envers et que cela puisse traduire une réalité physique pour savoir si une transformation est réversible ou non

Cela aura une incidence sur les possibilités de transformations d'un système, cf. chapitre T3.

D'autre part, le temps de mise à l'équilibre d'un système est variable :

- il est relativement **bref** pour l'**équilibre mécanique** (typiquement l'ordre de la seconde)
- mais relativement **lent** pour un **équilibre thermique** (odg de 30 s à plusieurs minutes voire plus selon les échanges thermiques possibles et la capacité thermique du corps.)

Exercice

Pour chacune des situations suivantes, proposer une modélisation convenable de l'évolution : type de transformation (compression, détente, chauffage, refroidissement) et sa ou ses caractéristiques (monobare, isobare, isochore, monotherme, isotherme, adiabatique) puis détailler ensuite qualitativement le sens des transferts énergétiques entre le système et le milieu extérieur. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

1. Un ballon dont l'enveloppe est supposée parfaitement déformable est placé au contact de l'atmosphère. Au cours de la journée, la température extérieure augmente progressivement.

2. Le même ballon est sorti d'une habitation au cours de l'après-midi, alors que sa température est inférieure à la température extérieure qui reste constante.
3. Une bouteille rigide fermée contenant un gaz est placée dans un réfrigérateur de température fixe.
4. De l'air est enfermé dans un pneu et dans le corps d'une pompe à vélo. On actionne rapidement la pompe pour réduire le volume du corps de pompe à zéro.
5. Le même coup de pompe est donné de manière extrêmement lente. La température extérieure reste constante.
6. Un pneu au repos depuis une longue durée se perce.

II. Le premier principe

II.1 Énoncé

Un point essentiel est que l'énergie interne est une **fonction d'état** : on a vu au chapitre précédent qu'il s'agit donc d'une fonction qui dépend des variables d'état du système. Mais un point encore plus important à souligner et que, par conséquent, la variation d'énergie interne ne dépend PAS de la façon dont la transformation est réalisée, juste de l'état initial et final. Ainsi va-t-on avoir des variations d'énergie interne liées soit à du travail mécanique, soit à un transfert thermique, soit les deux en même temps.

Premier principe

* La variation d'énergie totale d'un système **fermé**, entre deux états initiaux (indicé i) et finaux (indicé f) d'une transformation est

$$\boxed{\Delta E = E_f - E_i = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W_{nc} + Q} \tag{2.5}$$

avec W_{nc} le travail de l'ensemble des forces extérieures non conservatives et Q le transfert thermique. Ces deux grandeurs sont **algébriquement reçues** par le système. Ce principe traduit la **conservation de l'énergie**.

Dans les faits, les systèmes considérés seront sans interaction avec l'extérieur (donc pas d'énergie potentielle macroscopique) et sans mouvement d'ensemble (ce sera en 2e année), et l'on utilise de manière très fréquente :

$$\boxed{\Delta U = W_{nc} + Q}$$

Il faut bien distinguer les notations, on **n'écrit pas** ΔW ou ΔQ car ces deux grandeurs dépendent du chemin parcouru, comme on a pu le voir au moins pour le travail des forces de pression ; alors que l'**énergie interne est une fonction d'état et ne dépend que du point de départ et de celui d'arrivée**.

II.2 Exemples

a) Échauffement isochore d'un gaz

* Considérons un gaz parfait enfermé dans une enceinte indéformable. On le chauffe, lors de la transformation la variation de température de ce gaz est notée $T_f - T_i > 0$. Il s'agit donc d'un échauffement, et il a la particularité d'être isochore car le volume est constant au cours de la transformation. Appliquons donc le premier principe : $\Delta U = W_{nc} + Q$ avec $W_{nc} = 0$ si on ne considère que les forces de pression, ici nulles car le volume est inchangé. De plus, $\Delta U = C_V(T_f - T_i)$ (en supposant que C_V est indépendant de la température). Ainsi

$$Q = C_V(T_f - T_i) \tag{2.6}$$

ce qui permet de connaître l'énergie échangée sous forme de chaleur.

b) Échauffement d'un gaz par compression

On effectue une compression brutale d'un gaz par déplacement d'un piston. On effectue quelques hypothèses :

- la transformation est adiabatique car brutale, les échanges thermiques sont trop lents en comparaison de la transformation mécanique qui s'opère, donc $Q = 0$;
- on considère de l'air, que l'on modélise comme un gaz parfait diatomique où $C_{\mathrm{V,m}} = \frac{5}{2}R$. Ainsi $\Delta U = \frac{5}{2}nR(T_f - T_i)$.

*

En réalité, le calcul se doit d'être plus précis, car la force exercée conditionne la pression finale du gaz, comme on atteindra un équilibre mécanique. Donc si on impose la course du piston, la force associée n'est PAS choisie au hasard...

Calculons enfin le travail de la force que l'on applique sur le piston. On la suppose constante, soit $W_{nc} = F\Delta\ell$ avec $\Delta\ell$ la course du piston durant la transformation. L'application du premier principe permet donc d'écrire que

$$\Delta U = W_{nc} + Q \iff \frac{5}{2}nR(T_f - T_i) = F\Delta\ell \iff T_f = T_i + \frac{2F\Delta\ell}{5nR}T_i \tag{2.7}$$

Avec $F \sim 40\,\mathrm{N}$, $P_i = 1\,\mathrm{bar}$ et $T_i = 300\,\mathrm{K}$ pour un tube de diamètre $d = 1\,\mathrm{cm}$ et de longueur $L = 15\,\mathrm{cm}$ avec une course de $\Delta\ell = 10\,\mathrm{cm}$, il vient

$$T_f = T_i + \frac{2F\Delta\ell T_i}{5P_iV_i} = T_i + \frac{2FT_i\Delta\ell}{5P_i\pi(d/2)^2L} \sim 400\,^\circ\mathrm{C} \tag{2.8}$$

c) Compression isotherme réversible

Exercice

Comprimons doucement un gaz parfait contenu dans un piston de sorte que la transformation soit quasi-statique (ou mécaniquement réversible) et donc $P_{\mathrm{ext}} = P$. On suppose de plus que la transformation est isotherme, en considérant que l'on va suffisamment lentement pour que l'équilibre thermique avec l'extérieur (considéré comme un thermostat à la température T_0) puisse s'établir à chaque instant. Calculer le transfert thermique durant cette transformation.

$U(T)$ pour un gaz parfait implique que $\Delta U = 0$ pour une transformation isotherme. Donc l'application du premier principe conduit à $W_{nc} + Q = 0$ et donc

$$Q = -W_{nc} = \int_{V_i}^{V_f} P_{\mathrm{ext}}\mathrm{d}V = \int_{V_i}^{V_f} P\mathrm{d}V = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT_0}{V}\mathrm{d}V = nRT_0[\ln(V)]_{V_i}^{V_f} \tag{2.9}$$

$$= nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) < 0 \tag{2.10}$$

si on comprime. Par conséquent tout le travail fourni est évacué du système sous forme d'énergie thermique.

d) Notion de thermostat

Supposons que deux systèmes de capacités thermiques $C_{V,1}$ et $C_{V,2}$ échangent de l'énergie thermique. À quelle condition le premier système joue le rôle de thermostat, c'est-à-dire que sa variation de température est très inférieure à celle du second système ?

$\Delta U_1 = C_{V,1}\Delta T_1$ et $\Delta U_2 = C_{V,2}\Delta T_2$. Or les deux systèmes sont isolés donc $\Delta U = 0 = C_{V,1}\Delta T_1 + C_{V,2}\Delta T_2$ donc si on souhaite que $\left|\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right| \ll 1$, il faut que $\frac{C_{V_2}}{C_{V_1}} \ll 1$, c'est-à-dire que **la capacité thermique du thermostat doit être bien plus grande que celle du corps avec lequel il est mis en contact.**

*

Définition

On appelle **thermostat** un système thermodynamique dont la température ne varie pas quels que soient les transferts thermiques. Il est alors supposé de capacité thermique infinie.

Un autre thermostat est constitué d'un système diphasé, typiquement pour le cas de l'équilibre liquide-vapeur qui impose une température constante tant que les deux états sont présents.

II.3 Expression du premier principe entre deux états voisins

Ajoutons en complément qu'il est possible de réécrire le premier principe entre deux états très proches en utilisant la différentielle :

Premier principe infinitésimal

La variation d'énergie totale d'un système **fermé**, entre deux états très proches d'une transformation est

$$\boxed{\mathrm{d}E = \mathrm{d}U + \mathrm{d}E_c + \mathrm{d}E_p = \delta W_{nc} + \delta Q} \tag{2.11}$$

avec $\mathrm{d}U$ la variation infinitésimale d'énergie interne, $\mathrm{d}E_c$ la variation infinitésimale d'énergie cinétique et $\mathrm{d}E_p$ la variation d'énergie potentielle infinitésimale, δW_{nc} le travail de l'ensemble des forces extérieures non conservatives infinitésimal et δQ le transfert thermique infinitésimal. On le réécrit régulièrement $\mathrm{d}U = \delta W_{nc} + \delta Q$

III. La fonction enthalpie

III.1 Introduction de la fonction enthalpie

Dans le cas de transformations monobares, il peut être plus intéressant de considérer, pour effectuer un bilan d'énergie, une fonction d'état différente de l'énergie interne. En effet, on peut écrire dans ce cadre

$$W = -P_0 \Delta V + W_{\mathrm{u}} \tag{2.12}$$

où W_{u} est le travail de toutes les forces extérieures non conservatives autres que celles de pression appelé encore **travail utile** et comme la transformation est monobare et l'équilibre mécanique réalisé aux instants initiaux et finaux : $P_{\mathrm{ext}} = P_0 = P_i = P_f$. On a alors en appliquant le premier principe

$$\Delta U = -P_0 \Delta V + W_u + Q \tag{2.13}$$

soit

$$\Delta(U + P_0 V) = U_f + P_f V_f - (U_i + P_i V_i) = \Delta H = W_{\mathrm{u}} + Q \tag{2.14}$$

où l'on voit apparaître une fonction d'état appelée **enthalpie**

$$\boxed{H = U + PV} \tag{2.15}$$

P est la pression du système. Il s'agit d'une fonction homogène à une **énergie**, elle est **extensive**, comme U et le produit PV le sont, et **additive**.

Premier principe en évolution monobare

* Dans le cas d'une transformation **monobare d'un système fermé avec équilibre mécanique initial et final**, le premier principe se réécrit :

$$\Delta H = W_{\mathrm{u}} + Q \tag{2.16}$$

avec W_{u} le travail utile correspondant aux travail des forces extérieures non conservatives autres que celles de pression et Q le transfert thermique.

Cette écriture est *a fortiori* valable pour le cas des transformations isobares.

Exemples simples :

- Pour une transformation isobare sans autre travail que celui des forces de pression, on relie directement la variation d'enthalpie avec la chaleur échangée $\Delta H = Q$
- Une transformation isobare et adiabatique se fait à enthalpie constante $\Delta H = 0$

À retenir

- la plupart des transformations au laboratoire se font à **pression constante** : on fait donc intervenir préférentiellement la fonction **enthalpie H**, nous évitant de calculer le travail des forces de pression ;
- tandis que les transformations **isochores** font préférentiellement intervenir l'**énergie interne U**, car le travail des forces de pression est nul.

Voyons comment exprimer la variation d'enthalpie pour les systèmes modèles du chapitre précédent.

III.2 Enthalpie et capacité thermique à pression constante

a) Définition

De manière très similaire à ce qui avait été fait concernant l'énergie interne, on définit une **capacité thermique à pression constante**, notée C_p telle que $\boxed{C_\mathrm{p} = \dfrac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}}$ et où, lorsque C_p est indépendante de la température,

$$\boxed{\Delta H = C_\mathrm{p}(T_f - T_i)} \tag{2.17}$$

b) Cas du gaz parfait

* | Pour un gaz parfait, on a $H = U + PV = U + nRT$. Donc $H_m = U_m + nR$

Deuxième loi de Joule

Pour un gaz parfait, l'enthalpie molaire ne dépend que de la température.

L'expression de l'enthalpie permet d'écrire en dérivant par rapport à la température que $C_\mathrm{p} = C_\mathrm{v} + nR$, soit en divisant par la quantité de matière on aboutit à la **relation de Mayer** :

$$\boxed{C_{\mathrm{p,m}} = C_{\mathrm{v,m}} + R} \tag{2.18}$$

La capacité thermique à pression constante est donc plus élevée qu'à volume constant (c'est logique, la variation d'enthalpie va être plus importante que la variation d'énergie interne comme la variation d'enthalpie prend en compte le travail des forces de pression), et l'on introduit le rapport (appelé parfois coefficient adiabatique) :

*

$$\boxed{\gamma = \frac{C_{\mathrm{p,m}}}{C_{\mathrm{v,m}}} > 1} \tag{2.19}$$

ce qui permet d'écrire des relations usuelles :

$$\boxed{C_{\mathrm{v,m}} = \frac{R}{\gamma - 1}} \quad \text{et} \quad \boxed{C_{\mathrm{p,m}} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}} \tag{2.20}$$

Exemples :

- Gaz parfait monoatomique, $C_{\mathrm{v,m}} = \dfrac{3}{2}R$, soit $\boxed{\gamma_{\mathrm{mono}} = \dfrac{5}{3}}$;
- gaz parfait diatomique à température ambiante $C_{\mathrm{v,m}} = \dfrac{5}{2}R$ soit $\boxed{\gamma_{\mathrm{dia}} = \dfrac{7}{5}}$.

c) Cas de la phase condensée

Pour les liquides et solides, on a vu que l'énergie interne ne dépendait que de la température. Il n'en est plus de même pour l'enthalpie de manière rigoureuse, néanmoins on peut effectuer une approximation : comme $\Delta U = nC_{\mathrm{v,m}}\Delta T$, $\Delta H = nC_{\mathrm{v,m}}\Delta T + nV_\mathrm{m}\Delta P$, et comme le volume molaire est particulièrement faible, $C_{v,m}\Delta T \gg V_\mathrm{m}\Delta P$.

Capacité thermique d'une phase condensée

* | Pour une phase condensée, $\Delta H \simeq C\Delta T$ et les capacités thermiques à volume ou pression constantes sont sensiblement égales, on note alors simplement C indifféremment pour C_p et C_v.

Un petit odg utile : la variation d'enthalpie d'1 kg d'eau en élevant sa température de 1 K est équivalente à celle d'une augmentation de 40 bars de la pression !

III.3 Loi de Laplace

Dans le cadre d'une transformation **adiabatique et mécaniquement réversible d'un gaz parfait**, on admet la relation suivante lors de cette transformation :

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cste}} \tag{2.21}$$

* En particulier, lorsque l'on connaît la pression initiale P_i, la pression finale P_f et le volume initial, on peut en déduire le volume final :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \iff V_f^\gamma = V_i^\gamma \frac{P_i}{P_f} \iff V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{1/\gamma} \tag{2.22}$$

Il peut être utile d'exprimer cette loi à l'aide d'autres variables que (P, V).

Exercice

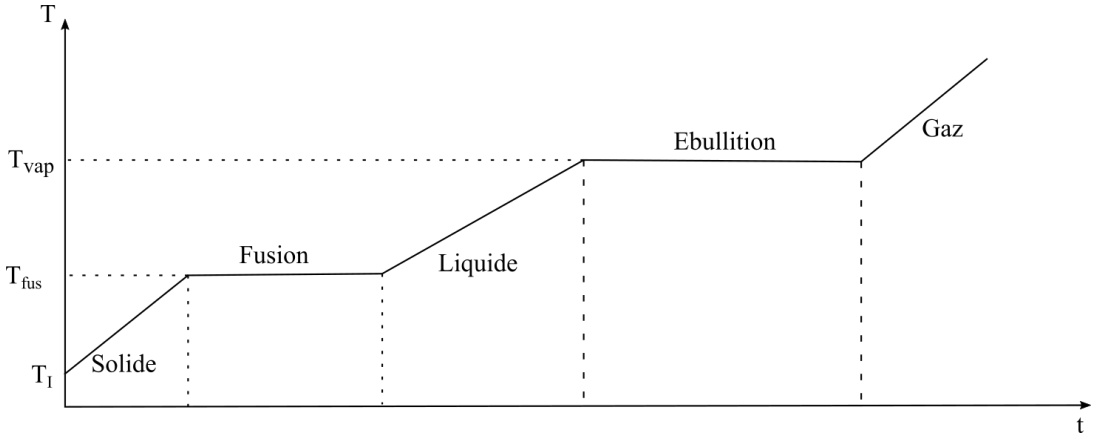
Exprimer la loi de Laplace en variable (P, T) à l'aide de la relation des gaz parfaits.

$$PV^\gamma = \text{cste} \iff P\left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = P^{1-\gamma}T^\gamma \underbrace{(nR)^\gamma}_{\text{cste}} = \text{cste} \iff P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cste} \tag{2.23}$$

IV. Bilan d'enthalpie pour des transitions de phase

IV.1 Étude expérimentale

On suppose que l'on dispose d'un échantillon de corps pur dans une enceinte isobare. Le corps est initialement solide, à une température inférieure à sa température de fusion. à $t = 0$ on lui apporte une puissance thermique P constante et on suit la température de l'ensemble au cours du temps :



On distingue plusieurs types d'évolutions :

- Sur les parties non horizontales, le système est monophasé : on apporte de l'énergie thermique, ce qui augmente la température de la phase.
- Sur les parties horizontales, le système est diphasé, et la température est fixée à la température de transition de phase. On apporte pourtant de l'énergie thermique au système, mais celle-ci ne se traduit pas par une hausse de température du milieu [1]. Par contre, le corps pur change graduellement d'état (l'énergie thermique reçue par le système durant cette phase est égale à l'énergie nécessaire au changement d'état de la matière (modification les liaisons intermoléculaires).

IV.2 Énergies et changements d'états

Étudions enfin le cas des changements d'états. L'utilisation de l'enthalpie dans un bilan d'énergie est la plus appropriée : en effet, un changement d'état s'opère à pression constante (donc isobare).

On peut donc écrire que $\Delta H = W_u + Q$ (souvent $\Delta H = Q$ s'il n'y a pas de travail utile) lors du changement d'état. On parle de changement d'état :

1. On pourrait dire de façon provocatrice « on chauffe, mais ça ne chauffe pas ! »... ce qui traduit au passage l'importance d'un vocabulaire très précis en thermodynamique, en tout cas plus précis que dans la vie courante.

- **endothermique** lorsqu'il y a consommation d'énergie ($\Delta H > 0$ car il faut briser des liaisons , ex : fusion, vaporisation, sublimation) ;
- **exothermique** lorsqu'il y a libération d'énergie ($\Delta H < 0$, ex : solidification, liquéfaction, condensation solide).

La variation d'enthalpie est alors mesurable si l'on connaît l'énergie thermique fournie au système, elle est alors tabulée et constitue une donnée d'un problème physique :

Définition

* On définit la grandeur appelée **enthalpie de changement d'état**, appelée encore **chaleur latente**, la variation d'enthalpie qui s'opère, à pression et température constante, lors de la traversée d'un palier de changement d'état 1 vers 2

$$\Delta H_{1\to 2} = H_2 - H_1 \tag{2.24}$$

Elle ne dépend que de la **température**.

De la même façon, une réaction chimique s'effectue souvent à pression constante, on est souvent amené à réaliser des bilans enthalpiques, en introduisant une enthalpie de réaction. Cela sera étudié en deuxième année.

L'habitude est de ne tabuler que les enthalpies positives, donc de prendre la phase 2 la moins ordonnée, on trouve alors couramment $\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{liq}} - H_{\text{sol}}$, ΔH_{vap}, ΔH_{sub} pour les chaleurs latente de fusion, vaporisation, et sublimation sachant que pour le changement d'état inverse, un signe moins apparaît, par exemple :

$$\Delta H_{\text{solidification}} = -\Delta H_{\text{fusion}} \tag{2.25}$$

On introduit le plus souvent les grandeurs massiques et molaires associées, intensives :

- grandeurs massiques : $\Delta_{\text{fus}}h(\text{eau}) = \ell_{\text{fus}} = 335\,\text{kJ·kg}^{-1}$ à 273 K , $\Delta_{\text{vap}}h(\text{eau}) = 2260\,\text{kJ·kg}^{-1}$ à 373 K.
- grandeur molaire : $\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{eau}) = \Delta_{\text{fus}}h(\text{eau}) \times M(\text{eau}) = 6{,}0\,\text{kJ·mol}^{-1}$

Exemple d'utilisation : $\Delta H = m_{\text{liq}}\Delta_{\text{vap}}h_{\text{eau}}$ est la variation d'enthalpie lorsqu'une masse m_{liq} de liquide est vaporisée.

IV.3 Bilans d'enthalpie

Grâce à toutes ces grandeurs on peut effectuer des bilans d'enthalpie, qui est une **fonction d'état**. Cela signifie que la variation ne dépend que des états de départ et d'arrivée, mais pas du chemin pour y parvenir : on peut donc **décomposer toute transformation en une succession d'étapes dont on sait calculer la variation d'enthalpie**. On peut écrire par exemple que $\Delta H_{1\to 3} = \Delta H_{1\to 2} + \Delta H_{2\to 3}$.

Exercice

Déterminer l'énergie thermique nécessaire à apporter à $m = 100\,\text{g}$ de glace à la température $T_1 = -20\,°\text{C}$ pour passer à l'état gazeux à $T_f = T_{\text{vap}} = 100\,°\text{C}$. On donne la capacité thermique massique de la glace $c_{\text{gl}} = 2{,}1\,\text{kJ·K}^{-1}\text{·kg}^{-1}$.

$$\begin{aligned}\Delta H = Q &= \Delta H_{\text{chauff,gl}} + \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{chauff,liq}} &(2.26)\\ &= mc_{\text{gl}}(T_{\text{fus}} - T_1) + m\Delta_{\text{fus}}h(\text{eau}) + mc_{\text{liq}}(T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}}) &(2.27)\\ &= 0{,}100 \times (2{,}1 \times (0-(-20)) + 335 + 4{,}2(100-0)) = 80\,\text{kJ} &(2.28)\end{aligned}$$

V. Représentation de diverses transformations dans un diagramme de Clapeyron

Un premier point essentiel est que l'on peut représenter dans un diagramme (P, V) une courbe de transformation à la condition que l'évolution soit mécaniquement réversible, de sorte à pouvoir définir la pression et le volume du système à chaque instant.

Exercice

Représenter l'allure sur un diagramme de Clapeyron une compression isochore, une détente isobare, une compression isotherme d'un gaz parfait.

Pour une transformation adiabatique mécaniquement réversible d'un gaz parfait, on connaît la relation $PV^\gamma = \text{cste}$. Ainsi on peut souligner la différence de pente avec une transformation isotherme : $P = \dfrac{\text{cste}}{V^\gamma}$, et $\gamma > 1$ conduit à une courbe de pente décroissante plus importante que l'isotherme. D'où l'allure ci-dessous.

Exercice

Calculer le travail apporté au système durant une compression adiabatique mécaniquement réversible de deux façons.

$$\Delta U = W + Q = W \Longleftrightarrow \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_i) = W \tag{2.29}$$

ou sinon calcul explicite du travail à partir de la loi de Laplace :

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \mathrm{d}V = -\int_{V_i}^{V_f} P \mathrm{d}V = -P_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{\mathrm{d}V}{V^\gamma} \tag{2.30}$$

$$= -P_i V_i^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{\gamma - 1}\right]_{V_i}^{V_f} = \frac{1}{\gamma - 1}\left(\frac{P_i V_i^\gamma}{V_f^{\gamma-1}} - P_i V_i\right) \tag{2.31}$$

Exercices

2.1 Révisions du cours sur les transformations modèles du gaz parfait

Dans l'idéal, à faire sans regarder le cours...

On considère un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) possédant initialement les paramètres suivants : $P_I = 1\,\text{bar}$, $T_I = 20\,°\text{C}$, $V_0 = 1L$ (soit une quantité de matière de $n = 4{,}1{\cdot}10^{-2}\,\text{mol}$). A partir de cet état (l'état initial est à chaque fois le même), on fait subit à ce gaz :

1. Un échauffement isochore jusqu'à la température $T_F = 100\,°\text{C}$
2. Une détente isobare à l'issue duquel sa température est $T_F = 100\,°\text{C}$.
3. Une compression adiabatique telle que $T_F = 100\,°\text{C}$
4. Une compression isotherme telle que $P_F = 2\,\text{bar}$

Dans chacun des cas précédents, représenter la transformation dans un diagramme (P, V), déterminer littéralement et numériquement les paramètres d'état à l'état final (P_F, T_F, V_F) quand ils ne sont pas donnés, ainsi que W et Q, le travail des forces pressantes et l'énergie thermique algébriquement reçus par le gaz au cours de cette transformation. Contrôler la cohérence des signes.

2.2 Transformations d'un gaz parfait

On fait passer une certaine quantité de gaz parfait d'un état d'équilibre A (P_A, T_A, V_A) à un autre état d'équilibre B ($P_B = 3P_A$, T_B, V_B) par deux chemins distincts. On suppose que toute les transformations sont mécaniquement réversibles.

- Chemin α : isochore AC puis isobare CB ;
- chemin β : isotherme AB.

1. Représenter les différentes transformations sur un diagramme de Clapeyron.
2. Déterminer T_B et V_B.
3. Calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz au cours des transformations α et β. Commenter les résultats obtenus.
4. Le cycle ABC (dans le sens A vers B vers C) est-il moteur ou récepteur ? Justifier.

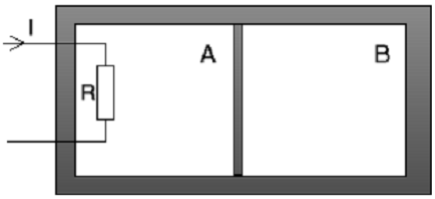
2.3 Diverses transformations

Un récipient contenant une quantité de matière $n = 1\,\text{mol}$ d'un gaz parfait monoatomique $\left(\gamma = \dfrac{5}{3}\right)$ est fermé par un piston mobile de masse quasi-nulle. À l'extérieur se trouve l'air atmosphérique à la pression $P_0 = 1{,}0\,\text{bar}$ et à la température $T_0 = 298\,\text{K}$. Les parois permettent les transferts thermiques.

1. Une personne pousse très lentement le piston jusqu'à ce que la pression du gaz soit le double de la pression initiale.
   (a) Comment peut-on qualifier cette transformation (de manière complète) ? Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron.
   (b) Quelle est la température finale du gaz ?
   (c) Calculer le travail reçu par le gaz en fonction de n et T_0.
   (d) En déduire le transfert thermique Q reçu par le gaz. Faire l'application numérique.
2. On reprend l'expérience depuis le même état initial, mais en supposant que brusquement, à partir de l'instant initial, le piston est soumis à une pression extérieure constante $2P_0$.
   (a) Comment peut-on qualifier cette transformation (de manière complète) ?
   (b) Calculer le nouveau travail et le transfert thermique de manière littérale.
   (c) En déduire l'état final (température et volume). Commenter par rapport à la transformation précédente.

2.4 Chauffage d'une enceinte

On étudie une enceinte de volume $2V_0$ séparée en deux par une cloison amovible. Elle contient du gaz parfait à la pression P_0 et la température T_0. On note $\gamma = \dfrac{C_\mathrm{p}}{C_\mathrm{v}}$. L'enceinte de gauche A est calorifugée, et celle de droite B est en contact avec un thermostat de température T_0. On chauffe l'enceinte A de manière relativement lente à l'aide d'une résistance jusqu'à la température T_1.



1. Déterminer les volumes finaux des deux enceintes ainsi que la pression finale.
2. Calculer la variation d'énergie interne de chacune des enceintes A et B ainsi que celle de l'ensemble A-B.
3. Quelle est la nature de la transformation dans l'enceinte B ? En déduire le travail échangé entre les enceintes A et B et le transfert thermique Q_1 échangé entre B et le thermostat.
4. Déterminer le transfert thermique Q_2 fourni par la résistance.
5. Qu'est-ce qui change pour la transformation au niveau de l'enceinte B si on considère qu'elle est également calorifugée (et non plus en contact avec un thermostat) ?

2.5 Utilisation d'un calorimètre

Valeur en eau du calorimètre

Dans un calorimètre en équilibre mécanique avec l'atmosphère, on introduit une masse $m_1 = 400\,\mathrm{g}$ d'eau de capacité calorifique inconnue mais constante. Lorsque celle-ci est en équilibre thermique avec le calorimètre et ses accessoires, on relève une température $T_1 = 20\,°\mathrm{C}$. On ajoute alors une masse $m_2 = 600\,\mathrm{g}$ d'eau bouillante.

1. Après le mélange, quelle température finale prévoit-on en négligeant la capacité thermique du calorimètre ?
2. En réalité, on mesure une température plus faible $T_f' = 63\,°\mathrm{C}$. Quelle en est l'origine ?
3. À partir de cette mesure, en déduire la "masse en eau" du calorimètre, notée m_calo, définie comme $C_\mathrm{calo} = m_\mathrm{calo} c_\mathrm{eau}$. On introduit ce concept pour remplacer "fictivement" le calorimètre par une masse d'eau supplémentaire qui devrait être chauffée ou refroidie en même temps que le reste du système.
4. Une fois l'ensemble revenu à T_1, on fournit via une résistance chauffante une quantité de chaleur $Q = 93{,}3\,\mathrm{kJ}$ pour amener l'ensemble à la température $T_2 = 40\,°\mathrm{C}$. En déduire la capacité thermique massique de l'eau, puis la capacité thermique du calorimètre.

Mesure d'une enthalpie de changement d'état

On amène notre mélange précédent à ébullition et l'on souhaite déterminer la chaleur latente de vaporisation. On utilise pour cela la résistance chauffante ($R = 10\,\Omega$, $I = 10\,\mathrm{A}$) pendant $\Delta t = 10\,\mathrm{min}$ et l'on mesure la variation de la masse d'eau (amenée préalablement à une température de 100 °C) contenue dans le calorimètre $\Delta m = 100\,g$

1. Effectuer un bilan d'énergie pour le système.
2. En déduire l'expression littérale de la chaleur latente, effectuer une application numérique.

2.6 Changement d'état vs énergie potentielle de pesanteur

On veut faire passer une masse de $m = 1kg$ d'eau glacée (pure), à $T_0 = -5°\mathrm{C}$, sous une forme d'eau vapeur à $T_1 = 100°\mathrm{C}$, à pression constante $p = 1$ bar. On donne à cette pression : $L_{fus}(eau) = 330$ kJ.kg^{-1} et $L_{vap}(eau) = 2300$ kJ.kg^{-1}, ainsi que $c_{glace} = 2,11$ kJ.kg^{-1}.K^{-1} et $c_{eau\,liquide} = 4,18$ kJ.kg^{-1}.K^{-1}.

1. Tracer l'allure du diagramme thermique $T = f(t)$ et calculer le transfert thermique à fournir pour réaliser chaque étape de cette transformation. Quelle est l'étape qui nécessite le transfert thermique le plus important ?
2. On dispose d'une plaque électrique de puissance thermique constante 1 kW. Quelle est la durée de cette transformation ?
3. De quelle hauteur faudrait-il élever une masse de 1 kg par rapport au sol pour que la variation de son énergie potentielle de pesanteur soit égale à l'énergie calculée à la question précédente ? Commenter. On prendra $g = 9,8$ m.s^{-2}.

2.7 Fusion de glace ⋆

On mélange $m_1 = 1{,}0\,\text{kg}$ d'eau liquide à $T_1 = 20\,°\text{C}$ avec un bloc de glace sortant d'un freezer de masse $m_2 = 100\,\text{g}$ à la température $T_2 = -7\,°\text{C}$. On rappelle la chaleur latente de fusion de la glace sous pression atmosphérique $\ell_{\text{fus}} = 334\,\text{kJ·kg}^{-1}$, la capacité thermique de l'eau liquide $c_{\text{liq}} = 4{,}18\,\text{J·K}^{-1}\text{·kg}^{-1}$, et celle de l'eau solide $c_{\text{liq}} = 2{,}07\,\text{J·K}^{-1}\text{·kg}^{-1}$.

1. Décrire l'état final (fraction massique si mélange, et température finale). On introduira des hypothèses pertinentes.
2. Recommencer avec $m_{\text{gl}} = 500\,\text{g}$.

2.8 Installation frigorifique à gaz parfait

Le gaz utilisé est de l'hélium, considéré comme un gaz parfait dont le rapport des capacités thermiques molaires $\gamma = \dfrac{C_{\text{p,m}}}{C_{\text{v,m}}}$ sera pris égal à 1,70. On rappelle $R = 8{,}314\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

Le gaz décrit le cycle suivant :

- $1 \to 2$: compression adiabatique mécaniquement réversible dans le compresseur de $p_1 = 1\,\text{bar}$ et $\theta_1 = -40\,°\text{C}$ à p_2 et $\theta_2 = 60\,°\text{C}$;
- $2 \to 3$: refroidissement isobare jusque θ_3 ;
- $3 \to 4$: détente adiabatique mécaniquement réversible jusque P_4 et $\theta_4 = -60\,°\text{C}$;
- $4 \to 1$: échauffement isobare.

1. Tracer l'allure du cycle décrit dans un diagramme de Clapeyron.
2. Calculer p_2 et θ_3.
3. Pour une mole de gaz décrivant le cycle, calculer :
   (a) le transfert thermique reçu (sur quelle étape ?) ;
   (b) le transfert thermique fourni (sur quelle étape ?) ;
   (c) le travail reçu au cours du cycle ;
4. Comparer le travail reçu et le transfert thermique fourni par le système.