

Bilan d'énergie et premier principe de la thermodynamique.

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

3.1. Etude de la transformation d'un système fermé.

a. 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 : l'air enfermé dans un cylindre de moteur est un exemple de système fermé (mais non isolé), il peut recevoir du travail quand on pousse sur le piston qui ferme le cylindre. En général la compression qui en découle génère un échauffement qui va entraîner un transfert thermique du gaz vers l'environnement extérieur.

- 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.

b. 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 : 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 étudié et l'environnement extérieur pris comme un thermostat dont la température est invariante et égale à T_{ext} .
- ➔ On définit un thermostat comme un système dont la capacité thermique est suffisamment grande pour que les variations de température engendrées par les échanges thermiques qu'il effectue soient négligeables.
 - 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} .
- ➔ On définit un réservoir de pression comme un système dont le volume est suffisamment grand pour que les variations de pression engendrées par les échanges énergétiques qu'il effectue soient négligeables.

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 avec le thermostat extérieur.
- 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 avec le réservoir de pression extérieur.

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).

3.2. Travail des forces de pression.

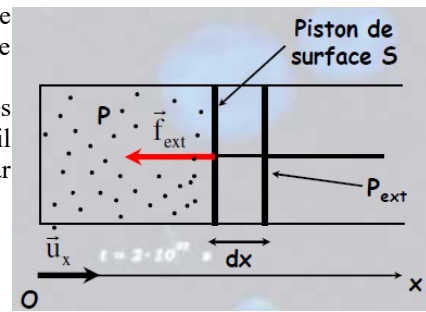
a. Introduction de l'expression sur un exemple simple.

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.

Pour calculer le travail reçu par le système, il faut toujours considérer les actions de son environnement sur le système. On s'intéresse ici au travail fourni par la force de pression exercée sur le piston mobile par l'environnement extérieur $\vec{F}_{P_{ext}} = -P_{ext} S \vec{e}_x$

Le travail élémentaire de cette force est $\delta W = \vec{F}_{P_{ext}} \cdot d\vec{l} = -P_{ext} S \cdot \vec{e}_x dx \vec{e}_x$

Finalement on peut l'exprimer sous la forme $\delta W = -P_{ext} dV$



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 $\delta W_p = -P_{ext} dV$ 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 reçu par un système lors d'une transformation depuis un état initial d'équilibre A de volume V_A jusqu'à un état final d'équilibre B de volume V_B s'exprime toujours par $W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} dV$

c. Travail des force de pression pour une transformation isochore.

Lors d'une transformation isochore le volume ne varie pas.

Le travail des forces de pression lors d'une transformation isochore est nul.

d. Travail des forces de pression pour une transformation monobare.

Le système reçoit un travail des forces de pression d'un unique réservoir de pression, de pression constante P_0 .

Le travail reçu par un système lors d'une transformation depuis un état initial d'équilibre A de volume V_A jusqu'à un état final d'équilibre B de volume V_B s'exprime alors $W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} -P_0 dV = -P_0 (V_B - V_A)$

3.3. Interprétation dans le diagramme de Watt.

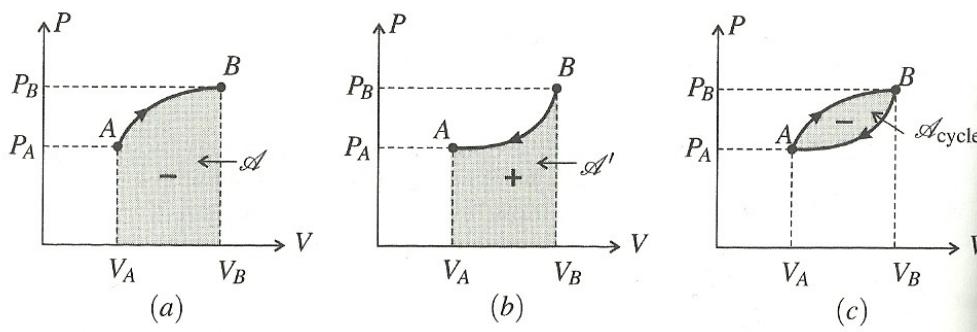
Sur un diagramme de Watt, on représente la pression en fonction du volume du système.

Quelle que soit la transformation, on peut placer les deux points correspondants à l'état initial et à l'état final du système de coordonnées (V_A, P_A) et (V_B, P_B) .

Pour les transformations quasistatiques, la pression du système est définie tout au long de la transformation, on peut alors représenter aussi le chemin suivi par le système pour aller de A en B.

Pour une étape infinitésimale et quasistatique, on peut alors écrire le travail sous la forme $\delta W_p = -P dV$

Pour une transformation quasi statique de A en B le travail s'écrit $W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} -P dV$



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 ci dessus :

- 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.

Energie : conversions et transferts

- 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 est une grandeur d'échange caractéristique d'une transformation.

3.4. 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 thermique 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. Ce mécanisme est universel mais il est généralement très lent.
- **Le rayonnement électromagnétique est un mécanisme de transferts thermiques qui a lieu sans milieu matériel pour s'effectuer.** C'est un mécanisme de transfert énergétique lié aux ondes électromagnétiques produites par les systèmes étudiés. Il explique par exemple comment le Soleil chauffe la surface de la Terre.
- **La convection est le mécanisme de transfert thermique associé au déplacement de la matière dans le système.** Il est généralement plus rapide que la conduction mais il faut pour cela que le système étudié soit un fluide et qu'il soit en mouvement.

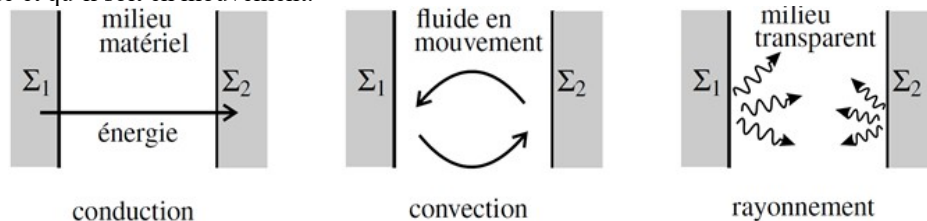


Figure : Les trois modes de transfert thermique : dans chaque cas, le système Σ_1 de température T_1 cède de l'énergie au système Σ_2 de température $T_2 < T_1$

b. Transformation adiabatique et transformation monotherme.

Deux situations typiques et diamétralement opposées caractérisent la plupart du temps les transformations étudiées dans le cadre du 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**. Si la transformation est brutale, elle est alors **monotherme**. Si la transformation est quasistatique, elle est alors **isotherme**.

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 parfois amené à décomposer une transformation a priori monotherme en deux étapes :

- Une première étape rapide, où elle est adiabatique car les transferts thermiques n'ont pas le temps d'être effectués.
- Une seconde étape lente où l'équilibre mécanique est obtenu (la pression dans le système est constante) mais où les transferts thermiques s'effectuent.

2. Le premier principe de la thermodynamique.

3.1. *Enoncé du premier principe.*

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

$$d(E_{C,macro} + U) = \delta Q + \sum \delta W_i \quad (\text{Pour une transformation infinitésimale})$$

$$\Delta(E_{C,macro} + U) = Q + \sum W_i \quad (\text{Pour une transformation globale})$$

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

δQ et Q désignent le transfert thermique **recu** par le système au cours de la transformation. δW_i et W_i désignent les travaux **recus** par le système au cours de la transformation.

3.2. *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 recus 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 cas suivants :

- Le travail des forces de pression sur le système.
- Les travaux mécaniques fournis par les forces qui sont appliquées au système.
- Le travail électrocinétique fourni au système par un générateur électrique.

Des illustrations de ces travaux seront proposés dans les exercices de TD.

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

c. Transferts thermiques recus par le système.

Les transferts thermiques (ou chaleurs) reçu(e)s par le système sont des transferts d'énergie qui ont lieu à une échelle microscopique via les mécanismes déjà cités précédemment.

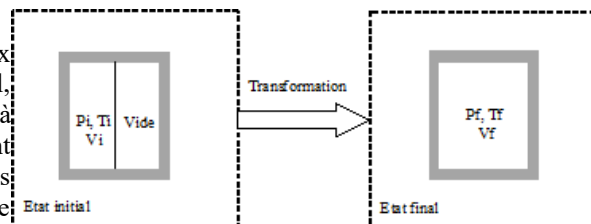
Propriété : Deux cas sont possibles pour la détermination de la chaleur reçue par un système au cours d'une transformation :

- 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. On emploie alors le premier principe de la thermodynamique pour la déterminer.

3.3. *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 : $U_f - U_i = 0$

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 pour un gaz parfait, la température ne varie pas $T_f - T_i = 0$

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

Le système étudié est un **gaz parfait** et la transformation est supposée isotherme depuis un état initial A vers un état final B. On sait que la transformation est quasistatique et qu'on peut toujours écrire la LGP

$$Q_{A \rightarrow B} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

a. Détermination du travail des forces de pression :

Le travail reçu par le système par les forces de pression s'exprime $\delta W_p = -P_{ext} dV$

La transformation est quasi-statique donc $P_{ext} = P = \frac{nRT_0}{V}$.

Pour une transformation d'un état A à un état B On obtient $W_{p,A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

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 $U_B - U_A = 0$

c. Transfert thermique :

En appliquant le premier principe, et en supposant que :

- le système étudié n'a pas de mouvement macroscopique
- Il n'y a aucun travail autre que celui des forces de pression

On obtient $Q_{A \rightarrow B} = (U_B - U_A) - W_{p,A \rightarrow B}$ et finalement le transfert thermique reçu est $Q_{A \rightarrow B} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

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

3.1. Introduction de l'enthalpie.

a. Étude de la transformation monobare.

On considère un système 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 $W_{p,A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} dV = P_{ext}(V_B - V_A)$

On peut alors appliquer le premier principe de la thermodynamique au système $U_B - U_A = Q_{A \rightarrow B} + W_{p,A \rightarrow B}$

On obtient alors $Q_{A \rightarrow B} = (U_B + P_{ext} V_B) - (U_A + P_{ext} V_A)$

La transformation étant monobare, on vérifie pour les états initial et final $P_{ext} = P_b = P_A$

On obtient donc $Q_{A \rightarrow B} = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A)$

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 $Q_{A \rightarrow B} = H_B - H_A$ (lorsqu'il est soumis aux seules forces de pression).

c. Enthalpie du gaz parfait.

La loi des gaz parfait donne la relation $PV = nRT$

Pour un gaz parfait monoatomique : on sait que l'énergie interne est $U = \frac{3}{2} nRT$ on en déduit $H = \frac{5}{2} nRT$

Pour un gaz parfait diatomique (à température ambiante) : on sait que l'énergie interne est $U = \frac{5}{2} nRT$ on en déduit $H = \frac{7}{2} nRT$

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 $Q_{A \rightarrow B; isoV} = U_B - U_A$

Energie : conversions et transferts

- 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 ou isobare $Q_{A \rightarrow B; \text{isob}} = H_B - H_A$

- 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 d'un système est la dérivée partielle de la fonction d'état enthalpie pour les variables d'état (T, P) $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ Elle s'exprime en J.K^{-1} c'est une grandeur extensive.

On définit la capacité thermique molaire par $C_{P,m} = \frac{C_P}{n} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (n est la quantité de matière)

Et la capacité thermique massique par $c_p = \frac{C_P}{m} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (m est la masse)

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 pression et de température T_A et T_B $\Delta H = \int_{T_A}^{T_B} C_P(t) dT$

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 γ 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 γ et R les capacités thermiques molaires $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

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.

On dit que le gaz parfait respecte la seconde loi de Joule et on exprime $H_B - H_A = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$

Pour rappel le gaz parfait respecte la première loi de Joule et on exprime $U_B - U_A = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$

c. La phase condensée indilatable et incompressible.

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

En repartant de la définition, on peut exprimer la différentielle de l'enthalpie par $dH = dU + d(PV) = dU + V dP + P dV$

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 : $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ kg.L}^{-1}$ d'où le volume molaire $V_m = \frac{M}{\rho} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$

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

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

Les variations d'enthalpie molaire et d'énergie interne molaire sont quasiment égales pour une PCII reliées par $dH_m = dU_m + V_m dP \approx dU_m$ Les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant d'une phase condensée sont quasiment égales $C_{P,m} = C_{V,m} = C_m$

Ordre de grandeur :

On retiendra l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

3.3. Exemple d'application 3 : La détente de Joule-Thomson.

a. Présentation.

On considère n moles de gaz qui traverse un système noté Σ . Le gaz est issu d'un réservoir de pression P_1 de température T_1 , il occupe dans ces conditions un volume V_1 . Il ressort au contact d'un réservoir de pression P_2 de température T_2 , il occupe dans ces conditions un volume V_2 . Le système est entièrement calorifugé et aucun travail actif n'est reçu par le fluide lors de la traversé du système Σ .

b. Application du premier principe.

Le premier problème à régler est de définir un système fermé sur lequel appliquer le premier principe, le système Σ étant clairement ouvert. On construit donc le système Σ^* de la manière suivante :

- A l'instant t , l'état initial $\Sigma^*(t)$ est composé du volume de gaz à l'entrée (P_1, T_1, V_1) + le système $\Sigma(t)$.
- A l'instant $t+dt$, l'état final $\Sigma^*(t+dt)$ est composé du volume de gaz à la sortie (P_2, T_2, V_2) + le système $\Sigma(t+dt)$.

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

- Il n'y a 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, pour la transformation de Σ^* entre les instant t et $(t+dt)$ on obtient donc un transfert thermique total nul : $Q = 0$.
- Lors de la transformation, deux travaux dus aux forces de pression s'exercent sur le système. Le travail en entrée s'exprime $W_1 = P_1 V_1$, celui en sortie s'exprime $W_2 = -P_2 V_2$

En appliquant le premier principe sur cette transformation du système fermé Σ^* , en négligeant les variations d'énergie cinétique du gaz entre l'entrée et la sortie, on obtient $U^*(t+dt) - U^*(t) = P_1 V_1 - P_2 V_2$

Avec la description des états initial et final : $U^*(t) = U(t) + U_1$ et $U^*(t+dt) = U(t+dt) + U_2$

En régime stationnaire, on en déduit $U(t+dt) = U(t)$ puis $U^*(t+dt) - U^*(t) = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

Finalement on obtient pour la détente de Joule-Thomson le bilan $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

Conclusion : Lorsqu'on réalise une détente de Joule Thomson pour un fluide, on réalise une transformation au cours de laquelle l'enthalpie est conservée $H_2 - H_1 = 0$

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 $T_2 - T_1 = 0$

3.4. Exemple d'application 4 : Transformation adiabatique quasistatique du GP.

Pour **une transformation infinitésimale et adiabatique**, la chaleur reçue par le système est nulle : $\delta Q = 0$.

Cette **transformation est supposée quasi-statique**, elle s'effectue entre deux états d'équilibre du système étudié, le travail infinitésimal des forces de pression s'écrit $\delta W_p = -P_{ext} dV = -PdV$

En appliquant le premier principe de la thermodynamique, et en supposant les variations d'énergie cinétique négligeable, on obtient $dU = \delta W_p = -PdV$

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 via la LGP sous la forme $P = \frac{nRT}{V}$

On obtient alors $\frac{nRT}{\gamma-1} \left(\frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} \right) = 0$ d'où $d(\ln(TV^{\gamma-1})) = 0$

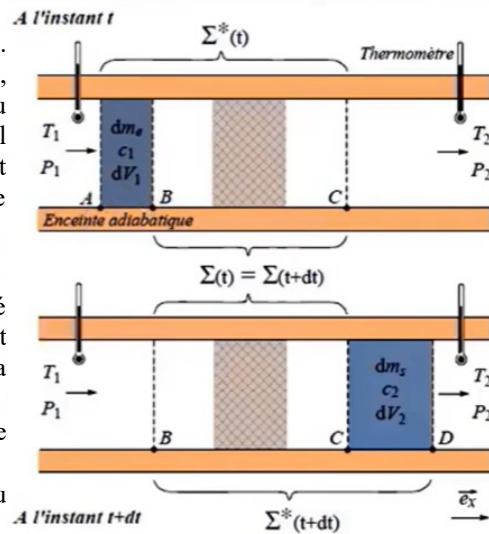
Enoncés de la loi de Laplace :

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 :

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

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

(P_0, V_0, T_0) sont les grandeurs d'état pour le système dans l'état de référence (l'état initial le plus souvent).

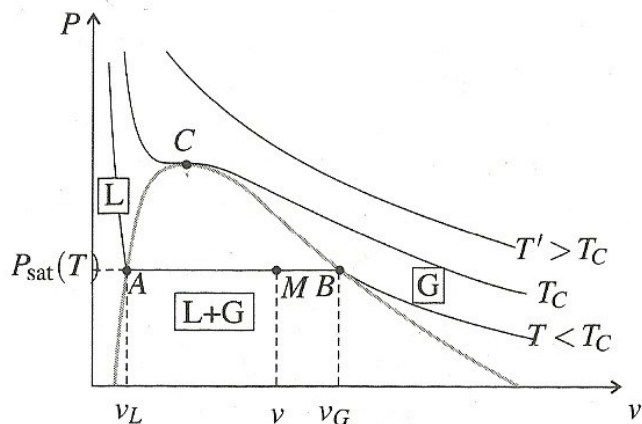


4. Enthalpie associée à une transition de phase.

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 $P_{\text{sat}}(T)$. 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 fixées ($T, P_{\text{sat}}(T)$). 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 $h_V(T, P_{\text{sat}})$.

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

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_0 et à la température T_0 de changement de phase. $\Delta_{\text{vap}}H = H_{V,m}(T_0, P_0) - H_{L,m}(T_0, P_0)$

Définition : On appelle enthalpie massique de vaporisation d'un corps pur, et on la note $\Delta_{\text{vap}}h$, la différence de l'enthalpie massique du corps pur considéré en phase vapeur et en phase liquide à la pression P_0 et à la température T_0 de changement de phase. $\Delta_{\text{vap}}h = h_V(T_0, P_0) - h_L(T_0, P_0)$

Selon le même principe, on définit les enthalpies molaires de fusion et de sublimation, ainsi que les enthalpies massiques de fusion 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 de changement d'état d'un corps pur ne dépend que d'une variable d'état (pression P_0 ou température T_0) 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 $H_B - H_A = \Delta_{\text{vap}}H \cdot n_{L \rightarrow V}$ où $n_{L \rightarrow V}$ désigne la quantité de matière du corps pur qui est vaporisée.
- 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 massique de changement de phase (ici celle de vaporisation) par $H_B - H_A = \Delta_{\text{vap}}h \cdot m_{L \rightarrow V}$ où $m_{L \rightarrow V}$ désigne la masse du corps pur qui est vaporisée.

Lorsqu'on étudie un changement de phase, il s'effectue généralement à pression constante P_0 .

Le premier principe pour une transformation monobare s'écrit sous la forme : $H_B - H_A = Q_{A \rightarrow B}$

En utilisant les propriétés de l'enthalpie de changement d'état, on montre (ici sur l'exemple de la vaporisation) que la chaleur reçue par le système est exprimée par $Q_{A \rightarrow B} = H_B - H_A = \Delta_{\text{vap}}H n_{L \rightarrow V} = \Delta_{\text{vap}}h m_{L \rightarrow V}$

4.3. Exemples 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 $dU = \delta Q + \delta W_p = \delta Q - PdV$

Energie : conversions et transferts

On obtient alors pour l'enthalpie : $dH = d(U + PV) = \delta Q + VdP$

Si on applique le modèle du gaz parfait, on obtient alors en intégrant depuis l'état initial vers l'état final

$H(T, P_{sat}) - H(T, P) = 0$ et $\int_P^{P_{sat}} VdP = nRT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P}\right)$ On en conclut que le transfert thermique reçu sur cette première état s'écrit $Q_1 = -\frac{m}{M} RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P}\right) < 0$. Le système cède une chaleur à son environnement.

- 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 pression sont les seules à apporter du travail au système, le premier principe s'écrit $Q_2 = \Delta H_2$

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

La masse de vapeur dans l'état B s'exprime $m_{v,B} = m v_G$; la masse de vapeur dans l'état M s'exprime $m_{v,M} = m v$ où v et v_G se lisent sur le diagramme de Clapeyron.

On obtient alors $Q_2 = \Delta_{vap} h * m (v - v_G) < 0$ La système cède à nouveau une chaleur à son environnement.

On obtient finalement la chaleur totale reçue par la masse m de fluide lors de la compression isotherme sous la

forme : $Q_{tot} = Q_1 + Q_2 = m \left(\frac{RT}{M} \ln\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) + \Delta_{vap} h (v - v_G) \right) < 0$

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

b. Enthalpie massique du système sous deux phases.

Dans la configuration des points A, B et M observée sur le diagramme de Clapeyron, comme pour toutes les grandeurs extensives, on peut écrire :

- L'enthalpie du système au point A s'exprime $H_A = m h_L(T, P_{sat})$
- L'enthalpie du système au point B s'exprime $H_B = m h_v(T, P_{sat})$
- L'enthalpie du système au point M s'exprime $H_M = m h = m_L h_L + m_v h_v$

On obtient les mêmes relations que pour le volume lorsqu'on avait introduit le théorème des moments.

On observe 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 : $h = w_L h_L + w_v h_v$

Les titres massiques peuvent être obtenus en lisant sur le graphique les volumes massiques v , v_L et v_G .

Ils vérifient alors le système $\begin{cases} v = w_L v_L + w_G v_G \\ 1 = w_L + w_G \end{cases}$ ce qui donne $\begin{cases} w_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} \\ w_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} \end{cases}$

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

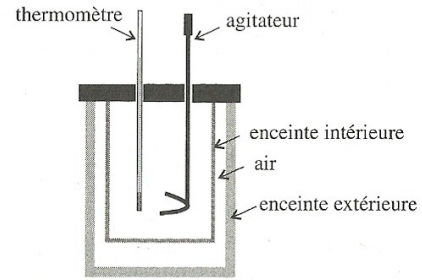
Energie : conversions et transferts

- 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.



1. Montrer que la relation $H_{final} - H_{initial} = W_{actif}$ est vérifiée par le système au cours de la transformation subie dans le calorimètre. On précisera à quoi correspond le terme W_{actif} .

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 en équilibre thermique avec l'atmosphère de température $T_1=20^\circ\text{C}$. On ajoute au système une masse $m_2=0,5\text{kg}$ d'eau à la température $T_2=65^\circ\text{C}$. On laisse alors le système évoluer jusqu'à un état d'équilibre pour lequel on mesure la température T_f .

2. Déterminer la température T_f . Faire l'A.N.

On observe en fait que la température finale est de 2°C inférieure à celle déterminée précédemment et on attribue cette variation à la capacité thermique du calorimètre en lui-même.

3. 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. Faire l'A.N.

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 $R=10\Omega$ de capacité thermique négligeable et on fait circuler un courant d'intensité $i=10\text{A}$ pendant 5 min. On mesure une température T_3 dans l'état atteint après la fin de la transformation.

4. Déterminer la température T_3 . Faire l'A.N.

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 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 dans l'état final d'équilibre une température $T_f = 29^\circ\text{C}$.

5. Déterminer c_{Cu} 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 liquide, le système présente alors une température $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On y plonge alors une masse $m_2 = 10\text{g}$ d'eau solide à la température $T_2 = 0^\circ\text{C}$. On mesure une température finale de 16°C .

6. Déterminer l_{fus} la chaleur latente massique 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 où $T_B=350\text{K}$, puis une transformation isotherme l'emmenant à l'état C avec $P_C=P_A=1,00 \cdot 10^5\text{Pa}$.

1. 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)			

2. Représenter ces évolutions dans un diagramme de Watt (P, V).
3. Evaluer le transfert thermique Q_{AB} reçu par le gaz pendant la transformation AB.
4. Evaluer le transfert thermique Q_{BC} reçu par le gaz pendant la transformation BC.
5. 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.

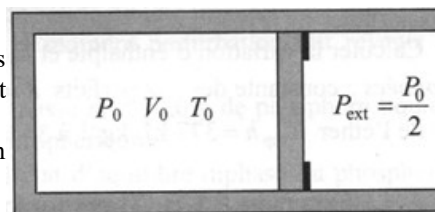
6. Quel est le transfert thermique Q' reçu par le gaz lors de cette transformation ?
7. Comparer Q et Q' et conclure sur la nature physique des transferts thermiques ?

Exercice 3 : détente d'un gaz parfait.

Une 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, la paroi est bloquée et le gaz occupe alors un volume V_0 , à une température T_0 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. Etablir l'expression de la capacité thermique molaire à volume constant en fonction du coefficient γ .
3. Déterminer V_1 et T_1 . Vérifier que la transformation subie est une détente. Le gaz s'est-il réchauffé ou refroidi ?

On suppose maintenant que le système subie une transformation quasi-statique, passant de la pression initiale P_0 à la même pression finale $P_0/2$.

4. Déterminer la température T_2 du gaz dans l'état final, ainsi que le volume final V_2 du gaz.
5. Déterminer le travail reçu par le gaz au cours de la transformation.

Exercice 4 : quand il fait vraiment trop chaud.

Pour se rafraîchir, Toto a commandé au bar un diablo 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 une température de 16°C . Il décide d'aller chercher dans le congélateur un glaçon (de volume 10 cm^3 et de température -18°C) pour refroidir sa boisson. On considère la transformation de l'ensemble {boisson+glaçon} depuis l'état initial avant mélange jusqu'à l'état final où il atteint l'équilibre thermique.

1. Montrer que l'évolution de l'ensemble {boisson + glaçon} est isenthalpique. Préciser les hypothèses faites et discuter de leur pertinence.

Dans l'état final du système, on suppose que le glaçon est entièrement fondu :

2. Déterminer l'expression de la température d système dans l'état final et faire l'application numérique.

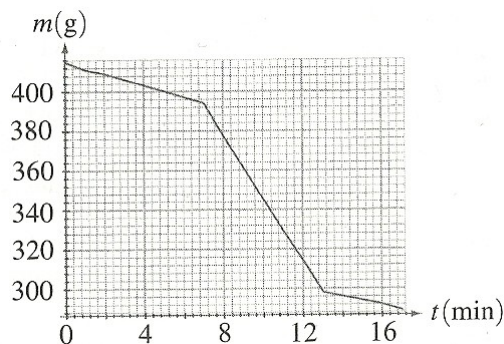
Données : enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}} h = 336\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
 masse volumique de la glace $\rho_G = 0,9 \cdot 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 capacité thermique massique de la glace : $c_G = 2,1\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

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 une durée Δt 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. Déterminer à partir des éléments fournis l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote.



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 $2420\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

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