

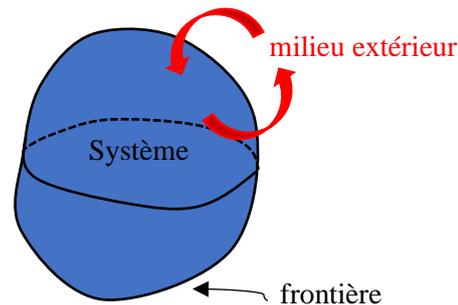
Chap II : Premier principe de la thermodynamique

Introduction : Le premier principe de la thermodynamique est un principe énergétique. Il fut élaboré au milieu du XIX^{ème} s. On l'attribue à plusieurs scientifiques dont Joule, Mayer, Clausius ou Thomson...

I : Premier principe

1) Bilan d'une grandeur extensive

Considérons un système fermé. Par définition, un tel système ne peut échanger que de l'énergie avec le milieu extérieur.



Soit X une grandeur extensive du système. Entre t et $t + dt$ la variation élémentaire de X est :

$$dX = \delta X^e + \delta X^c$$

Avec :

- $dX = X(t + dt) - X(t)$: variation élémentaire de la grandeur X
- δX^e : quantité élémentaire de X échangée (algébriquement) à la frontière du système entre t et $t + dt$.
- δX^c : quantité élémentaire de X créée (algébriquement) dans le système entre t et $t + dt$.

Entre les instants t_1 et t_2 la variation de X est :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} dX = X(t_2) - X(t_1) = X_2 - X_1$$

On note :

- X^e : la quantité totale de X échangée (algébriquement) à la frontière du système entre t_1 et t_2 :

$$X^e_{1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} \delta X^e$$

- X^c : la quantité totale de X créée (algébriquement) dans le système entre t_1 et t_2 :

$$X^c_{1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} \delta X^c$$

La variation de la grandeur extensive X entre t_1 et t_2 peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = X^e_{1 \rightarrow 2} + X^c_{1 \rightarrow 2}$$

2) Grandeur conservative

Une grandeur extensive est conservative si cette grandeur ne peut pas être créée (algébriquement). Ceci implique que :

- Entre t et $t + dt$: $\delta X^c = 0$ donc $dX = \delta X^e$
- Entre deux instants t_1 et t_2 : $X^c_{1 \rightarrow 2} = 0$ donc $\Delta X_{1 \rightarrow 2} = X^e_{1 \rightarrow 2}$

Rq. : pour un système isolé, ceci implique que $dX = 0$ (ou $\Delta X_{1 \rightarrow 2} = 0$) donc $X = \text{cte}$.

3) Premier principe

Le premier principe de la thermodynamique postule que, pour tout système fermé, on peut définir une fonction énergie totale (notée E_{tot}) conservative.

L'énergie totale d'un système fermé est **la somme de toutes les énergies du système**, sous toutes les formes possibles :

$$E_{tot} = E_{m,M} + U + E_{nucl} + \text{autres} \dots$$

Avec :

- $E_{m,M}$: énergie mécanique macroscopique (c.à.d. définie à l'échelle de l'observateur, cf cours de mécanique). Par définition $E_{m,M} = E_{C,M} + E_{P,Mtot}$: somme de l'énergie cinétique macroscopique et de l'énergie potentielle macroscopique totale.
- U : énergie interne du système (cf Chap.I).
- E_{nucl} : énergie nucléaire.
- autres... : toutes autres formes d'énergie.

Dans ce cas, le premier principe de la thermodynamique postule que :

- Entre t et $t + dt$: $dE_{tot} = \delta E_{tot}^e$
- Entre deux instants t_1 et t_2 : $\Delta E_{tot_{1 \rightarrow 2}} = E_{tot}^e_{1 \rightarrow 2}$

Rq. : pour un système isolé : $dE_{tot} = 0$ donc le premier principe de la thermodynamique postule que l'énergie totale d'un système isolé est constante : $E_{tot} = \text{cte}$. Si on considère que « l'Univers » est un système isolé... alors l'énergie totale de l'Univers est constante.

4) Forme explicite du premier principe

Dans le cadre des programmes, nous serons amenés à considérer les variations d'énergie mécanique macroscopique et d'énergie interne de systèmes fermés ou isolés. Ceci suppose que les autres grandeurs énergétiques restent constantes. Dans ces conditions, le premier principe de la thermodynamique s'exprime donc sous la forme :

- Entre t et $t + dt$: $dE_{tot} = dE_{m,M} + dU = \delta E_{tot}^e$
- Entre deux instants t_1 et t_2 : $\Delta E_{tot_{1 \rightarrow 2}} = \Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}} + \Delta U_{1 \rightarrow 2} = E_{tot}^e_{1 \rightarrow 2}$

Que peut-on dire de l'énergie totale échangée (algébriquement) δE_{tot}^e par le système ?

On distingue les échanges d'énergies macroscopiques (qui s'effectuent à notre échelle) des échanges microscopiques :

- A l'échelle macroscopique, l'énergie totale échangée correspond au travail des forces extérieures non conservatives, notée δw^{nc} . En effet, par définition, une force conservative dérive d'une fonction énergie potentielle donc $\delta w^c = -dE_p$. Ceci implique que le travail des forces conservatives est pris en compte dans la variation d'énergie mécanique macroscopique du système $dE_{m,M}$.
- A l'échelle microscopique, l'énergie totale échangée s'identifie à ce que l'on appelle le transfert thermique δQ à la frontière du système.

Ceci nous conduit à la :

Forme explicite du premier principe de la thermodynamique :

$$\text{Entre } t \text{ et } t + dt : dE_{tot} = dE_{m,M} + dU = \delta w^{nc} + \delta Q$$

$$\text{Entre deux instants } t_1 \text{ et } t_2 : \Delta E_{tot_{1 \rightarrow 2}} = \Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}} + \Delta U_{1 \rightarrow 2} = w^{nc}_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

Illustration :

On lance un glaçon avec une vitesse initiale $\vec{v}_0 = v_0 \cdot \vec{u}_x$ sur un plan horizontal :



On constate qu'au bout d'un certain temps le glaçon s'immobilise. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au système $S = \{\text{glaçon} + \text{support}\}$ entre l'instant initial t_1 (ou on lance le glaçon) et l'instant final t_2 (ou le glaçon est à l'arrêt). Dans cette étude, nous négligerons les interactions entre le système et l'atmosphère.

$$\Delta E_{tot_{1 \rightarrow 2}}(S) = \Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(S) + \Delta U_{1 \rightarrow 2}(S) = w^{nc}_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

Par définition, le système $S = \{\text{glaçon} + \text{support}\}$ est isolé donc :

$$\Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(S) + \Delta U_{1 \rightarrow 2}(S) = 0$$

Le support est au repos dans le référentiel d'étude donc :

$$\Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(S) = \Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon})$$

Avec $\Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon}) = \Delta E_{C,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon}) + \Delta E_{P,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon})$. Le glaçon est en mouvement sur un plan horizontal donc $\Delta E_{P,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon}) = 0$. sa variation d'énergie potentielle de pesanteur est nulle.

On en déduit que :

$$\Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon}) = \Delta E_{C,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon}) = -\frac{1}{2} m \cdot v_0^2 < 0$$

Exprimons la variation d'énergie interne du système :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2}(S) = \Delta U_{1 \rightarrow 2}(\text{glaçon}) + \Delta U_{1 \rightarrow 2}(\text{support})$$

On établit ainsi que :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2}(\text{glaçon}) + \Delta U_{1 \rightarrow 2}(\text{support}) - \frac{1}{2} m \cdot v_0^2 = 0$$

Soit :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2}(\text{glaçon}) + \Delta U_{1 \rightarrow 2}(\text{support}) = \frac{1}{2} m \cdot v_0^2 > 0$$

Conclusion : la variation d'énergie mécanique macroscopique du glaçon est négative $\Delta E_{m,M_{1 \rightarrow 2}}(\text{glaçon}) < 0$. Cette variation est compensée par les variations d'énergies internes du glaçon et du support (la température du support augmente sensiblement, le glaçon fond légèrement au niveau de la surface de contact...). Grâce au premier principe, nous pouvons déterminer quantitativement la nature des échanges énergétiques entre le glaçon et son support...

II : Echanges énergétiques avec le milieu extérieur

1) Travail des forces non conservatives

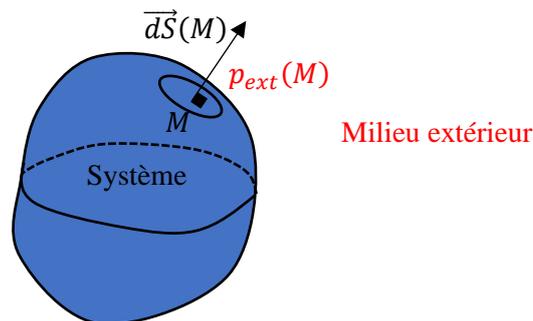
On note δw^{nc} le travail élémentaire des forces extérieures non conservatives. Ces forces macroscopiques peuvent être de différentes natures (forces de frottement, forces de pression, action d'une turbine ou d'un compresseur...). Dans la suite, nous distinguerons le travail des forces de pression des autres travaux de forces non conservatives :

$$\delta w^{nc} = \delta w_p + \delta w^{nc}_{autres}$$

Déterminons le travail des forces de pression.

2) Travail élémentaire des forces de pression

Considérons un système fermé. Soit M un point quelconque situé à la surface S du système, au voisinage duquel on définit une surface $dS(M)$. La pression exercée par le milieu extérieur au voisinage du point M est notée $p_{ext}(M)$:



La force de pression (également appelée force pressante) élémentaire exercée par $p_{ext}(M)$ sur $dS(M)$ est donnée par :

$$\vec{dF}_p(M) = -p_{ext}(M) \cdot \vec{dS}(M)$$

Avec $\vec{dS}(M)$ vecteur surface élémentaire orienté normal à $dS(M)$ vers le milieu extérieur (cf schéma).

Si la surface du système est déformable, le travail élémentaire de la force de pression est :

$$\delta w_p = \overrightarrow{dF}_p(M) \cdot \overrightarrow{d\vec{l}}$$

en notant $\overrightarrow{d\vec{l}}$ le déplacement élémentaire du point M .

En explicitant :

$$\delta w_p = -p_{ext}(M) \cdot \overrightarrow{dS}(M) \cdot \overrightarrow{d\vec{l}}$$

Soit $dV(M)$ la variation (algébrique) de volume élémentaire au voisinage du point M :

$$dV(M) = \overrightarrow{dS}(M) \cdot \overrightarrow{d\vec{l}}$$

On établit l'expression du travail élémentaire des forces de pression :

$$\delta w_p = -p_{ext}(M) \cdot dV(M)$$

Commentaires : si localement...

- Le système se dilate : $dV(M) > 0$, alors $\delta w_p < 0$: le milieu extérieur est résistant.
- Le système se comprime : $dV(M) < 0$, alors $\delta w_p > 0$: le milieu extérieur est moteur.
- Le volume du système est constant : $dV(M) = 0$. Le travail élémentaire des forces de pression est nul : $\delta w_p = 0$.

Rq. : pour une évolution quelconque, à priori la pression à la frontière du système dépend du temps. On vérifie que la force associée est non-conservatives.

3) Exemples

-a- Evolution isochore

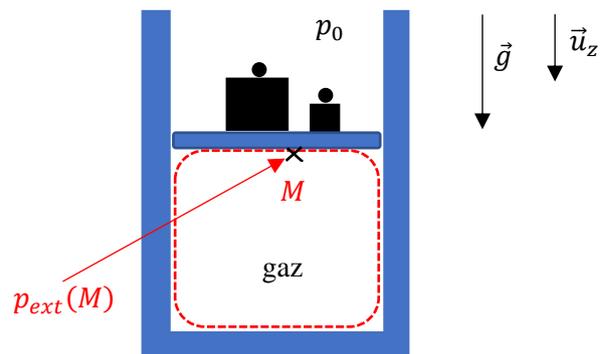
On dit qu'un système subit **une évolution isochore** si son volume est constant : $V = V_0 = \text{cte}$. On constate que pour une évolution isochore le travail élémentaire des forces de pression est nul :

$$\delta w_p = 0$$

-b- Evolution monobare

On dit qu'un système subit **une évolution monobare** si la pression à la frontière du système est constante au cours de l'évolution.

Exemple : on place une masse m sur un piston (de masse négligeable) de surface S . A un instant t pris comme origine des temps, on libère le piston. On considère le système composé par les n moles de gaz présentes dans le cylindre. On note $p_{ext}(M)$ la pression à la frontière du système et p_0 la pression atmosphérique. Que peut-on dire de $p_{ext}(M)$?



La force résultante exercée par le milieu extérieur sur le piston est donnée par :

$$\vec{F}_{rés} = m \cdot g \cdot \vec{u}_z + p_0 \cdot S \cdot \vec{u}_z = p_{ext}(M) \cdot S \cdot \vec{u}_z$$

Soit :

$$p_{ext}(M) = p_0 + \frac{m \cdot g}{S}$$

On constate que la pression $p_{ext}(M)$ à la frontière du système est constante donc l'évolution est monobare.

Rq. : quand le piston se stabilise dans sa position d'équilibre la somme des forces qui s'exercent sur le piston est nulle. On en déduit qu'à l'équilibre, la pression dans le gaz est égale à la pression $p_{ext}(M)$. Si on note p_1 la pression dans le gaz à l'équilibre :

$$p_1 = p_{ext}(M) = p_0 + \frac{m \cdot g}{S}$$

Pour une évolution monobare :

$$\delta w_p = -p_{ext}(M) \cdot dV(M) = -p_1 \cdot dV(M)$$

Déterminons le travail des forces de pression pour une évolution monobare. Pour cela, considérons un gaz évoluant de manière monobare de l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_1, V_1, T_1)$:

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \delta w_p = - \int_0^1 p_1 \cdot dV(M)$$

Sachant que $p_1 = \text{cte}$:

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = -p_1 \cdot \int_0^1 dV(M) = -p_1 \cdot (V_1 - V_0)$$

-c- Evolution isobare

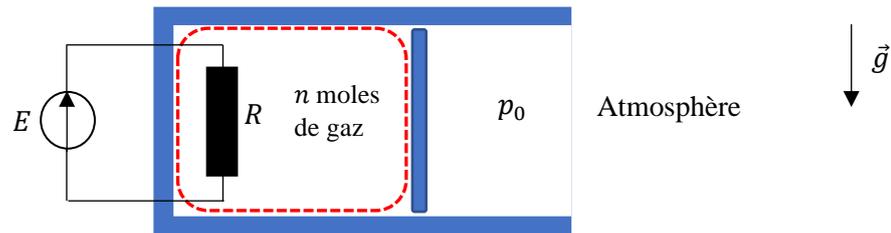
On dit qu'un système subit une évolution **isobare** si à tout moment la pression à l'intérieur du système (notée $p_{int}(t)$ ou $p(t)$) est égale à la pression à la frontière du système (notée $p_{ext}(M)$) qui est constante :

$$p_{int}(t) = p_{ext}(M) = \text{cte}$$

Ce type d'évolution suppose qu'à tout moment, le système est à l'équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur. Ceci est possible si l'évolution du système est « lente ». Cette notion de lenteur est subjective... Une évolution est « lente » si le temps d'homogénéisation du système est petit devant le temps caractéristique de l'évolution (noté τ).

Ordre de grandeur : A 3000 tours/min, le temps caractéristique du mouvement d'un piston est de l'ordre de 10^{-2} s (soit $\tau \sim 10^{-2}$ s). Sachant que les particules de gaz ont une vitesse quadratique moyenne de l'ordre du km.s⁻¹ à température ambiante, le temps d'homogénéisation du gaz dans le cylindre de combustion est de l'ordre de 10^{-4} s. On peut donc faire l'hypothèse que dans le cylindre, à tout moment le gaz est à l'équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur. D'un point de vue thermodynamique, cette évolution est « lente ».

Exemple : On place n moles de gaz dans un cylindre dans lequel on place une résistance chauffante R . L'une des parois du récipient est mobile. Elle est en contact avec l'atmosphère qui exerce une pression p_0 .



Le temps caractéristique du chauffage est de l'ordre de 10 min. Sachant que le temps d'homogénéisation est de l'ordre de 10^{-4} s, on peut considérer que l'évolution du gaz est « lente ». Ceci implique qu'à tout moment, la pression dans le gaz (notée $p_{int}(t)$) est égale à la pression extérieure (pression atmosphérique p_0) :

$$p_{int}(t) = p_0 = \text{cte}$$

Cette évolution est isobare. Le travail élémentaire des forces de pression est :

$$\delta w_p = -p_{ext}(M) \cdot dV(M) = -p_0 \cdot dV(M)$$

Supposons que les n moles de gaz évoluent l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_0, V_1, T_1)$. Le travail des forces de pression est :

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \delta w_p = -p_0 \cdot \int_0^1 dV(M) = -p_0 \cdot (V_1 - V_0)$$

-d- Evolution isotherme d'un gaz parfait

On dit qu'un système subit une évolution **isotherme** si à tout moment, la température dans le système (notée $T_{int}(t)$ ou $T(t)$) est égale à la température à sa frontière (notée T_{front}) qui est constante :

$$T(t) = T_{front} = \text{cte}$$

Ceci suppose que le système soit en contact thermique avec un thermostat et que son évolution soit « lente ». Un thermostat est un système de capacité thermique « infinie » (exemple : l'atmosphère, un lac, l'océan...). On peut donc faire l'hypothèse que sa température est constante.

Rq. : Si le système est en contact thermique avec un thermostat mais que son évolution n'est pas lente (il subit un choc thermique), on dit que son évolution est monotherme. Dans ces conditions, la température à la frontière du système est constante mais elle n'est pas égale à la température dans le système à chaque instant.

Déterminons le travail des forces de pression sur n moles de gaz parfait subissant une évolution isotherme à la température T_0 de l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_1, V_1, T_0)$:

$$\delta w_p = -p_{ext}(M) \cdot dV(M)$$

Comme l'évolution du gaz est « lente », on peut faire l'hypothèse qu'à tout moment il est à l'équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur donc :

$$p_{ext}(M) = p_{int}(t)$$

Sachant que l'on assimile le gaz à un gaz parfait, la pression dans le gaz est donnée par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p_{int}(t) = p(t) = \frac{n \cdot R \cdot T_0}{V(t)}$$

avec $T(t) = T_0 = \text{cte}$ pour l'évolution isotherme.

En explicitant, on établit que :

$$\delta w_p = -p(t) \cdot dV(t) = -n \cdot R \cdot T_0 \cdot \left(\frac{dV(t)}{V(t)} \right)$$

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \delta w_p = -n \cdot R \cdot T_0 \cdot \int_0^1 \frac{dV(t)}{V(t)} = -n \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$$

Soit :

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = n \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln \left(\frac{V_0}{V_1} \right)$$

-e- Evolution polytrophe d'ordre k

Un gaz subit une évolution **polytrophe** (ou polytropique) d'ordre k si à tout moment $p(t) \cdot V^k(t) = \text{cte}$. Ceci suppose que l'évolution du gaz est « lente » et qu'il est donc à tout moment en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur.

Déterminons le travail des forces de pression exercé sur n moles de gaz subissant une évolution polytrophe d'ordre k de l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_1, V_1, T_1)$:

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \delta w_p$$

avec

$$\delta w_p = -p_{ext}(M) \cdot dV(M)$$

Posons $p(t) \cdot V^k(t) = A = \text{cte}$. Comme l'évolution du gaz est « lente » :

$$p_{ext}(M) = p_{int}(t) = \frac{A}{V^k(t)}$$

Soit :

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = -A \cdot \int_0^1 \frac{dV(t)}{V^k(t)} = -A \cdot \left[\frac{V^{-k+1}}{1-k} \right]_0^1 = \frac{A}{k-1} \left(\frac{1}{V_1^{k-1}} - \frac{1}{V_0^{k-1}} \right)$$

Sachant que $p(t) \cdot V^k(t) = A = \text{cte}$. Explicitons cette constante à l'instant initial et final :

$$A = p_0 \cdot V_0^k = p_1 \cdot V_1^k$$

En explicitant :

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \frac{1}{k-1} \left(\frac{A}{V_1^{k-1}} - \frac{A}{V_0^{k-1}} \right) = \frac{1}{k-1} \left(\frac{p_1 \cdot V_1^k}{V_1^{k-1}} - \frac{p_0 \cdot V_0^k}{V_0^{k-1}} \right)$$

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \frac{1}{k-1} (p_1 \cdot V_1 - p_0 \cdot V_0)$$

Si le gaz est un gaz parfait, en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, on établit que :

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \frac{n \cdot R}{k-1} (T_1 - T_0)$$

4) Transfert thermique

Rappelons la forme explicite du premier principe appliqué à un système fermé entre deux instants t_1 et t_2 (sans les indices pour simplifier) :

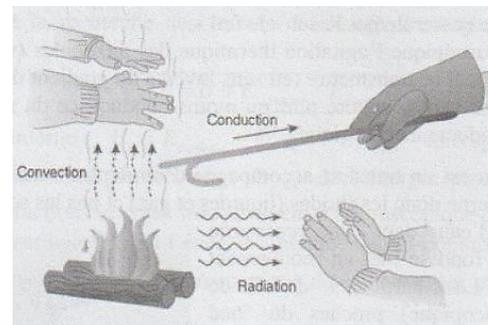
$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{m,M} + \Delta U = w^{nc} + Q$$

avec $w^{nc} = w_p + w^{nc}_{autres}$.

Contrairement au travail des forces extérieures non conservatives défini à l'échelle macroscopique (c.à.d. à w^{nc}) le transfert thermique Q est « difficilement » accessible à l'observateur puisqu'il résulte de phénomènes microscopiques (transfert d'énergie à l'échelle atomique ou moléculaire).

On distingue trois types de transferts thermiques :

- **Conduction** thermique : transfert d'énergie sans déplacement de matière.
- **Convection** : transfert d'énergie associé à un déplacement de matière, dans les fluides.
- **Rayonnement** : transfert d'énergie assuré par des ondes électromagnétiques (exemple : la lumière ou rayonnement infra-rouge).



Dans la pratique, les transferts thermiques peuvent être déterminés par l'application du premier principe de la thermodynamique. En effet, si nous savons déterminer la variation d'énergie mécanique macroscopique du système $\Delta E_{m,M}$ (cf cours de mécanique), sa variation d'énergie interne ΔU (cf Chap. I de thermodynamique) ainsi que le travail des forces extérieures non-conservatives w^{nc} (cf II.3 ci-dessus) nous saurons déterminer le transfert thermique Q échangé à la frontière du système.

Si les transferts thermiques sont nuls, on dit l'évolution est **adiabatique** : $Q = 0$

Pour qu'une évolution soit adiabatique, il faut que la surface de séparation entre le système et le milieu extérieur soit calorifugée (ou athermane). Pour cela, on utilise des matériaux isolants thermiquement comme la laine de roche, la laine de verre ou la laine de mouton... Une surface qui autorise les échanges thermiques qui est diathermane.

Rq. : Parfois, quand une évolution est rapide, il est possible de négliger les échanges thermiques avec le milieu extérieur (les transferts thermiques sont des phénomènes cinétiques...) ce qui revient à faire l'hypothèse que l'évolution est adiabatique.

5) Evolution isotherme et évolution adiabatique

Une évolution est isotherme si son évolution est « lente » et que le système est en contact thermique avec un thermostat. Une évolution est adiabatique si le système n'effectue pas d'échanges thermiques avec le milieu extérieur ($Q = 0$).

Une évolution isotherme est-elle adiabatique ?

Considérons n moles de gaz parfait subissant une évolution isotherme à la température T_0 de l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_1, V_1, T_0)$. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au système entre E_0 et E_1 :

$$\Delta E_{tot0 \rightarrow 1} = \Delta E_{m,M0 \rightarrow 1} + \Delta U_{0 \rightarrow 1} = w^{nc}_{0 \rightarrow 1} + Q_{0 \rightarrow 1}$$

Supposons que le gaz soit au repos macroscopique dans le référentiel d'étude dans l'état initial et dans l'état final : $\Delta E_{m,M0 \rightarrow 1} = 0$.

Nous savons que la variation d'énergie interne de n moles de gaz parfait est donnée par :

$$\Delta U_{GP0 \rightarrow 1} = n \cdot C_{Vmol} \cdot \Delta T_{0 \rightarrow 1} = n \cdot C_{Vmol} \cdot (T_1 - T_0)$$

Compte tenu du fait que l'évolution de E_0 à E_1 est isotherme : $T_1 = T_0$. On en déduit que la variation d'énergie interne d'un gaz parfait est nulle pour une évolution isotherme : $\Delta U_{GP0 \rightarrow 1} = 0$.

Si le système est soumis uniquement au travail des forces de pression au cours de son évolution (cf II.3-d) alors :

$$w^{nc}_{0 \rightarrow 1} = w_{p,0 \rightarrow 1} = n \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right)$$

On établit donc que :

$$n \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right) + Q_{0 \rightarrow 1} = 0$$

Soit :

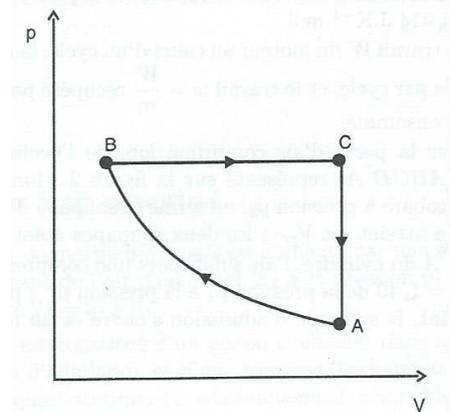
$$Q_{0 \rightarrow 1} = -n \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right) \neq 0$$

On constate qu'une **évolution isotherme n'est pas adiabatique**. Cette confusion est fréquente !...

6) Exercice : étude d'un cycle

Une mole d'un gaz parfait monoatomique (G.P.M.) contenue dans un cylindre décrit de manière « lente » le cycle $ABCA$ décrit par le diagramme de Watt (également connu sous le nom de diagramme de Clapeyron) de la figure ci-contre. L'évolution AB est isotherme à la température $T_A = 301 \text{ K}$; au point A , on donne $p_A = 1,0 \text{ bar}$. L'évolution BC est isobare à la pression $p_B = 5,0 \text{ bars}$; l'évolution CA est isochore.

- 1) Calculer les volumes V_A, V_B, V_C et la température T_C .
- 2) Calculer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz au cours de chacune des évolutions AB, BC et CA . Calculer leur somme et commenter.



Corrigé :

1) Dans l'état A : $E_A(p_A, V_A, T_A)$. Connaissant $p_A = 1,0 \text{ bar}$ et $T_A = 301 \text{ K}$ le volume V_A est donné par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$V_A = \frac{R \cdot T_A}{p_A} = \frac{8,3 \cdot 301}{1,0 \cdot 10^5} = 0,025 \text{ m}^3 = 25 \text{ L}$$

Sachant que de A à B l'évolution est isotherme :

$$p_B \cdot V_B = p_A \cdot V_A$$

Soit :

$$V_B = \frac{p_A \cdot V_A}{p_B} = 5,0 \text{ L}$$

Dans l'état C : $E_C(p_C, V_C, T_C)$ avec $p_C = p_B = 5,0 \text{ bars}$ et $V_C = V_A = 25 \text{ L}$ on établit que :

$$T_C = \frac{p_C \cdot V_C}{R} = 1,5 \cdot 10^3 \text{ K}$$

2) De $A \rightarrow B$: l'évolution est isotherme donc :

$$\omega_{p,A \rightarrow B} = \int_A^B \delta w_p$$

$$\text{avec } \delta w_p = -p_{ext} \cdot dV = -p_{int} \cdot dV = -\frac{R \cdot T_A}{V} dV$$

En explicitant :

$$\omega_{p,A \rightarrow B} = -R \cdot T_A \int_A^B \frac{dV}{V} = -R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\omega_{p,A \rightarrow B} = R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

A.N. : $\omega_{p,A \rightarrow B} = 4,0 \text{ kJ}$

Afin de déterminer le transfert thermique $Q_{A \rightarrow B}$ appliquons le premier principe de la thermodynamique à la mole de gaz parfait monoatomique de $A \rightarrow B$:

$$\Delta E_{tot A \rightarrow B} = \Delta E_{m, M_{A \rightarrow B}} + \Delta U_{A \rightarrow B} = \omega_{p,A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$$

Le gaz est au repos dans l'état initial et dans l'état final. En négligeant sa variation d'énergie mécanique macroscopique on établit que :

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = \omega_{p,A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$$

Sachant que la variation d'énergie interne d'une mole de GPM est donnée par :

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = \frac{3 \cdot R}{2} (T_B - T_A)$$

Sachant que $T_A = T_B$:

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$$

Donc :

$$Q_{A \rightarrow B} = -\omega_{p,A \rightarrow B} = -4,0 \text{ kJ}$$

De $B \rightarrow C$: l'évolution est isobare donc

$$\omega_{p,B \rightarrow C} = \int_B^C \delta w_p$$

$$\text{avec } \delta w_p = -p_{ext} \cdot dV = -p_{int} \cdot dV = -p_B \cdot dV$$

En explicitant :

$$\omega_{p,B \rightarrow C} = -p_B \cdot \int_B^C dV = -p_B \cdot (V_C - V_B)$$

$$\omega_{p,B \rightarrow C} = p_B \cdot (V_B - V_C)$$

A.N. : $\omega_{p,B \rightarrow C} = -10 \text{ kJ}$

La variation d'énergie interne est donnée par :

$$\Delta U_{B \rightarrow C} = \frac{3 \cdot R}{2} (T_C - T_B)$$

A.N. : $\Delta U_{B \rightarrow C} = 15 \text{ kJ}$

Afin de déterminer le transfert thermique $Q_{B \rightarrow C}$ appliquons le premier principe de la thermodynamique à la mole de gaz parfait monoatomique de $B \rightarrow C$ (en négligeant la variation d'énergie mécanique macroscopique du gaz) :

$$\Delta U_{B \rightarrow C} = \omega_{p,B \rightarrow C} + Q_{B \rightarrow C}$$

On établit que :

$$Q_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} - \omega_{p,B \rightarrow C}$$

En explicitant :

$$Q_{B \rightarrow C} = \frac{3 \cdot R}{2} (T_C - T_B) - p_B \cdot (V_B - V_C)$$

A.N. : $Q_{B \rightarrow C} = 25 \text{ kJ}$

Rq. : on peut déterminer rapidement $Q_{B \rightarrow C}$ **pour une évolution isobare** en explicitant la variation d'enthalpie du système (cf III.4) : $Q_{B \rightarrow C} = \Delta H_{B \rightarrow C} = C_{p,mol} \cdot (T_C - T_B) = \frac{5 \cdot R}{2} (T_C - T_B) = 25 \text{ kJ}$.

De C → A : l'évolution est isochore donc :

$$\omega_{p,C \rightarrow A} = \int_C^A \delta w_p = 0$$

avec $\delta w_p = -p_{ext} \cdot dV = 0$ car $V = \text{cte}$

La variation d'énergie interne est donnée par :

$$\Delta U_{C \rightarrow A} = \frac{3 \cdot R}{2} (T_A - T_C)$$

A.N. : $\Delta U_{C \rightarrow A} = -15 \text{ kJ}$

De la même manière : $\Delta U_{C \rightarrow A} = \omega_{p,C \rightarrow A} + Q_{C \rightarrow A}$

Avec $\omega_{p,C \rightarrow A} = 0$ on en déduit que :

$$Q_{C \rightarrow A} = \Delta U_{C \rightarrow A} = -15 \text{ kJ}$$

On note $\Delta U_{cycl} = \Delta U_{A \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow A}$ la variation d'énergie interne sur le cycle, $w_{p,tot} = w_{p,A \rightarrow B} + w_{p,B \rightarrow C} + w_{p,C \rightarrow A}$ et $Q_{tot} = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow A}$:

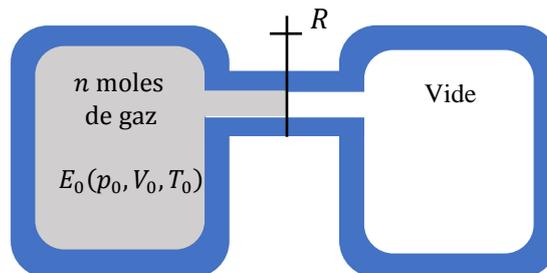
A.N. : $\Delta U_{cycl} = 0 \text{ kJ}$: résultat en accord avec le fait que l'énergie interne est une fonction d'état. Ceci implique que sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Sur un cycle $\Delta U_{cycl} = 0$. $w_{p,tot} = -6,0 \text{ kJ}$ et $Q_{tot} = 6,0 \text{ kJ}$. On vérifie que sur un cycle : $\Delta U_{cycl} = w_{p,tot} + Q_{tot} = 0$ donc que $Q_{tot} = -w_{p,tot}$.

On constate également que le cycle étant décrit dans le sens horaire, le travail des forces de pression extérieures est négatif : $w_{p,tot} < 0$. Ceci implique que le système fournit un travail au milieu extérieur. On dit que c'est un cycle moteur.

7) Détente de Joule Gay-Lussac

Considérons un récipient composé de deux compartiments identiques de volumes V_0 . Le premier compartiment contient n moles de gaz dans l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$. Le second compartiment est vide. Les parois du récipient sont supposées athermanes et indéformables. A un instant t pris comme origine des temps, on ouvre le robinet R : le gaz subit alors une détente dite de Joule Gay-Lussac.

A $t \leq 0$:



Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre noté $E_1(p_1, V_1 = 2.V_0, T_1)$. Déterminons la température T_1 ainsi que la pression p_1 . Pour cela, appliquons le premier principe de la thermodynamique au système composé par les n moles de gaz entre l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ et l'état final $E_1(p_1, V_1 = 2.V_0, T_1)$:

$$\Delta E_{tot_{0 \rightarrow 1}} = \Delta E_{m,M_{0 \rightarrow 1}} + \Delta U_{0 \rightarrow 1} = w^{nc}_{0 \rightarrow 1} + Q_{0 \rightarrow 1}$$

Le système est au repos macroscopique dans l'état initial et dans l'état final donc : $\Delta E_{m,M_{0 \rightarrow 1}} = 0$. Les parois du récipient sont athermanes donc l'évolution est adiabatique : $Q_{0 \rightarrow 1} = 0$. La détente de Joule Gay-Lussac s'effectue dans le vide et le récipient est indéformable donc : $w^{nc}_{0 \rightarrow 1} = w_{p,0 \rightarrow 1} = 0$.

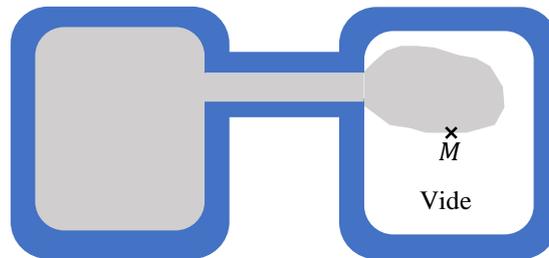
En effet :

$$w_{p,0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \delta w_p$$

avec :

$$\delta w_p = -p_{ext}(M).dV(M)$$

A un instant t donné, la pression $p_{ext}(M)$ est la pression « exercée » par le vide en M donc $p_{ext}(M) = 0$ et $\delta w_p = 0$.



On établit ainsi que la détente de Joule Gay-Lussac est iso-énergétique :

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 0$$

Si le gaz est un gaz parfait alors :

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = n.C_{Vmol} \cdot (T_1 - T_0) = 0$$

Donc $T_1 = T_0$. Sachant que $V_1 = 2.V_0$ on en déduit que $p_1 = \frac{p_0}{2}$ à partir de l'équation d'état des gaz parfaits.

Rq. : pour un gaz réel, on constate que la détente de Joule Gay-Lussac refroidit le gaz $T_1 < T_0$.

III : Fonction d'état enthalpie

1) Définition

Considérons un système fermé à l'équilibre thermodynamique. Ce système d'énergie interne U occupe un volume V à la pression p . L'enthalpie H de ce système est définie par :

$$H = U + p.V$$

Par définition, l'enthalpie est une grandeur extensive homogène à une énergie. Son unité est donc le Joule dans le système d'unité internationale.

2) Calorimétrie

-a- Définition

Les expériences de calorimétrie ont pour objectif de déterminer les transferts thermiques Q qui s'effectuent à la frontière d'un système au cours d'une évolution.

On distingue deux types d'évolutions :

- Celles qui s'effectuent à volume constant (transfert thermique noté Q_V).
- Celles qui s'effectuent à pression constante (transfert thermique noté Q_P).

A partir du premier principe, déterminons les transferts thermiques Q_V et Q_P d'un système évoluant d'un état initial E_0 vers un état final E_1 au repos macroscopique dans le référentiel d'étude ($\Delta E_{m,M_{0 \rightarrow 1}} = 0$) :

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = w^{nc}_{0 \rightarrow 1} + Q_{0 \rightarrow 1}$$

-b-Evolution isochore

Pour une évolution isochore, si le système est soumis uniquement au travail des forces de pression :

$$w^{nc}_{0 \rightarrow 1} = w_{p,0 \rightarrow 1} = 0$$

En posant que $Q_V = Q_{0 \rightarrow 1}$, on constate que la variation d'énergie interne du système est égale au transfert thermique à volume constant :

$$Q_V = \Delta U_{0 \rightarrow 1}$$

Il suffit donc de mesurer la variation d'énergie interne du système pour déterminer le transfert thermique Q_V qui s'effectue à sa frontière à volume constant.

-c-Evolution isobare

Considérons un système évoluant de manière isobare de l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_0, V_1, T_1)$. Supposons que le système soit soumis uniquement au travail des forces de pression. Pour une évolution isobare cf II.3-c) :

$$w^{nc}_{0 \rightarrow 1} = w_{p,0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \delta w_p = -p_0 \cdot \int_0^1 dV(M) = -p_0 \cdot (V_1 - V_0)$$

On en déduit que la variation d'énergie interne du système est :

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = -p_0 \cdot (V_1 - V_0) + Q_{0 \rightarrow 1}$$

Sachant que l'enthalpie est définie par : $H = U + p.V$ la variation d'enthalpie entre l'état initial $E_0(p_0, V_0, T_0)$ vers l'état final $E_1(p_0, V_1, T_1)$ est donnée par :

$$\Delta H_{0 \rightarrow 1} = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + \Delta(p \cdot V)_{0 \rightarrow 1} = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + (p_1 \cdot V_1 - p_0 \cdot V_0)$$

Sachant que l'évolution est isobare : $p_1 = p_0$

$$\Delta H_{0 \rightarrow 1} = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_0 \cdot (V_1 - V_0)$$

En explicitant $\Delta U_{0 \rightarrow 1} = -p_0 \cdot (V_1 - V_0) + Q_{0 \rightarrow 1}$ et en posant $Q_P = Q_{0 \rightarrow 1}$ on constate que la variation d'enthalpie du système est égale au transfert thermique à pression constante :

$$Q_P = \Delta H_{0 \rightarrow 1}$$

Il suffit donc de mesurer la variation d'enthalpie du système pour déterminer le transfert thermique Q_P qui s'effectue à sa frontière à pression constant. Ce résultat que nous avons établi pour une évolution isobare est généralisable à une évolution monobare pour laquelle la pression finale serait égale à la pression initiale ($p_1 = p_0$). Compte tenu du fait que beaucoup de mesures s'effectuent au contact de l'atmosphère (qui exerce une pression constante p_0) cette relation est très utile pour déterminer Q_P .

3) Capacité thermique à pression constante

Considérons un système quelconque dont l'enthalpie $H(T, P, \dots)$ dépend de la température T , de la pression P du système, et éventuellement d'autres grandeurs. La capacité thermique du système à pression constante, notée C_P est définie par :

$$C_P = \left(\frac{\partial H(T, P, \dots)}{\partial T} \right)_{P, \dots}$$

Où $\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \dots}$ représente la dérivée partielle de la fonction de plusieurs variables, par rapport à la température T , les variables P (et autres...) étant fixées (cf analogies avec la définition de C_V).

De la même manière que pour la capacité thermique à volume constant, on définit les capacités thermiques massique et molaire. Ainsi, la capacité thermique massique d'un système de masse m , notée C_{Pm} est définie par :

$$C_{Pm} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H(T, P, \dots)}{\partial T} \right)_{P, \dots} = \frac{C_P}{m}$$

Et la capacité thermique molaire d'un système de n moles est donnée par :

$$C_{Pmol} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H(T, P, \dots)}{\partial T} \right)_{P, \dots} = \frac{C_P}{n}$$

On vérifie que :

$$C_P = m \cdot C_{Pm} = n \cdot C_{Pmol}$$

4) Variation d'enthalpie d'un gaz parfait

Considérons n moles de gaz parfait de capacité thermique à volume constant C_V . Par définition :

$$H = U + p \cdot V$$

Nous savons que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U_{GP}(T)$.

En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) on établit que :

$$H_{GP}(T) = U_{GP}(T) + n \cdot R \cdot T$$

On constate que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température $H_{GP}(T)$: ceci constitue la deuxième loi de Joule. Compte tenu du fait que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, explicitons sa capacité thermique à pression constante :

$$C_P = \left(\frac{\partial H_{GP}(T)}{\partial T} \right)_{P, \dots} = \frac{dH_{GP}(T)}{dT}$$

On en déduit que la variation élémentaire d'enthalpie de n moles de gaz parfait est donnée par :

$$dH_{GP}(T) = C_P \cdot dT = n \cdot C_{Pmol} \cdot dT$$

Considérons n moles de gaz parfait évoluant d'un état initial $E_1(T_1, \dots)$ vers un état final $E_2(T_2, \dots)$. La variation d'enthalpie du gaz à pour expression :

$$\Delta H_{GP1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dH_{GP}(T) = n \cdot C_{Pmol} \cdot \int_1^2 dT = n \cdot C_{Pmol} \cdot (T_2 - T_1)$$

Soit l'expression de la variation d'enthalpie de n moles de gaz parfait :

$$\Delta H_{GP1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Pmol} \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot C_{Pmol} \cdot \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

Etablissons maintenant l'expression de la capacité thermique à pression constante en fonction de la capacité thermique à volume constant. Nous savons que :

$$C_P = \left(\frac{\partial H_{GP}(T)}{\partial T} \right)_{P, \dots} = \frac{dH_{GP}(T)}{dT} = \frac{dU_{GP}(T)}{dT} + n \cdot R$$

Sachant que $C_V = \frac{dU_{GP}(T)}{dT}$ nous établissons la relation entre les capacités thermiques à volume et à pression constante : $C_P = C_V + n \cdot R$. Ce qui nous permet d'établir la relation de Mayer (en grandeurs molaires) :

$$C_{Pmol} - C_{Vmol} = R$$

On peut noter que, par définition $C_P > C_V$.

Ordre de grandeur :

- Pour un GPM : $C_{Pmol} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = 20,8 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- Pour un GPD au voisinage de T ambiant : $C_{Pmol} = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R = 29,1 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

On note γ (lire « gamma ») le rapport de la capacité thermique à pression constante sur la capacité thermique à volume constant :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pmol}}{C_{Vmol}}$$

Avec $C_P > C_V$, par définition $\gamma > 1$. On peut noter que γ est sans dimension (donc sans unité).

Ordre de grandeur :

- Pour un *GPM* : $\gamma = \frac{\frac{5.R}{2}}{\frac{3.R}{2}} = \frac{5}{3} = 1,67$
- Pour un *GPD* au voisinage de T_{ambiant} : $\gamma = \frac{\frac{7.R}{2}}{\frac{5.R}{2}} = \frac{7}{5} = 1,40$
- Pour l'atmosphère, à T_{ambiant} : $\gamma_{\text{air}} = 1,41$

Il est intéressant de noter que le rapport γ de l'air est proche de celui d'un gaz parfait diatomique. Compte tenu du fait que l'atmosphère est essentiellement composée de N_2 et de O_2 ce résultat était prévisible. Il existe différentes expériences permettant de déterminer « rapidement » le rapport γ : méthode d'oscillations adiabatiques (cf expérience de Rüchardt), expérience de Clément-Desormes ou mesure de la vitesse du son dans un gaz. La valeur de γ est une donnée pertinente permettant de caractériser un gaz.

A partir de la relation de Mayer, explicitons C_{Vmol} et C_{Pmol} en fonction de γ :

$$\frac{R}{C_{Vmol}} = \frac{C_{Pmol}}{C_{Vmol}} - \frac{C_{Vmol}}{C_{Vmol}} = \gamma - 1$$

On en déduit que :

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

$$C_{Pmol} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

Nous retiendrons les expressions des variations d'énergie interne et d'enthalpie de n moles de gaz parfait :

Variation d'énergie interne :	$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Vmol} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$
Variation d'enthalpie :	$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Pmol} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$

Illustration : A la question 2 de l'exercice II-6) nous avons déterminé le transfert thermique $Q_{B \rightarrow C}$ à partir de la variation d'énergie interne et du travail :

$$Q_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} - w_{P,B \rightarrow C}$$

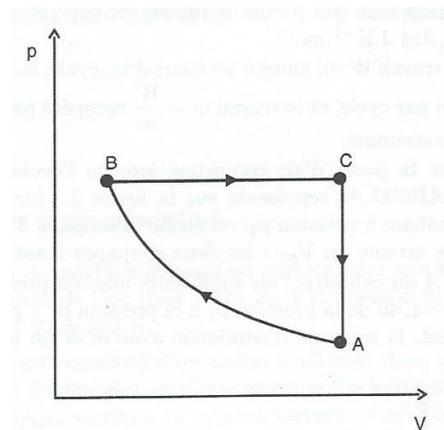
Il y a plus rapide... Sachant que l'évolution est isobare, le transfert thermique est égal à la variation enthalpie du système :

$$Q_{B \rightarrow C} = \Delta H_{B \rightarrow C}$$

Pour une mole de gaz parfait monoatomique :

$$Q_{B \rightarrow C} = \Delta H_{B \rightarrow C} = C_{Pmol} \cdot (T_C - T_B) = \frac{5 \cdot R}{2} (T_C - T_B)$$

A.N. : On vérifie que $Q_{B \rightarrow C} = 25 \text{ kJ}$



5) Variation d'enthalpie d'une phase condensée

Que peut-on dire de l'enthalpie des phases condensées (c.à.d. liquides et solides) ? Dans les conditions usuelles, le produit $p.V$ est négligeable devant l'énergie interne d'une phase condensée :

$$p.V \ll U$$

Ordre de grandeur :

Déterminons l'énergie interne et le produit $p.V$ d'une masse $m = 1 \text{ kg}$ de Fer. Données : masse volumique $\mu(\text{Fe}) = 7,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, masse molaire $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la capacité thermique molaire d'un solide $C_{mol} = 3 \cdot R = 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La capacité thermique massique du Fer est $C_m = \frac{C_{mol}}{M(\text{Fe})}$. A température ambiante, en ordre de grandeur, l'énergie interne d'une masse $m = 1 \text{ kg}$ de Fer est $U \sim 10^5 \text{ J}$.

Avec $m = \mu(\text{Fe}) \cdot V$, une masse de $m = 1 \text{ kg}$ de Fer occupe un volume $V = \frac{m}{\mu(\text{Fe})}$. Sous une pression de 1,0 bar, en ordre de grandeur, le produit $p.V \sim 10^1 \text{ J}$. On vérifie que : $p.V \ll U$.

Compte tenu du fait que l'énergie interne d'une phase condensée (peu compressible et dilatable) ne dépend que de la température, nous ferons l'hypothèse que :

$$H_{cond}(T) \sim U_{cond}(T)$$

Dans ce cas, nous assimilerons la variation d'enthalpie d'une phase condensée à sa variation d'énergie interne :

$$\Delta H_{cond} = \Delta U_{cond}$$

Considérons une masse m de phase condensée évoluant de l'état initial $E_1(T_1, \dots)$ à l'état final $E_2(T_2, \dots)$, sa variation d'enthalpie est :

$$\Delta H_{cond_{1 \rightarrow 2}} = \Delta U_{cond} = m \cdot C_m \cdot (T_2 - T_1)$$

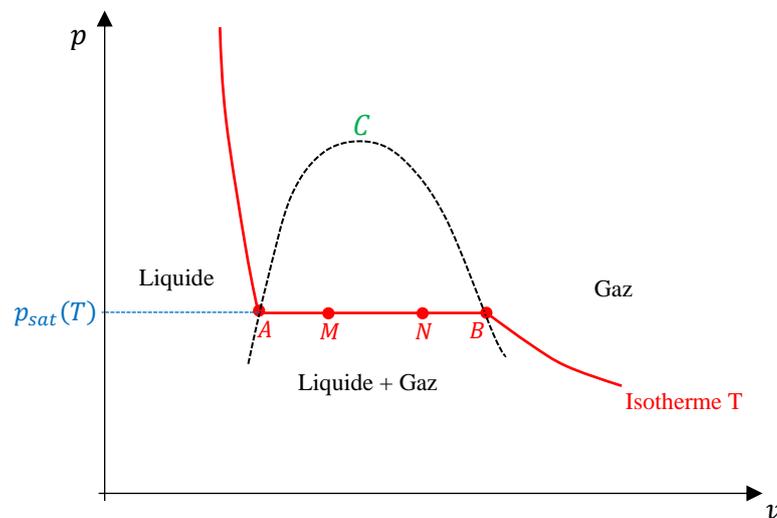
6) Enthalpie et variation d'enthalpie d'un système diphasé

Déterminons l'enthalpie puis la variation d'enthalpie d'un système diphasé Liquide-gaz (les notions introduites ici pouvant être généralisées à d'autres types de systèmes diphasés). On note $l_{vap}(T)$ l'enthalpie massique de vaporisation d'un corps pur à la température T . L'enthalpie massique de vaporisation à une température T donnée, est la variation d'enthalpie massique du corps pur lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état gazeux à cette température. Elle est définie par :

$$l_{vap}(T) = \Delta h_{l \rightarrow g}(T) = h_g(T) - h_l(T)$$

Considérons une masse m de corps pur subissant une vaporisation totale à la température T (ceci correspond au passage de l'état initial A à l'état final B dans le diagramme (p, v) ci-dessous). La variation d'enthalpie du corps pur est :

$$\Delta H_{A \rightarrow B}(T) = m \cdot l_{vap}(T)$$



Si, au lieu de se vaporiser, le corps pur se liquéfie, sa variation d'enthalpie à la température T est alors :

$$\Delta H_{B \rightarrow A}(T) = -\Delta H_{A \rightarrow B}(T) = -m \cdot l_{vap}(T)$$

Supposons désormais qu'un système diphasé subisse une vaporisation partielle à la température T , passant de l'état initial M à l'état final N . On montre que l'enthalpie massique de vaporisation partielle est :

$$\Delta h_{M \rightarrow N}(T) = (x_N - x_M) \cdot l_{vap}(T)$$

La variation d'enthalpie d'une masse m de corps pur est alors :

$$\Delta H_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot \Delta h_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot (x_N - x_M) \cdot l_{vap}(T)$$

Rq. : On vérifie que pour $N \sim B$ (avec un titre massique en gaz $x_B = 1$) et $M \sim A$ (avec un titre en gaz $x_A = 0$) on retrouve bien $\Delta H_{M \rightarrow N}(T) = \Delta H_{A \rightarrow B}(T) = m \cdot l_{vap}(T)$.

Sachant que pour une évolution isobare (ou monobare avec $p_i = p_f$) le transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie du système (cf III.2-c). Si l'évolution de l'état M à l'état N se fait à température constante alors la pression est constante (égale à la pression de vapeur saturante $p_{sat}(T)$) et l'évolution est isobare. Le transfert thermique pour une vaporisation partielle est alors :

$$Q_{M \rightarrow N} = m \cdot q_{M \rightarrow N} = m \cdot \Delta h_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot (x_N - x_M) \cdot l_{vap}(T)$$

7) Exercices

-a- Méthode des Bédouins

Dans le désert, il n'est pas rare que la température avoisine certains jours les $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afin de refroidir l'eau dans leur gourdes, les Bédouins utilisent les propriétés de vaporisation de l'eau.... En versant une masse m_1 d'eau liquide sur la gourde (assimilée à une masse m_2 d'eau liquide à la même température $T = 323\text{ K}$), la vaporisation totale de la masse m_1 permet de refroidir la gourde.



On donne :

- La capacité thermique massique de l'eau liquide : $C_m = 4,2 \cdot 10^3\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à la température de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$: $l_{vap}(50) = 2,4 \cdot 10^3\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

1) On note ΔT la variation de température de l'eau dans la gourde. Exprimer les variations d'enthalpie ΔH_1 (de la masse m_1) et ΔH_2 (de la masse m_2) en fonction des données.

2) On fait l'hypothèse que la moitié de la variation d'enthalpie de m_1 est effectivement utilisée pour refroidir la gourde. Exprimer la variation de température ΔT de l'eau dans la gourde en fonction des données.

3) Calculer ΔT pour $m_1 = 0,10\text{ kg}$ et $m_2 = 5,0\text{ kg}$. Commenter.

Corrigé :

1) En supposant que la masse m_1 d'eau se vaporise totalement à la température de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Delta H_1 = m_1 \cdot l_{vap}(50)$. Dans la gourde, la masse m_2 d'eau est à l'état liquide donc : $\Delta H_2 = m_2 \cdot C_m \cdot \Delta T$.

2) Considérons le système isolé composé par $\{m_1; m_2; \text{autre ...}\}$:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{autre}} = 0$$

Compte tenu des hypothèses : $\Delta H_{\text{autre}} = \Delta H_2$ donc :

$$\Delta H_1 + 2 \cdot \Delta H_2 = 0$$

En explicitant :

$$m_1 \cdot l_{vap}(50) + 2 \cdot m_2 \cdot C_m \cdot \Delta T = 0$$

On en déduit que :

$$\Delta T = -\frac{m_1 \cdot l_{vap}(50)}{2 \cdot m_2 \cdot C_m}$$

3) A.N. : $\Delta T = -5,7\text{ K}$. Ce résultat met en évidence que la vaporisation de l'eau permet effectivement de refroidir la surface de contact.... le résultat me semble très optimiste !

-b- Risque d'hypothermie

Un kayakiste navigue dans la région de Kullorsuaq (74° Nord au Groenland). L'eau de mer avoisine le $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par maladresse, le kayakiste dessale.... fort heureusement, il est rapidement secouru par ses collègues qui le sortent le l'eau et le mette à l'abri du vent sur un rocher. Quelle sera la variation de température ΔT du kayakiste s'il « reste mouillé » ?



- Nous supposons que la masse d'eau résultant du dessalage (ensemble chaussons néoprènes, vêtements...) représente une masse $m_1 = 0,40\text{ kg}$ et que le kayakiste de masse $m_2 = 80\text{ kg}$ possède une capacité thermique massique proche de l'eau liquide $C_m = 4,2 \cdot 10^3\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

- On donne les enthalpies massiques de l'eau à l'état liquide et à l'état gazeux au voisinage de 37°C : $h_L (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = 146$ et $h_V (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = 2560$.
- Déterminer l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau $l_{vap}(37)$ au voisinage de 37°C .
 - On considère le système $S = \{m_1 + m_2\}$ isolé. Sachant que la température initiale de la masse m_1 est proche de 0°C et que celle du kayakiste reste proche de 37°C , exprimer la variation ΔT de température du kayakiste en fonction des données.
 - On suppose que l'évolution de la masse m_1 est « lente ». Représentez cette évolution dans le diagramme (p, v) .
 - Calculer ΔT .
 - Le kayakiste risque-t-il de « partir en hypothermie » ? Commenter.

Corrigé :

1) Par définition : $l_{vap}(T) = h_g(T) - h_l(T)$ donc :

$$l_{vap}(37) = h_V(37) - h_L(37) = 2,4 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2) Soit ΔH la variation d'enthalpie du système $S = \{m_1 + m_2\}$ isolé :

$$\Delta H = m_1 \cdot C_m \cdot (T(37) - T(0)) + m_1 \cdot l_{vap}(37) + m_2 \cdot C_m \cdot \Delta T = 0$$

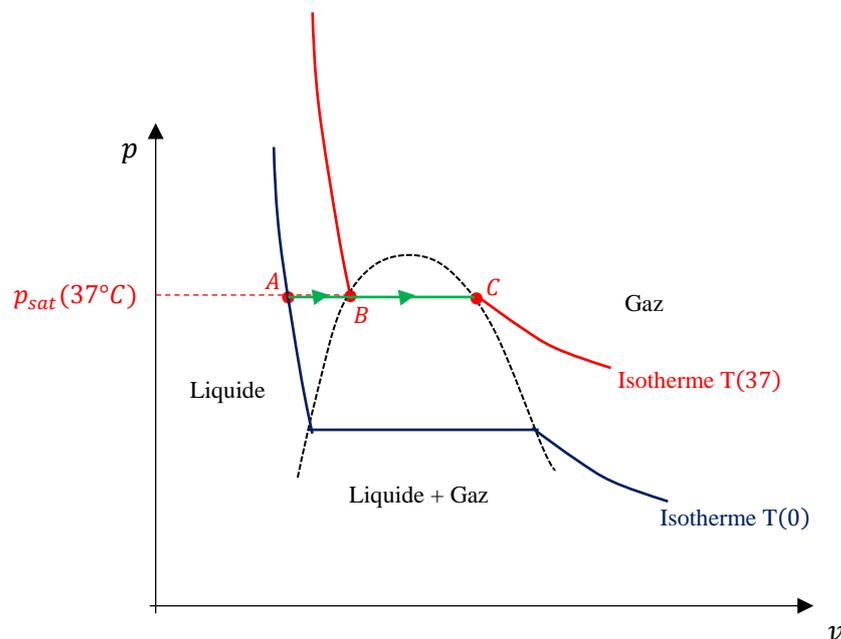
Dans cette expression :

- $m_1 \cdot C_m \cdot (T(37) - T(0))$: correspond à la variation d'enthalpie de la masse m_1 lorsqu'elle passe de la température de 0°C à 37°C .
- $m_1 \cdot l_{vap}(37)$: correspond à la variation d'enthalpie de la masse m_1 pour une vaporisation totale.
- $m_2 \cdot C_m \cdot \Delta T$: correspond à la variation d'enthalpie du kayakiste.

On en déduit l'expression de la variation de température du kayakiste :

$$\Delta T = - \frac{m_1 \cdot C_m \cdot (T(37) - T(0)) + m_1 \cdot l_{vap}(37)}{m_2 \cdot C_m}$$

3) Evolution de la masse m_1 dans le diagramme (p, v) :



De $A \rightarrow B$: l'eau liquide passe de la température 0°C à 37°C de manière isobare donc :

$$\Delta H_{1,A \rightarrow B} = m_1 \cdot C_m \cdot (T(37) - T(0))$$

De $B \rightarrow C$: la masse m_1 d'eau se vaporise totalement à la température de 37°C :

$$\Delta H_{1,B \rightarrow C} = m_1 \cdot l_{vap}(37)$$

4) A.N. : $\Delta T = -3,0 \text{ K}$

5) Le risque d'hypothermie est élevé !