

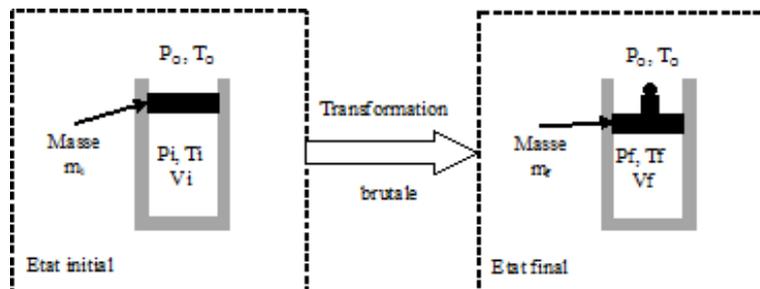
## Bilan d'énergie et premier principe de la thermodynamique.

### 1. Energie échangée par un système au cours d'une transformation.

#### 1.1. Etude de la transformation d'un système fermé.

##### a. Exemple simple.

On considère la transformation décrite par le schéma suivant. Le système considéré est le corps enfermé dans le cylindre par le piston. Les parois du piston sont supposées diathermanes ce qui indique que l'équilibre thermique sera réalisé dans l'état initial et dans l'état final.



On peut donc déjà tirer les renseignements suivants sur les états initial et final du système qui réalisent nécessairement des états d'équilibre :

- L'équilibre thermique impose que la température intérieure et la température extérieure sont égales en début et en fin de transformation et d'après le schéma de la transformation on obtient  $T_i = T_f = T_o$ .
- L'équilibre mécanique sur le piston impose que  $P_i = P_o + \frac{m_i g}{S}$  et que  $P_f = P_o + \frac{m_f g}{S}$
- Si on caractérise le corps enfermé dans le piston, on pourra alors en déduire les expressions de  $V_i$  et  $V_f$ .
  - Par exemple si on suppose qu'il s'agit d'un gaz parfait, on peut utiliser l'équation d'état de ce système, à savoir la loi des gaz parfaits, pour obtenir  $V_i$  et  $V_f$ .

Dans cet exemple, on a considéré que les grandeurs intensives pression et température de l'environnement du système ne sont pas modifiées au cours de la transformation et pourtant :

- Le volume de l'environnement est augmenté ce qui devrait entraîner une baisse de pression.
- L'environnement a fourni un travail et un transfert thermique peut également être envisagé avec le système. Ces échanges énergétiques modifient l'énergie interne de l'environnement et pourraient entraîner une variation de sa température.

On a considéré que l'environnement est un réservoir de pression et un thermostat. On peut également indiquer que pour cet exemple, la transformation sera qualifiée de monotherme.

##### b. Système isolé, système fermé, système ouvert.

On distingue trois grands types de système en thermodynamique :

- Les systèmes isolés :
  - Un système isolé n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.
  - Un système isolé ne reçoit aucun transfert énergétique du milieu extérieur qui l'entoure.

*Exemple :* Sur une échelle de temps plus ou moins longue en fonction de sa qualité, un thermos contenant du café peut être considéré comme un système isolé.

- Les systèmes fermés :
  - Un système fermé n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.
  - Un système fermé peut recevoir des transferts énergétiques sous forme de transfert thermique (à l'échelle microscopique) ou sous forme de travail (à l'échelle macroscopique).

*Exemple :* le système présenté dans le a. est un exemple de système fermé (mais non isolé)

- Les systèmes ouverts :
  - Ils peuvent échanger de la matière avec le milieu extérieur.
  - Ils peuvent échanger des transferts énergétiques avec le milieu extérieur.
  - Pour étudier les systèmes ouverts, la démarche générale est de se ramener à un système fermé comme nous l'illustrerons à diverses reprises dans les chapitres à venir.

*Exemple :* Un moteur de voiture est un système ouvert, il admet de l'air frais et de l'essence en entrée de cycle de fonctionnement et rejette de l'air « pollué » en fin de cycle.

**c. Transformation brutale et transformation quasi statique.**

On qualifie une transformation à partir des grandeurs qui sont conservées au cours de cette transformation, il faut alors distinguer proprement deux possibilités :

- La transformation est brutale où on modifie brutalement les conditions dans lesquelles on place le système, les grandeurs intensives ne sont alors pas définies dans le système au cours de la transformation. Dans cette situation les grandeurs conservées concernent toujours l'environnement extérieur au système.
  - On parle de transformation monotherme lorsque les échanges énergétiques ont lieu entre le système et un thermostat dont la température est invariante et égale à  $T_{ext}$ .
  - On parle de transformation monobare lorsque le travail reçu par le système est fourni par un réservoir de pression dont la pression est invariante égale à  $P_{ext}$ .
- La transformation est quasi statique, le système passe tout au long de la transformation par des états d'équilibre et on peut définir les grandeurs intensives pour le système tout au long de la transformation.
  - On parle de transformation isotherme lorsque la transformation est quasistatique et monotherme, la température du système est alors constante et égale à la température imposée par la condition d'équilibre thermique.
  - On parle de transformation isobare lorsque la transformation est quasistatique et monobare, la pression du système est alors constante et égale à la pression imposée par la condition d'équilibre mécanique.

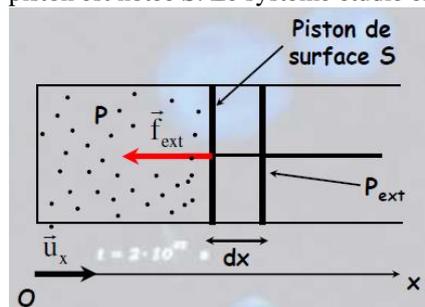
Pour finir, le volume est une grandeur extensive, on peut donc toujours le mesurer et le définir au cours de la transformation :

- On parle de transformation isochore lorsque la transformation du système se déroule à volume constant (qu'elle soit quasistatique ou brutale).

**1.2. Travail des forces de pression.**

**a. Exemple simple.**

On considère un piston dont la partie mobile est susceptible de se déplacer le long d'un axe Ox. La section de ce piston est notée S. Le système étudié est le gaz enfermé dans le piston.



Le premier élément sur lequel on doit porter notre attention est la pression à considérer. En effet, il faut tenir compte pour déterminer le travail reçu de la force exercée par le milieu extérieur sur la partie mobile du piston de la pression du milieu extérieur :

$$\vec{F}_{P,ext} = -P_{ext} \cdot S \cdot \vec{e}_x$$

Le travail élémentaire des forces de pression lorsque le piston se déplace d'une distance dx est alors :

$$\delta.W = \vec{F}_{P,ext} \cdot d\vec{l} = -P_{ext} \cdot S \cdot \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x = -P_{ext} S dx$$

Enfinement on obtient :  $\delta.W = -P_{ext} dV$

**b. Cas général.**

Dans le cas général, la dernière expression obtenue sur l'exemple simple précédent reste valide.

**Conclusion :** Le travail des forces de pression s'exerçant sur un système thermodynamique lors d'une transformation infinitésimale s'exprime  $\delta.W = -P_{ext} dV$  où  $P_{ext}$  est la pression du milieu extérieur en contact avec la paroi du système et  $dV$  la variation infinitésimale du volume du système.

Le travail total reçu par un système lors d'une transformation au cours de laquelle il passe d'un état initial

d'équilibre de volume  $V_i$  à un état final d'équilibre de volume  $V_f$  s'exprime :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV$$

**c. Exemple de cas particulier : Transformation isochore.**

Le terme isochore désigne une transformation pour laquelle le volume ne varie pas tout au long de la transformation.

On constate alors que le travail des forces de pression sur le système est nul.

**d. Exemple de cas particulier : Transformation monobare.**

Un réservoir de pression est un système dont la pression est considérée constante car les variations de son volume sont négligeables par rapport à son volume total.

Lorsque le système reçoit un travail des forces de pression d'un unique réservoir de pression, de pression constante  $P_0$ , on dit que la transformation subie par le système est monobare.

Si le volume du système passe de  $V_i$  à  $V_f$  pour une transformation monobare au contact d'un environnement de pression  $P_0$  le travail des forces de pression sera exprimé par :  $W = -P_0 (V_f - V_i)$

### 1.3. Diagramme de Clapeyron.

Sur le diagramme de Clapeyron, (appelé aussi diagramme PV), on peut donc placer les deux points correspondants à l'état initial et à l'état final du système de coordonnées  $(V_i, P_i)$  et  $(V_f, P_f)$ .

La question se pose alors de la représentation d'une transformation. En effet, il faut que la pression soit définie au cours de la transformation pour que celle-ci soit représentable sur le diagramme. On en conclut qu'à priori, on est autorisé à représenter sur un diagramme de Clapeyron uniquement les transformations quasistatiques.

Prenons donc le cas d'un système qui évolue entre un état initial et un état final de façon quasistatique réalisant donc tout au long de la transformation des états d'équilibre.

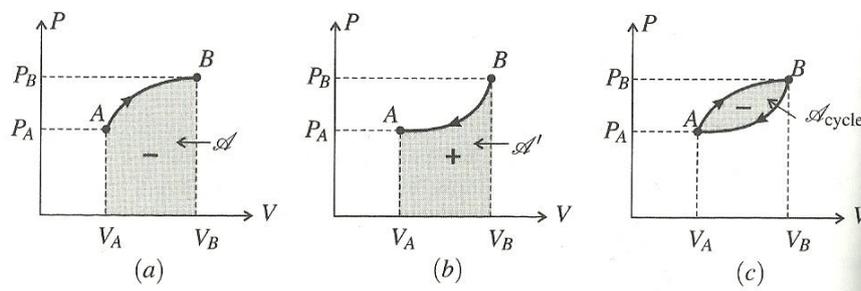
Pour une étape infinitésimale et quasistatique  $\delta W = -PdV$

$$\text{Pour une transformation quasi statique } W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

En regardant la pression comme une fonction de V, on constate que le travail reçu par le système au cours d'une transformation est visualisé comme étant :

- L'aire sous la courbe P(V) si le volume diminue en cours de transformation.
- L'opposé de l'aire sous la courbe si le volume augmente.

Prenons pour exemple les transformations envisagées sur la figure suivante :



- La transformation (a) fait passer le système de l'état  $(P_A, V_A)$  à l'état  $(P_B, V_B)$ . Le volume augmente, le système a donc cédé du travail via les forces de pression à son environnement.
- La transformation (b) fait passer le système de l'état  $(P_B, V_B)$  à l'état  $(P_A, V_A)$ . Le volume diminue, le système a donc reçu du travail via les forces de pression de la part de son environnement.
- La transformation (c) est la succession des transformations précédentes, le travail reçu par le système est donc la somme des travaux reçus pendant (a) puis (b). On peut alors faire les observations suivantes :
  - La transformation (c) arrive à un état final qui s'identifie à l'état initial, les fonctions d'état du système ne sont donc pas modifiées.
  - Le travail total reçu par le système est négatif et sa valeur absolue est donnée par l'aire du cycle parcouru pendant (c) : **le travail ne peut donc pas être une fonction d'état, il fait partie des grandeurs d'échange caractéristique d'une transformation.**

### 1.4. Transfert thermique (appelé aussi chaleur).

#### a. Les mécanismes possibles du transfert thermique.

Les transferts thermiques sont observés dans les systèmes dont la température n'est pas homogène. Plusieurs mécanismes peuvent rendre compte de ces transferts au niveau microscopique :

- La conduction est le mécanisme qui explique les transferts thermiques de proche en proche dans tous les types de matériaux. Au niveau microscopique, le transfert d'énergie s'effectue incessamment de particules à particules par le biais des interactions ou des chocs, on observe alors au niveau macroscopique que ce mécanisme va avoir tendance à homogénéiser la température du système.
- Le rayonnement électromagnétique est aussi un mode de transfert thermique possible. Il n'a pas besoin de milieu matériel pour s'effectuer et explique par exemple comment le soleil chauffe la surface de la terre.
- Pour finir, le transfert thermique peut s'effectuer par déplacement de matière, on parle alors de convection.

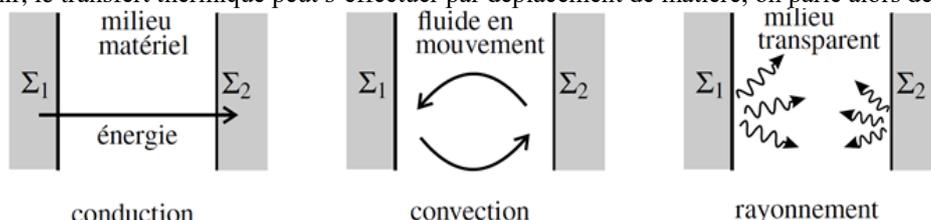


Figure : Les trois modes de transfert thermique : dans chaque cas, le système  $\Sigma_1$  de température  $T_1$  cède de l'énergie au système  $\Sigma_2$  de température  $T_2 < T_1$

**b. Transformation adiabatique et transformation monotherme.**

Deux situations typiques caractérisent la plupart du temps les transformations étudiées dans le cadre de ce cours de thermodynamique :

• Lorsqu'on considère un système entouré d'une enveloppe **athermique**, on dit encore que les parois sont **calorifugées**, on fait l'hypothèse qu'il est isolé thermiquement et **qu'aucun transfert thermique** n'est possible entre le système et son environnement. On parle alors de **transformation adiabatique**.

• Lorsqu'on considère un système délimité par une enveloppe **diathermane**, **laissant le système échanger des transferts thermiques avec l'environnement**, on applique à ce dernier le modèle du **thermostat**. L'environnement est un thermostat si sa température reste constante car les échanges énergétiques avec le système étudié sont trop faibles pour entraîner une variation mesurable de sa température. Si la transformation est brutale, elle est alors **monotherme**. Si la transformation est quasistatique, elle est alors **isotherme**.

**Remarque très importante : ATTENTION IL NE FAUT PAS CONFONDRE CES DEUX SITUATIONS !!**

**c. Là où parfois ça se complique...**

Pour un système fermé, les transferts thermiques par convection avec l'environnement sont impossibles par définition.

Il reste alors comme mécanismes possibles la conduction et le rayonnement qui sont des mécanismes lents, le temps qu'il faut au système pour être en équilibre thermique avec l'environnement est par conséquent grand.

En revanche, l'équilibre mécanique du système, par exemple le retour à la pression de l'environnement après transformation pour une transformation monobare est rapide.

On sera donc amené à décomposer une transformation en plusieurs étapes...

## 2. Le premier principe de la thermodynamique.

### 2.1. Enoncé du premier principe.

Lors d'une transformation, le premier principe de la thermodynamique affirme que pour un système **fermé** de **composition constante** :

$$d(E_C(\text{macro})+U) = \delta.Q + \sum_i \delta.W_i \quad (\text{Pour une transformation infinitésimale})$$

$$\Delta(E_C(\text{macro})+U) = Q + \sum_i W_i \quad (\text{Pour une transformation globale})$$

$E_C(\text{macro})$  désigne l'énergie cinétique macroscopique du système.  $U$  désigne l'énergie interne du système.

$\delta Q$  et  $Q$  désignent le transfert thermique **recu** par le système.  $\delta W_i$  et  $W_i$  désignent les travaux **recus** par le système.

### 2.2. Décryptage de cet énoncé.

#### a. Système fermé.

**Pour appliquer le premier principe, il faut considérer et définir un système fermé qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.**

#### b. Travaux reçus par le système.

On désigne par le terme travail, tout transfert énergétique résultant d'une action observable à une échelle macroscopique.

On peut citer en exemples les deux cas suivants :

- Un travail mécanique fourni par les forces qui sont appliquées au système.

*Le travail de la force de gravité si on envisage un déplacement de ce système dans le champ de pesanteur, ou encore le travail des forces de pressions sur la surface extérieure du système. A chaque fois, il est possible de déterminer ce travail grâce aux lois de la mécanique newtonienne.*

- Un travail électrocinétique.

*Si on étudie un système présentant une résistance électrique  $R$  parcourue par un courant d'intensité  $I$ , on sait que le système reçoit une puissance électrique  $RI^2$  dont on pourra déduire le travail apporté au système si on connaît la charge totale ayant traversé le système.*

**Propriété :** Un travail au sens thermodynamique du terme pourra toujours être déterminé pour une transformation si celle-ci est caractérisée complètement.

#### c. Transferts thermiques reçus par le système.

Les transferts thermiques ou chaleur reçue par le système sont des transferts d'énergie qui ont lieu à une échelle microscopique via les mécanismes déjà cités précédemment.

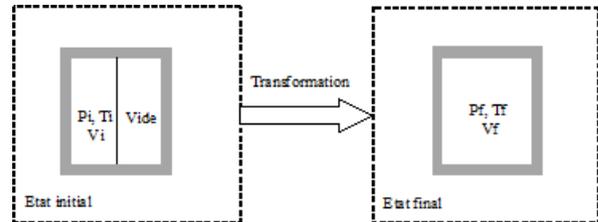
**Propriété :** Deux cas sont possibles pour la détermination de la chaleur reçue par un système au cours d'une transformation :

- Soit la transformation est décrite comme étant adiabatique ce qui veut dire que tous les transferts thermiques sont bloqués et alors  $Q = 0$ .
- Soit ce n'est pas le cas, et il n'est pas possible d'exprimer directement la chaleur échangée. Généralement, on emploie alors le premier principe pour la déterminer.

### 2.3. Exemple d'application 1 : Détente de Joule Gay Lussac.

#### a. Présentation.

On considère une boîte adiabatique contenant deux compartiments séparés par une paroi. Dans l'état initial, un gaz est enfermé dans un des récipients de volume  $V_i$ , à la température  $T_i$ , sous une pression  $P_i$ , l'autre récipient est vide. On brise alors la paroi entre les deux récipients et on atteint pour état final le même gaz dans un volume  $V_f > V_i$ , à la température  $T_f$  sous une pression  $P_f$ .



#### b. Application du premier principe.

Le système est isolé thermiquement, il n'y a donc aucun échange thermique avec le milieu extérieur :  $Q = 0$ . Lorsque la paroi est brisée, le gaz est en contact avec le vide, la pression extérieure sur le gaz est donc nulle, on en déduit que le travail des forces de pression sur le gaz est nul :  $W = 0$ .

**Conclusion :** Lorsqu'on réalise une détente de Joule Gay Lussac pour un gaz, on réalise une transformation au cours de laquelle l'énergie interne est conservée :  $\Delta U = 0$

#### c. Cas du gaz parfait.

Pour un gaz parfait, l'énergie interne varie en fonction de la température uniquement, on en déduit que lors d'une détente de Joule Gay Lussac, la température ne varie pas :  $T_f = T_i$ .

$V_f$  et  $V_i$  sont connus d'après la géométrie du système, et on en déduit que :  $P_f = \frac{V_i}{V_f} P_i$

### 2.4. Exemple d'application 2 : La transformation isotherme du gaz parfait.

Le système étudié est un **gaz parfait**, on peut donc écrire :  $PV = nRT_O$

#### a. Détermination du travail des forces de pression :

Le travail reçu par le système par les forces de pression s'exprime :  $W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV$

Pour une transformation isotherme, la transformation est quasi-statique on sait donc que tout au long de la transformation :  $P_{ext} = P = \frac{nRT_O}{V}$ . On obtient alors :  $W = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT_O}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

#### b. Variation de l'énergie interne :

Pour un gaz parfait, l'énergie interne n'est fonction que de la température, on en déduit que pour une transformation isotherme, l'énergie interne est constante :  $\Delta U = 0$  (car c'est un gaz parfait !!)

#### c. Transfert thermique :

En appliquant le premier principe, et en supposant que le système étudié n'a pas de mouvement macroscopique,

on en déduit que :  $\Delta U = 0 = W + Q$  et donc  $Q = -W = nRT_O \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

## 3. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie.

### 3.1. Introduction de l'enthalpie : transformation monobare.

#### a. Etude de la transformation.

On considère un gaz subissant une transformation monobare au contact d'un réservoir de pression de pression  $P_e$  au cours de laquelle le seul travail envisagé est le travail des forces de pression.

Le travail des forces de pression lors de la transformation est alors :  $W = \int_{V_i}^{V_f} -P_e dV = -P_e(V_f - V_i)$

On peut alors appliquer le premier principe de la thermodynamique au système :  $\Delta U = Q + W$

**Energie : conversions et transferts**

On obtient donc :  $Q = (U_f + P_e V_f) - (U_i + P_e V_i)$

Quelle que soit la transformation envisagée, l'état initial et l'état final sont des états d'équilibres thermodynamiques, en particulier l'équilibre mécanique doit être vérifié, on en conclut que :  $P_e = P_i = P_f$

On obtient donc  $Q = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = \Delta(U + PV)$

**b. Définition de l'enthalpie.**

**Définition :** On appelle enthalpie et on note H, la fonction d'état définie par la relation :  $H = U + PV$

- C'est une grandeur énergétique qui s'exprime en Joule (J).
- Elle est extensive.

**Propriété :** Lors d'une transformation monobare, le transfert thermique reçu par le système est donné par la variation de l'enthalpie du système :  $Q = \Delta H$

**c. Enthalpie du gaz parfait.**

La loi des gaz parfait s'exprime :  $PV = nRT$

**Gaz parfait monoatomique :** Pour un gaz parfait monoatomique, on sait exprimer l'énergie interne  $U = \frac{3}{2} nRT$

On en déduit que l'enthalpie du gaz parfait monoatomique s'exprime :  $H = \frac{5}{2} nRT$

**Gaz parfait diatomique (à température ambiante) :** Pour un gaz parfait diatomique, on sait exprimer l'énergie interne  $U = \frac{5}{2} nRT$  On en déduit que l'enthalpie du gaz parfait diatomique s'exprime :  $H = \frac{7}{2} nRT$

**3.2. Capacité thermique à pression constante.****a. Définition.**

- La variation d'énergie interne U permet de déterminer le transfert thermique reçu par un système lors d'une transformation isochore puisque le travail des forces de pression est nul et qu'on aboutit à  $Q = \Delta U$ 
  - En regardant l'énergie interne U comme une fonction d'état des variables d'état (T,V), nous avons défini la capacité thermique à volume constant par la relation :  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V (T, V)$
- De la même manière, la variation de l'enthalpie H permet de déterminer le transfert thermique reçu par un système lors d'une transformation monobare.
  - On va donc regarder l'enthalpie H comme une fonction d'état des variables d'état (T,P) et définir la capacité thermique à pression constante à partir de cette nouvelle fonction d'état.

**Définition :** La capacité thermique à pression constante  $C_P$  d'un système est définie comme la dérivée partielle de la fonction d'état enthalpie, lorsque les variables d'état sont T et P. On traduira donc ceci mathématiquement

par :  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$   $C_P$  s'exprime en  $J.K^{-1}$  (grandeur extensive)

On définit alors la capacité thermique molaire par :  $C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$  (n est le nombre de mole de gaz) en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

Et la capacité thermique massique :  $c_P = \frac{C_P}{m}$  (m est la masse du gaz) en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ .

On note donc finalement que la variation d'enthalpie à pression constante pour un système de quantité de matière n ou de masse m s'écrit :  $dH = C_P dT = n C_{P,m} dT = m c_P dT$

Et donc qu'entre deux états de même volume et de température  $T_1$  et  $T_2$  :  $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$

**b. Le gaz parfait.**

Pour le gaz parfait, on sait que  $PV = nRT$ , on en déduit alors la relation de Mayer:  $C_{P,m} - C_{V,m} = R$

On introduit le rapport  $\gamma$  des capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant :  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

On peut alors exprimer en fonction de  $\gamma$  et R les capacités thermiques molaires :  $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$  et  $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

Ce rapport  $\gamma$  est mesurable expérimentalement, pour l'air qui est un mélange de deux gaz diatomiques on trouve un rapport de 1,4 correspondant bien à la valeur théorique donnée précédemment.

**Energie : conversions et transferts**

Pour finir, l'enthalpie du gaz parfait n'est fonction que de la température, on peut exprimer une variation de l'enthalpie uniquement en fonction des variations de température :  $dH = C_p dT$

**On dit que le gaz parfait respecte la seconde loi de Joule et alors**  $\Delta H = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T$

**c. La phase condensée indilatable et incompressible.**

Pour une phase indilatable et incompressible, on a déjà établi  $dU = C_v dT$

On cherche alors ce qu'il en est pour les variations de l'enthalpie. En repartant de la définition, on peut exprimer la différentielle de l'enthalpie par :  $dH = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV$

Le dernier terme est toujours nul pour une phase indilatable et incompressible. On cherche alors à évaluer l'influence du second terme pour ce type de phase condensée.

Pour cela, on va comparer les volumes molaires de ces phases avec le volume molaire d'un gaz.

Pour l'eau liquide :  $M = 18g.mol^{-1}$ ,  $\rho = 1kg.L$  ce qui donne un volume molaire de :  $V_m = \frac{M}{\rho} = 1,8.10^{-2} L.mol^{-1}$

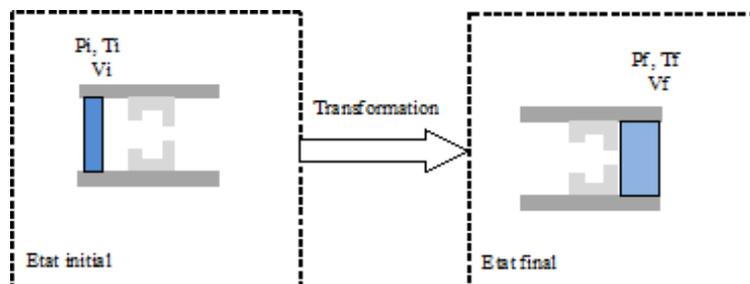
Pour un gaz parfait à température et pression habituelles on a :  $V_m = \frac{RT}{P} = 24,4L$  ( $T=298K$ ,  $P=1bar$ ).

Le volume molaire des phases condensées n'est pas strictement nul, mais il est en général très faible devant le volume molaire des gaz. On en déduit les résultats suivants.

- Les variations d'enthalpie molaire et d'énergie interne molaire sont reliées par :  $dH_m = dU_m + V_m dP \approx dU_m$
- La variation de l'enthalpie d'une phase condensée s'exprime donc généralement uniquement en fonction de la température :  $dH \approx dU \approx C(T)dT$
- Les capacités thermiques à pression constante et à volume constant d'une phase condensée sont quasiment égales :  $C_p \approx C_v \approx C$
- On retiendra pour finir l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide (à volume et/ou à pression constante) :  $c_{eau} = 4,18kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ .

**3.3. Exemple d'application 1 : La détente de Joule-Thomson.****a. Présentation.**

On considère  $n$  moles de gaz en contact avec un réservoir maintenu à la pression  $P_i$  et température  $T_i$ , occupant un volume  $V_i$  dans l'état initial. Il traverse un système qui ne lui apporte aucun travail, et ressort au contact d'un réservoir à la pression  $P_f$ , et la température  $T_f$  occupant un volume  $V_f$ . Le système est entièrement calorifugé.

**b. Application du premier principe.**

Le premier problème à régler est de redéfinir le système en y incluant le système dans lequel la détente a lieu. En effet, on ne sait pas caractériser les échanges thermiques ni le travail sur le volume de gaz dans l'appareil.

On définit alors un système fermé plus adapté à notre étude de la manière suivante :

- Etat initial, on considère le volume de gaz à l'entrée + le système + gaz engagé dans le système.
- Etat final, on considère le volume de gaz à la sortie + le système + gaz engagé dans le système.

On suppose que le système a atteint un régime de fonctionnement stationnaire.

- Le système est isolé thermiquement, il n'y a donc aucun échange thermique avec le milieu extérieur dans le système. A l'entrée le volume de gaz a la même température que dans la conduite amont, il n'y a donc aucun transfert thermique à l'entrée, et par le même raisonnement aucun transfert thermique à la sortie :  $Q = 0$ .
- Lors de la transformation, deux travaux dus aux forces de pression s'exercent sur le système. Le travail en entrée s'exprime :  $W_{entrée} = P_i V_i$ , celui en sortie s'exprime  $W_{sortie} = -P_f V_f$

En appliquant le premier principe, on obtient alors :  $(U_f - U_i) = P_i V_i - P_f V_f$

**Conclusion :** Lorsqu'on réalise une détente de Joule Thomson pour un gaz, on réalise une transformation au cours de laquelle l'enthalpie est conservée :  $\Delta H = 0$

**c. Cas du gaz parfait.**

Pour un gaz parfait, l'enthalpie varie en fonction de la température uniquement, on en déduit que lors d'une détente de Joule Thomson, la température ne varie pas :  $T_f = T_i$ .

$P_f$  et  $P_i$  sont connues d'après les caractéristiques du système, et on en déduit que :  $P_f V_f = P_i V_i$

### 3.4. Exemple d'application 2 : Transformation adiabatique quasistatique du GP.

Pour une transformation adiabatique, la chaleur reçue par le système est nulle.  $\delta Q=0$  sur chaque étape infinitésimale et  $Q=0$  au total.

Chaque étape infinitésimale s'effectue entre deux états d'équilibre du système étudié, on peut donc établir l'expression du travail infinitésimal sous la forme :  $\delta W = -P_{ext}dV = -PdV$

En appliquant le premier principe, on obtient alors :  $dU = \delta W = -PdV$

**Puisqu'on a affaire à un gaz parfait :**

- la variation de l'énergie interne s'exprime :  $dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT$
- La pression peut s'exprimer sous la forme :  $P = \frac{nRT}{V}$

On obtient finalement :  $nRT \left( \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) = 0$  et on obtient la relation :  $TV^{\gamma-1} = const$

#### Enoncés de la loi de Laplace :

Lors d'une transformation adiabatique quasistatique d'un GP, ce dernier vérifie les relations suivantes qui sont toutes équivalentes (i.e. elles contiennent les mêmes renseignements) appelées loi de Laplace :

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma ; P^{1-\gamma}T^\gamma = P_0^{1-\gamma}T_0^\gamma ; V^{\gamma-1}T = V_0^{\gamma-1}T_0$$

(P,V,T) sont les grandeurs d'état pour le système à une étape quelconque de la transformation.

(P<sub>0</sub>,V<sub>0</sub>,T<sub>0</sub>) sont les grandeurs d'état pour le système dans l'état de référence (l'état initial le plus souvent).

### 3.5. Exemple d'application 3 : Transformation polytropique du GP.

En pratique, il est très difficile de réaliser une transformation qui soit parfaitement isotherme (menant à une relation du type  $PV = cste$ ) ou parfaitement adiabatique quasi statique (menant à une relation du type  $PV^\gamma = cste$ ). L'évolution du système se situe alors entre ces deux situations idéales.

**Définition :** lors d'une transformation polytropique de facteur k, on suppose que le système suit une loi d'état d'un type intermédiaire entre les deux cas idéaux isotherme et adiabatique quasi statique :  $PV^k = cste$  avec  $1 < k < \gamma$ .

Le travail des forces de pression s'exprime alors :

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV = -cste \frac{dV}{V^k} = -\frac{cste}{k-1} d\left(\frac{1}{V^{k-1}}\right) = \frac{1}{k-1} d\left(\frac{cste}{V^k}\right) = \frac{1}{k-1} d(PV)$$

En utilisant la loi des gaz parfait on a alors :  $\delta W = \frac{nR}{k-1} d(T)$

En utilisant le premier principe, on a alors accès au transfert thermique :  $dU = \delta W + \delta Q$

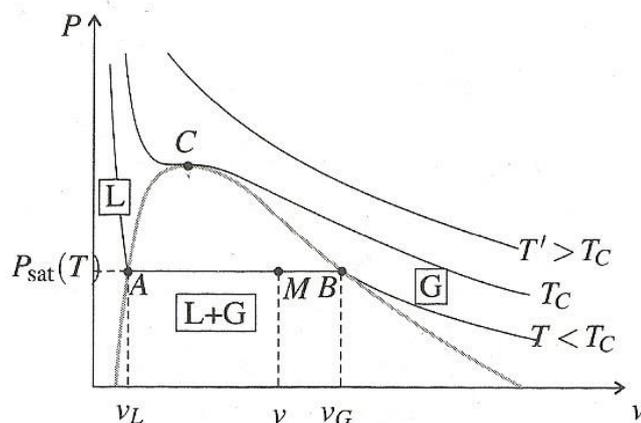
Pour un gaz parfait :  $dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT$  ce qui donne :  $\delta Q = \frac{nR(k-\gamma)}{(\gamma-1)(k-1)} dT$

## 4. Enthalpie associée à une transition de phase.

### 4.1. Introduction sur l'exemple de la vaporisation d'un corps pur.

On considère une masse m de corps pur initialement en phase liquide et auquel on fait subir une détente isotherme à la température  $T < T_C$  qui l'amène dans un état où il est entièrement gazeux.

- Dans un premier temps, le liquide est seul dans le système et la détente entraîne l'augmentation du volume en suivant l'isotherme d'Andrews à la température T, puis on atteint le point A où débute la transition de phase.



- Dans un second temps, la vaporisation du système s'effectue à la température T et pression constante  $P_{sat}(T)$ . La phase de vaporisation au cours de la détente est par conséquent isobare. On atteint alors le point B.
- Dans un dernier temps, le volume du gaz continue à augmenter toujours en suivant l'isotherme d'Andrews.

Au cours de la seconde étape durant laquelle s'effectue la vaporisation, le liquide et le gaz sont dans les conditions de température et de pression fixée ( $T, P_{\text{sat}}(T)$ ). L'enthalpie massique du corps pur dans chaque phase est donc constante au cours de la vaporisation et sont données par :  $h_L(T, P_{\text{sat}})$  et  $h_V(T, P_{\text{sat}})$

L'enthalpie du système est modifiée au cours de la seconde étape. Au point A, elle s'exprime  $H_A = mh_L(T, P_{\text{sat}})$  et au point B elle s'exprime  $H_B = mh_V(T, P_{\text{sat}})$

La variation de l'enthalpie du système au cours de la vaporisation s'exprime alors :  $H_B - H_A = m(h_V(T, P_{\text{sat}}) - h_L(T, P_{\text{sat}}))$

#### 4.2. Définition des enthalpies de changement d'état.

**Définition :** On appelle enthalpie molaire de vaporisation d'un corps pur, et on la note  $\Delta_{\text{vap}}H$ , la différence de l'enthalpie molaire du corps pur considéré en phase vapeur et en phase liquide à la pression  $P_O$  et à la température  $T_O$  de changement de phase.  $\Delta_{\text{vap}}H = [H_{v,m}(P_O, T_O) - H_{l,m}(P_O, T_O)]$

Selon le même principe, on définit l'enthalpie molaire de fusion, l'enthalpie molaire de sublimation, et les enthalpies massiques de fusion, vaporisation et sublimation.

On utilise souvent le terme de chaleur latente (de vaporisation) à la place de l'enthalpie molaire de changement de phase. On utilise alors la notation  $L$ .  $L_{\text{vap}} = \Delta_{\text{vap}}H$

#### Propriétés :

- L'enthalpie molaire (ou massique) de changement d'état d'un corps pur ne dépend que d'une variable d'état (pression  $P_O$  ou température  $T_O$ ) puisque ces deux paramètres sont liés lors d'un changement de phase.
- Lors d'un changement d'état à pression constante (par exemple une vaporisation), la variation d'enthalpie du système s'exprime en fonction de l'enthalpie molaire de changement de phase (ici celle de vaporisation) par :  $\Delta H = \Delta_{\text{vap}}H n_{L \rightarrow V}$  où  $n_{L \rightarrow V}$  désigne la quantité de matière du corps pur qui est vaporisée.

Lorsqu'on étudie un changement de phase, il s'effectue généralement à pression constante  $P_O$ .

Le premier principe pour une transformation monobare s'écrit sous la forme :  $\Delta H = Q$

En utilisant alors les propriétés de l'enthalpie de changement d'état, on peut alors montrer (ici sur l'exemple de la vaporisation) que la chaleur reçue par le système est exprimée par :  $Q = \Delta H = \Delta_{\text{vap}}H n_{L \rightarrow V}$

#### 4.3. Exemple d'étude.

##### a. Chaleur reçue au cours d'une liquéfaction.

On considère une masse  $m$  de corps pur initialement en phase gaz à la température  $T$  sous la pression  $P$ . On lui fait alors subir une compression isotherme à la température  $T$  qui l'amène dans l'état décrit par le point M du diagramme de Clapeyron précédent.

- Dans la première étape, le gaz subit une compression isotherme l'amenant de l'état  $(T, P)$  à l'état  $(T, P_{\text{sat}}(T))$ . En appliquant le premier principe, on obtient :  $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$

On obtient alors pour la différentielle de l'enthalpie :  $dH = \delta Q + VdP$

Si on applique le modèle du gaz parfait, on obtient alors  $\Delta H_1 = 0$  et  $\int_P^{P_{\text{sat}}} VdP = nRT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P}\right)$

On en conclut que  $Q_1 = -\frac{m}{M} RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P}\right)$

- Dans la seconde étape, le gaz est liquéfié partiellement en passant du point B au point M du diagramme de Clapeyron.

Si les forces de pressions sont les seules à apporter du travail au système, on sait que le premier principe amène à la conclusion :  $\Delta H_2 = Q_2$

Au cours de la transition de phase de B à M, la variation d'enthalpie s'exprime :  $\Delta H_2 = -\Delta h_{\text{vap}} \cdot m_{V \rightarrow L}$

Et le théorème des moments nous permet d'obtenir en M :  $w_L = \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$  et par conséquent  $m_L = m \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$

Cette masse de liquide en M est celle formé au cours de la liquéfaction d'où :  $\Delta H_2 = -\Delta h_{\text{vap}} \cdot m \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$

On arrive à la conclusion que sur cette seconde étape le système a reçu une chaleur :  $Q_2 = \Delta H_2 = -\Delta h_{\text{vap}} \cdot m \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$

La chaleur totale reçue par le système au cours de la transformation est alors avec les modèles appliqués dans cette étude :  $Q = Q_1 + Q_2 = -\frac{m}{M} RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P}\right) - \Delta h_{vap} m \frac{MB}{AB} < 0$

Le système fournit alors de la chaleur à son environnement dans les deux étapes de la transformation.

**b. Enthalpie massique du système sous deux phases.**

Etudions à nouveau la configuration relative des points A, B et M.

L'enthalpie du système au point A est :  $H_A = mh_L(T, P_{sat})$

L'enthalpie du système au point B est :  $H_B = mh_V(T, P_{sat})$

L'enthalpie du système au point M est :  $H_M = mh_M = m_L h_L(T, P_{sat}) + m_V h_V(T, P_{sat})$

On obtient à nouveau les relations qu'on avait établies pour le volume lorsqu'on avait introduit le théorème des moments. On observe donc que l'enthalpie massique en M est le barycentre des enthalpies massiques de la phase liquide et de la phase gaz affectées des poids relatifs correspondants aux titres massiques des deux phases :  $h_M = w_L h_L(T, P_{sat}) + w_V h_V(T, P_{sat})$  avec les titres massiques obtenus par lecture graphique sur le diagramme de Clapeyron.

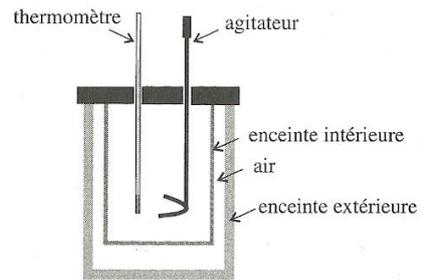
**Capacités exigibles**

- Connaître et utiliser le vocabulaire usuel des transformations thermodynamiques : isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme, quasi-statique
- Reconnaître une transformation adiabatique
- Établir, pour un système clairement défini, un bilan énergétique faisant intervenir travail W et transfert thermique Q
- Compter algébriquement les échanges d'énergie
- Exploiter les propriétés d'extensivité et le caractère de fonction d'état de l'énergie interne
- Distinguer le statut de la variation d'énergie interne du statut des termes d'échange
- Calculer le travail des forces de pression par découpage en transformations élémentaires et intégration sur un chemin donné
- Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme (P, V)
- Connaître et utiliser l'expression du travail des forces de pression extérieure dans le cas d'une transformation isochore, d'une transformation monobare et d'une transformation réversible
- Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement
- Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation d'énergie interne ΔU
- Définir l'enthalpie d'un système
- Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final
- Savoir que H ne dépend que de T pour un gaz parfait et pour une phase condensée indilatable et incompressible (deuxième loi de Joule) et savoir que ce résultat est restreint à ces modèles
- Calculer une variation d'enthalpie à partir d'une capacité thermique à pression constante
- Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide (avec la bonne unité !)
- Définir l'enthalpie de changement d'état
- Exploiter les propriétés d'extensivité, d'additivité et le caractère de fonction d'état de l'enthalpie.
- Réaliser des bilans enthalpiques incluant des transitions de phase à l'aide de transformations auxiliaires

**Exercice 1 : Calorimétrie.**

Dans cet exercice, on présente le principe des expériences de calorimétrie. Cet exercice type peut être abordé comme une extension du cours.

Un calorimètre est un récipient composé d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure fermée par un couvercle percé de petites ouvertures pour y introduire différents éléments : Thermomètre, agitateur, résistance électrique... selon l'expérience. On considère, dans le cadre des expériences de calorimétrie que le contenu de la cuve intérieure est isolé thermiquement de l'environnement et que la transformation est monobare.



**Premier exemple d'application :**

On considère un calorimètre dont on néglige dans un premier temps la capacité thermique. On place dans ce calorimètre une masse  $m_1=1\text{kg}$  d'eau liquide de capacité thermique massique  $c=4,18\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  en équilibre thermique avec l'atmosphère de température  $T_1=20^\circ\text{C}$ .

On ajoute alors au système une masse  $m_2=0,5\text{kg}$  d'eau à la température  $T_2=65^\circ\text{C}$ .

- Déterminer la température finale  $T_f$  du système.

On observe en fait que la température finale est de  $2^\circ\text{C}$  inférieure à celle déterminée précédemment et on attribue cette variation à la capacité thermique du calorimètre en lui-même.

- Déterminer  $m_C$  la masse équivalente en eau du calorimètre, c'est-à-dire la masse d'eau qui présente une capacité thermique égale à celle du calorimètre.

On place à nouveau une masse  $m_1$  d'eau liquide à la température ambiante  $T_1$  dans le calorimètre. On y plonge alors une résistance  $R=100\Omega$  de capacité thermique négligeable et on fait circuler un courant d'intensité  $i=1\text{A}$  pendant 10 min.

- Déterminer la nouvelle température  $T_C$  du système une fois le courant éteint.

**Second exemple d'application :**

Dans un calorimètre dont la masse équivalente en eau est  $m_C = 41\text{g}$ , on place  $m_1 = 90\text{g}$  d'eau, le système présente alors une température  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ . On plonge alors dans le calorimètre une barre de cuivre de masse  $m_2 = 300\text{g}$  préalablement placée dans une étuve de température  $T_2 = 70^\circ\text{C}$ . On mesure une température finale de  $29^\circ\text{C}$ .

- Déterminer la capacité thermique massique du cuivre.

**Troisième exemple d'application :**

Dans un calorimètre dont la masse équivalente en eau est  $m_C = 41\text{g}$ , on place  $m_1 = 200\text{g}$  d'eau, le système présente alors une température  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ . On y plonge alors une masse  $m_2 = 10\text{g}$  de glace à la température  $T_2 = 0^\circ\text{C}$ . On mesure une température finale de  $16^\circ\text{C}$ . Valeur numérique à revoir ;  $l_f=336\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

- Déterminer la chaleur latente de fusion de la glace.

**Exercice 2 : Etude d'une transformation.**

Une certaine quantité de matière de gaz parfait monoatomique est initialement dans l'état A défini par  $V_A=10,0\text{L}$ ,  $T_A=300\text{K}$  et  $P_A=1,00\cdot 10^5\text{Pa}$ .

Le gaz subit alors une transformation isochore quasi-statique l'emmenant dans l'état B avec  $T_B=350\text{K}$ , puis une isotherme l'emmenant à l'état C avec  $P_C=1,00\cdot 10^5\text{Pa}$ .

- Récapituler dans le tableau suivant les pressions, températures et volumes dans les différents états.

	A	B	C
V (en L)			
P (en bar)			
T (en K)			

- Représenter ces évolutions dans un diagramme de Clapeyron (P,V)
- Evaluer le transfert thermique  $Q_{AB}$  échangé par le gaz pendant la transformation AB.
- Evaluer le transfert thermique  $Q_{BC}$  pendant la transformation BC.
- En déduire le transfert thermique total Q pendant la transformation ABC.

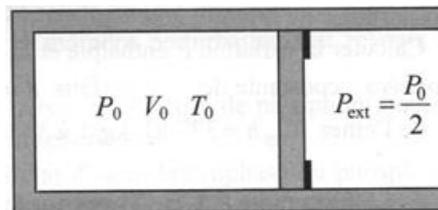
Dans une autre expérience, le gaz passe directement de l'état A à l'état C par une transformation isobare réversible.

- Quel est le transfert thermique  $Q'$  échangé par le gaz lors de cette transformation ?
- Conclure : quel statut accorder à U ? à Q ? à W ?

**Exercice 3 : détente d'un gaz parfait.**

Une certaine quantité de matière  $n$  d'un gaz, supposé parfait, est enfermée dans un récipient aux parois parfaitement calorifugées ; l'une des parois est mobile horizontalement, sans frottement.

Dans l'état initial (figure ci-contre), la paroi est bloquée et le gaz occupe alors un volume  $V_0$ , à une température  $T_0$  et sous une pression  $P_0$ .



On débloque alors la paroi mobile et le gaz se détend spontanément, jusqu'à un nouvel état d'équilibre caractérisé par les paramètres  $V_1$ ,  $T_1$  et  $P_1$ .

1. Quel modèle va-t-on appliquer à l'environnement extérieur ? En déduire la pression finale  $P_1$ .
2. Redémontrer l'expression de la capacité thermique à volume constant en fonction du coefficient  $\gamma$ .
3. Par application du premier principe, déterminer  $V_1$  et  $T_1$ . Vérifier qu'il s'agit bien d'une détente.
4. Le gaz s'est-il réchauffé ou refroidi ?

On suppose maintenant qu'on effectue la même transformation mais de manière quasi-statique, passant d'une pression initiale  $P_0$  à une pression finale  $P_0/2$ .

5. Déterminer la température  $T_2$  du gaz dans l'état final, ainsi que le volume final  $V_2$  du gaz.
6. Déterminer alors le travail  $W_{02}$  reçu par le gaz au cours de la transformation.
7. Comparer  $W_{02}$  et  $W_{01}$ , et préciser le statut à accorder au travail reçu par un système au cours d'une transformation.

**Exercice 4 : quand il fait vraiment trop chaud.**

Pour se rafraîchir, Toto a commandé au bar un diabolo fraise (version politiquement correcte)... Malheureusement, pris par la discussion, il a oublié sa consommation et lorsqu'il s'y intéresse à nouveau, elle a perdu toute sa fraîcheur. Dans son verre rempli (15 cL), il plonge un thermomètre et mesure 16 °C. Il décide d'aller chercher au congélateur un glaçon (de volume 10 cm<sup>3</sup> et de température -18°C) pour refroidir sa boisson.

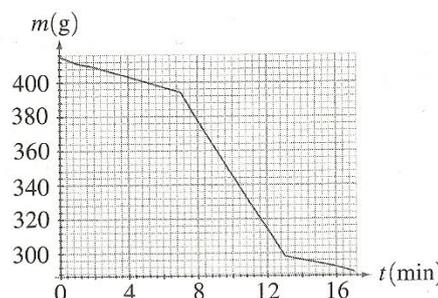
1. Montrer que l'évolution de l'ensemble {boisson + glaçon} est isenthalpique.
2. Exprimer puis évaluer numériquement la variation d'enthalpie  $\Delta H_{\text{fonte}}$  du glaçon entre l'état initial et l'état d'eau liquide à 0°C.
3. En introduisant les grandeurs et notations nécessaires, obtenir une équation permettant de calculer la température de l'état final. On supposera que cette température d'équilibre est supérieure à 0 °C.
4. Evaluer numériquement la température du mélange une fois le glaçon fondu.

Données : enthalpie massique de fusion de l'eau :  $\Delta_{\text{fus}}h = 336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$   
 masse volumique de la glace :  $\rho_G = 0,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 capacité thermique massique de la glace :  $c_{P,G} = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

**Exercice 5 : vaporisation de l'azote**

On place de l'azote liquide dans un récipient non calorifugé posé sur une balance et on relève l'évolution de la masse de l'azote au cours du temps.

On apporte sur un intervalle de temps  $\Delta t$  un travail électrique via une résistance parcourue par un courant d'intensité  $I=2,95\text{A}$  sous une tension  $U=16,5\text{V}$ .



1. Analyser la courbe proposée en expliquant l'origine de la rupture de pente observée.
2. Montrer que la mesure des pentes sur la courbe permet de déterminer l'enthalpie de vaporisation de l'azote. Effectuer l'estimation numérique de cette enthalpie.

**Exercice 6 : transpiration.**

1. Quel volume d'eau par minute faut-il éliminer par transpiration pour débarrasser votre corps des 75 W de puissance thermique correspondant à votre métabolisme lorsque vous êtes au repos ?

On prendra la température de la peau égale à 33 °C et l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à cette température égale à 2420 kJ·kg<sup>-1</sup>.

2. Commenter, sachant qu'un être humain évacue en moyenne par transpiration environ 0,5 L d'eau par jour.
3. Le fait de s'essuyer avec une serviette aide-t-il au refroidissement du corps ?