

CHAPITRE 20

Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie

En mécanique, nous avons vu que l'**énergie mécanique** d'un système se conserve en l'absence d'action mécanique non conservative.

En électronique, nous avons vu que l'énergie stockée dans un système électrique se conserve en l'absence d'effet Joule, donc en l'absence de résistance.

En présence d'actions mécanique(s) non conservative(s) ou d'effet Joule, la thermodynamique nous apprend que l'énergie perdue par le système n'est pas détruite, mais cédée au milieu extérieur.

Cette forme de transfert d'énergie, appelée **transfert thermique**, est une autre façon que le travail d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.

Le **premier principe de la thermodynamique** est la loi de la physique qui traduit la conservation globale de l'énergie lors des échanges entre un système et son environnement : l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite ; elle ne peut être qu'échangée ou transformée.

Le but de ce chapitre est d'apprendre à utiliser le premier principe de la thermodynamique pour faire des bilans d'énergie.

1 Énergie échangée au cours d'une transformation

Jusqu'ici, nous avons envisagé des systèmes macroscopiques à l'**équilibre thermodynamique**.

L'évolution des conditions extérieures (température et/ou pression au niveau de la frontière entre le système et son environnement, par exemple) peut conduire le système à évoluer d'un état d'équilibre à un autre : c'est ce qu'on appelle une **transformation thermodynamique**.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la variation des **grandeurs d'état** entre un état d'équilibre initial et un nouvel état d'équilibre final.

1.1 Différents types de transformations

Les transformations peuvent être regroupées dans différentes catégories, en fonction du paramètre qui reste fixé :

▷ Une transformation est dite **isochore** si le volume du système reste constant au cours de la transformation : $V = V_i = V_f = \text{cste}$. Par exemple, un gaz enfermé dans un récipient rigide indéformable, ou une phase condensée idéale, subit des transformations isochores.

▷ Une transformation est **monotherme** si le système reste en contact avec un milieu extérieur de température constante : $T_{\text{ext}} = \text{cste}$. Cela ne dit rien, a priori, sur la température du système : il faut d'autres hypothèses pour conclure. La température du système n'est d'ailleurs pas forcément bien définie au cours de la transformation, par

exemple si elle n'est pas uniforme ou si la transformation se fait brusquement (comme lors d'une explosion).

▷ Lors d'une transformation **isotherme**, la température du système reste bien définie et conserve la même valeur tout au long de la transformation : $T = \text{cste} = T_i = T_f$.

▷ Lors d'une transformation **monobare**, le système reste en contact mécanique avec un milieu extérieur de pression constante : $P_{\text{ext}} = \text{cste}$. Cela ne dit rien sur la pression du système, il faut des hypothèses supplémentaires pour conclure. La pression du système peut être quelconque lors de la transformation, et même ne pas être bien définie si la transformation se fait brusquement.

▷ Lors d'une transformation **isobare**, la pression du système reste bien définie et constante au cours de la transformation : $P = \text{cste} = P_i = P_f$.

▷ Une transformation est **réversible** si elle est très lente et passe par une infinité d'états d'équilibre (elle est quasi-statique), en plus d'être invariante en imaginant un renversement du temps.

Exercice d'application 1 :

Un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'hélium contenu dans une bouteille hermétiquement fermée et indéformable est initialement à l'équilibre thermodynamique à la pression $P_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $\theta = 25^\circ\text{C}$.

1. Représenter l'état initial par un point dans un diagramme de Watt (ou diagramme (P,V)).

2. Le contenu de la bouteille est chauffé à la température $\theta = 100^\circ\text{C}$. Qualifier cette transformation et représenter graphiquement l'évolution entre les deux états d'équilibre dans le diagramme de Watt.

3. On transfère le gaz sans perte de matière dans un récipient de plus grande taille initialement vide, de volume $V = 2,0 \text{ L}$. On admet que la température du gaz ne varie pas au cours de cette détente. Qualifier cette transformation et représenter graphiquement l'évolution entre les deux états d'équilibre dans le diagramme de Watt.

Exercice d'application 2 :

On considère un gaz parfait dans l'état d'équilibre initial (T_i, P_i, V_i) enfermé dans un récipient fermé par un piston de masse négligeable, mobile sans frottement.

1. On suppose que les parois du récipient permettent un transfert thermique avec l'extérieur. On perturbe le système en le plaçant dans un milieu extérieur de température T_{ext} constante. Déterminer l'état final du système.

2. On suppose que les parois du récipient ne permettent pas de transfert thermique avec l'extérieur. On perturbe le système (dans le même état initial qu'à la question précédente) en le plaçant dans un milieu extérieur de température P_{ext} . Déterminer l'état final du système.

1.2 Échanges d'énergie avec le milieu extérieur

Par définition, un **système isolé** n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur au cours d'une transformation.

Si un système n'est pas isolé, il peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Suivant la façon dont l'énergie est transférée, on qualifie ces échanges de **travail** (W)

ou de **transfert thermique** (Q).

1.2.1 Représentation schématique des échanges d'énergie

En thermodynamique, les énergies échangées sont des **grandeurs algébriques**. On appliquera toujours la convention suivante : une énergie reçue par le système est comptée positivement, tandis qu'une énergie cédée par le système au milieu extérieur est comptée négativement (convention de type "compte en banque").

Pour visualiser, on représente schématiquement le système par un ovale et les échanges d'énergie avec le milieu extérieur par des flèches. On attribue une flèche à chaque type de transfert d'énergie avec une partie homogène du milieu extérieur.

Quand on respecte la convention thermodynamique, les flèches pointent toutes vers le système, mais on indique le signe des énergies algébriques reçues. Par exemple, le fluide circulant dans une machine frigorifique reçoit du travail W de la part des pièces mécaniques afin de pouvoir circuler ; il reçoit de l'énergie Q_f de la part d'une source froide : du contenu du frigo qu'il vise à refroidir et cède de l'énergie ($-Q_c$) à une source chaude : la pièce dans laquelle se trouve le frigo.

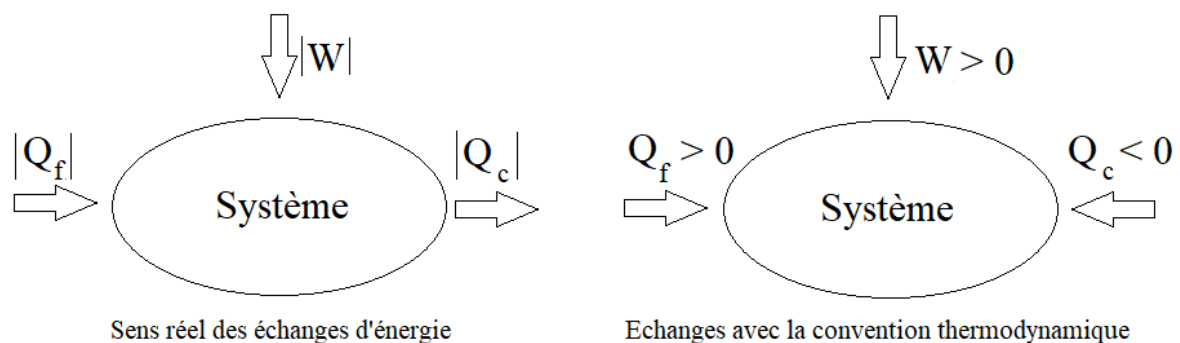


FIGURE 1 – Illustration de la convention thermodynamique sur un exemple

1.2.2 Travail

Le **travail**, noté W , est un transfert d'énergie sous l'action de forces extérieures macroscopiques. Quand un système reçoit de l'énergie sous forme de travail (mécanique ou électrique), un mouvement cohérent est communiqué à ses entités.

Le travail étant une énergie, il peut être calculé à partir d'une puissance. Le travail infinitésimal reçu par un système qui reçoit une puissance p lors d'une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibre séparés par une durée infinitésimale dt s'écrit :

$$\delta W = p dt.$$

Par exemple, le travail électrique infinitésimal reçu par un dipôle en convention récepteur vaut :

$$\delta W = p dt = u i dt,$$

et le travail global reçu entre deux instants séparés d'une durée $\Delta t = t_f - t_i$ vaut :

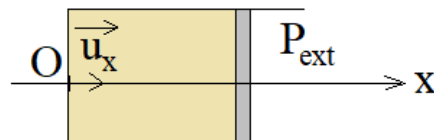
$$W = \int_{t_i}^{t_f} \delta W = \int_{t_i}^{t_f} u i dt.$$

En régime continu, où $u(t) = U$ et $i(t) = I$ pendant toute l'évolution,

$$W = UI \Delta t.$$

D'un point de vue mécanique, les systèmes thermodynamiques reçoivent souvent du travail par déformation ou déplacement de leurs parois, par exemple avec un système de piston.

Supposons que du travail soit fourni au système par une force de pression qui s'exerce sur le piston (qu'on supposera de masse nulle). L'extérieur est à la pression P_{ext} et on souhaite évaluer le travail des forces de pression exercées par l'extérieur sur le système {piston et gaz contenu dans le récipient}.



Par définition de la force de pression, si le piston est de section S :

$$\vec{F} = -P_{\text{ext}} S \vec{u}_x.$$

Imaginons que le piston se déplace infinitésimalement de $\vec{dl} = dx \vec{u}_x$ (avec dx qui peut être soit positif, soit négatif, suivant la pression qui règne dans le récipient). Alors le travail de la force $\vec{F}$ lors de ce déplacement infinitésimal est :

$$\delta W = p dt = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = \vec{F} \cdot \vec{dl} = -P_{\text{ext}} dV,$$

où $dV = S dx$ est la variation infinitésimale de volume du système.

Le signe $-$ est fondamental : lors d'une **compression** ($dV < 0$) le système reçoit du travail : $\delta W > 0$, mais pour une **détente** ($dV > 0$) le système cède du travail au milieu extérieur : $\delta W < 0$.

Le travail total pour la transformation complète se calcule en additionnant les travaux lors des déplacements infinitésimaux, donc en intégrant :

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

On peut alors se servir de la représentation géométrique d'une intégrale par une aire sous une courbe pour donner une interprétation du travail dans un **diagramme de Watt** : (P, V) , ou dans un **diagramme de Clapeyron** : (P, v) .

Lors d'une transformation monobare et mécaniquement réversible, $P = P_{\text{ext}}$ et le travail reçu par le système du fait des forces de pression exercées par le milieu extérieur représente l'opposé de l'aire algébrique sous la courbe dans le diagramme de Watt.

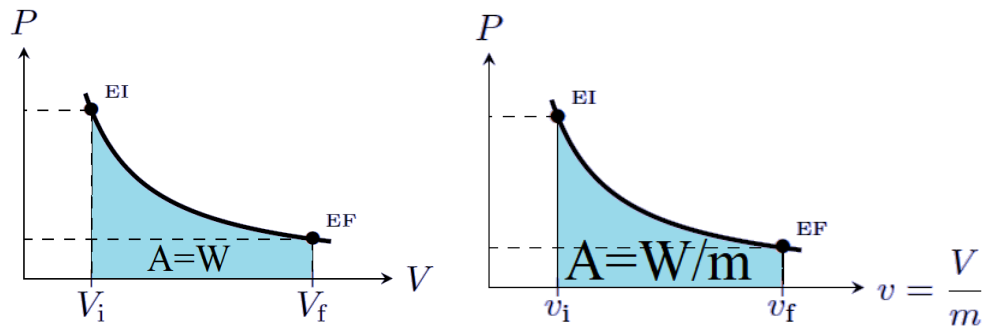


FIGURE 2 – Gauche : diagramme de Watt ; droite : diagramme de Clapeyron

Dans un diagramme de Clapeyron, il faut la multiplier par la masse du système.

Exercice d'application 3 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Évaluer le travail des forces de pression par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.

Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.

1. Un récipient indéformable est composé de deux parties communiquant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par un gaz, la partie de droite étant vide. On ouvre le robinet et progressivement le gaz occupe l'ensemble du récipient. Évaluer le travail W des forces de pression reçu par le gaz.

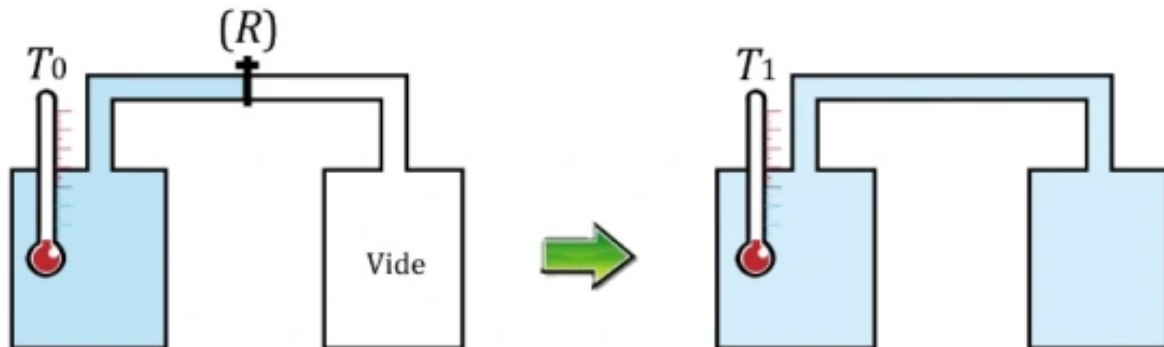
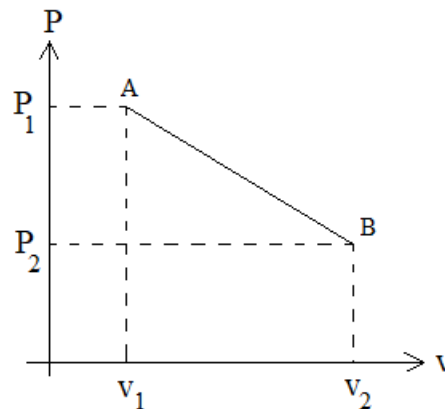


FIGURE 3 – Dispositif expérimental permettant d'étudier une détente décrite dans la question 1

2. Un fluide subit une transformation isochore. Que dire du travail des forces de pression ?

3. Une mole de gaz parfait est enfermée dans un récipient fermé par un piston mobile. Un opérateur comprime très lentement le gaz de telle manière que son volume passe de V_0 à $V_1 < V_0$, de manière mécaniquement réversible. Les parois laissent passer les transferts thermiques, si bien que la transformation peut être considérée comme isotherme à T_0 . Évaluer le travail des forces de pression.

4. Un kilogramme de fluide subit une transformation réversible entre les états A et B indiqués sur le diagramme de Clapeyron ci-dessous. Exprimer le travail des forces de pression. Comment est modifié le résultat si la transformation a lieu de B vers A ?



1.2.3 Transfert thermique

En plaçant un récipient indéformable dans un four ou un bain-marie, on constate que la température du système augmente. Le milieu extérieur a donc communiqué au système de l'énergie sans que ce ne soit un travail : c'est ce qu'on appelle un **transfert thermique**, dont la valeur est notée Q .

Ce transfert se fait toujours du corps le plus chaud vers le corps le plus froid : c'est une formulation basique du **second principe de la thermodynamique**, qui fera l'objet du prochain chapitre.

Le **transfert thermique** Q (ou chaleur) est une forme de transfert d'énergie qui se fait par interaction désordonnée des entités du système avec celles du milieu extérieur. Quand un système reçoit de l'énergie sous forme de transfert thermique, un mouvement incohérent est communiqué à ses entités.

Les transferts thermiques peuvent se présenter sous trois formes (ou modes), que l'on sépare par la pensée mais qui coexistent en pratique :

► La **conduction** (thermique) est un transfert thermique par **diffusion** de proche en proche. Lorsque l'on tient une tige métallique par une extrémité et que l'on place l'autre extrémité dans le feu d'une cheminée par exemple, on sent au bout de quelques instants que la température augmente, signe que de l'énergie a été transmise d'un bout à l'autre de la tige. C'est la vibration des entités du côté chaud qui se transmet progressivement aux entités du côté froid.

► La **convection** (thermique) est un transfert thermique accompagné d'un mouvement macroscopique de fluide. lorsqu'on fait chauffer de l'eau dans une casserole, c'est d'abord l'eau située en bas qui se réchauffe et devient moins dense, ainsi cette elle remonte et l'eau froide du dessus redescend au fond de la casserole, ce qui provoque un brassage par répétition du processus : il y a un transfert d'énergie par mouvement global de matière.

► Le **rayonnement** (thermique) est un transfert thermique par l'intermédiaire d'**ondes électromagnétiques**. Tout corps rayonne, cet effet étant d'autant plus marqué que la température de sa surface est élevée. Inversement, un corps soumis à un rayonnement peut voir sa température augmenter par absorption, il suffit de se mettre au Soleil pour s'en rendre compte. Ce mode de transfert thermique est le seul possible dans le vide.

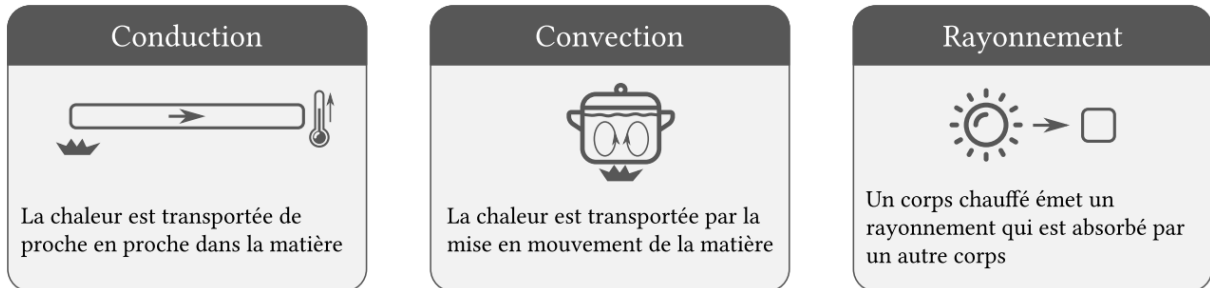


FIGURE 4 – Les trois modes de transfert thermique

Exercice d'application 4 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.

Dans chacun des exemples ci-dessous, identifier le ou les mode(s) de transfert thermique qui ont lieu.

1. On met de l'eau dans une casserole, on allume alors le chauffage à induction. L'eau se réchauffe.
2. Un lézard se met sur un rocher par une chaude journée d'été. Sa température corporelle augmente.
3. Un radiateur électrique est mis en fonctionnement dans une pièce froide, l'air de la pièce se réchauffe.
4. Du thé brûlant est versé dans une tasse, qui se réchauffe progressivement.

1.3 Transformations adiabatiques

Par définition, une transformation est **adiabatique** si le système n'échange aucune énergie thermique avec le milieu extérieur, ou si ces échanges se compensent, ce qui se traduit par $Q = 0$.

C'est le cas en particulier si :

- le système est délimité par des parois **athermanes/calorifugées**, qui l'isolent thermiquement du milieu extérieur ;
- la transformation est trop rapide pour que les transferts thermiques n'aient lieu.

Attention, il n'y a PAS équivalence entre une transformation adiabatique et isotherme, et aucune des deux n'implique nécessairement l'autre :

- il est possible de modifier la température d'un système sans qu'il n'échange de transfert thermique. Par exemple, un gaz recevant du travail par compression dans une enceinte calorifugée voit sa température augmenter. Cette transformation est adiabatique mais pas isotherme ;

▷ il est possible d'échanger de l'énergie thermique avec un système sans modifier sa température. Par exemple, de l'eau en train de bouillir dans une casserole sur le feu a une température constante (100°C), alors qu'elle reçoit un transfert thermique. Ce changement d'état est une transformation isotherme mais pas adiabatique.

Transformation adiabatique ($Q = 0$)	Transformation isotherme ($T = \text{cte}$)
Les parois sont calorifugées. ET/OU La transformation est rapide.	Les parois sont NON calorifugées. ET La transformation est lente.

FIGURE 5 – Distinction entre transformation adiabatique et isotherme : résumé

Exercice d'application 5 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme.

Dans chacune des situations suivantes, déterminer le modèle le plus approprié pour décrire la transformation entre le modèle isotherme et le modèle adiabatique.

Soit τ le temps caractéristique mis par le système pour atteindre l'équilibre thermique avec le milieu extérieur (donc pour que sa température T deviennent environ égale à la température extérieure T_{ext}).

1. En thermodynamique, un **calorimètre** est un récipient aux parois calorifugées. Pour un calorimètre bien isolé, τ est de l'ordre de plusieurs heures. De l'hélium liquide est stocké pendant quelques minutes dans un vase Dewar, qui est un calorimètre hermétiquement fermé aux parois réfléchissantes et bien isolées.

2. Pour le gaz contenu dans un cylindre en acier d'un moteur, d'épaisseur 0,5 cm, τ est de l'ordre de quelques minutes. La vitesse de rotation du moteur est de quelques milliers de tours par minutes. Un piston comprime le gaz à chaque tour.

3. On prend le même dispositif cylindre+piston que ci-dessus, mais on réalise une compression très lente du gaz, sur une durée d'une heure.

1.4 Notion de thermostat

Par définition, un **thermostat** (parfois qualifié de source de chaleur idéale) est un système fermé qui n'échange avec le milieu extérieur que par transfert thermique Q (donc sans travail W), sans que sa température ne varie.

En pratique, un thermostat est souvent un système de taille beaucoup plus grande que ceux avec lesquels il est susceptible d'être mis en contact, de sorte que sa capacité thermique peut être considérée comme infinie. Par exemple, l'atmosphère, un lac... peuvent souvent être considérés comme des thermostats.

Des thermostat de plus petite taille existent, en pratique leur température est régulée par un asservissement.

Un système qui ne reçoit du transfert thermique que d'un thermostat est en transformation monotherme.

Exercice d'application 6 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Identifier, dans une situation expérimentale, le ou les systèmes modélisables par un thermostat.

Dans chacune des situations suivantes, identifier le système qui joue le rôle de thermostat.

1. Un tube à essais contenant un mélange réactionnel est placé dans un bain-marie réglé à la température de 40°C.
2. Un cube de granit d'arête $a = 2$ cm est placé dans une chambre froide à -5°C pour remplacer ensuite des glaçons dans un cocktail.
3. Un caillou a chauffé au soleil, on le jette dans un lac de montagne.

2 Premier principe de la thermodynamique

Maintenant que nous avons défini les formes d'énergie et les types d'échanges d'énergie possibles, nous allons pouvoir faire des bilans d'énergie.

2.1 Énoncé du premier principe

Le **premier principe de la thermodynamique** s'énonce sous la forme suivante :

Il existe une fonction d'état appelée énergie interne (notée U), extensive, dont la variation au cours d'une transformation d'un système thermodynamique fermé vérifie :

$$\Delta E = \Delta(E_c + E_p + U) = W + Q,$$

où W est le travail des actions extérieures non conservatives et Q le transfert thermique reçus par le système du fait de ses échanges d'énergie avec le milieu extérieur. E_c désigne l'énergie cinétique macroscopique et E_p l'énergie potentielle macroscopique. La somme de l'énergie mécanique macroscopique et de l'énergie interne, $E = E_m + U$, est appelée énergie totale.

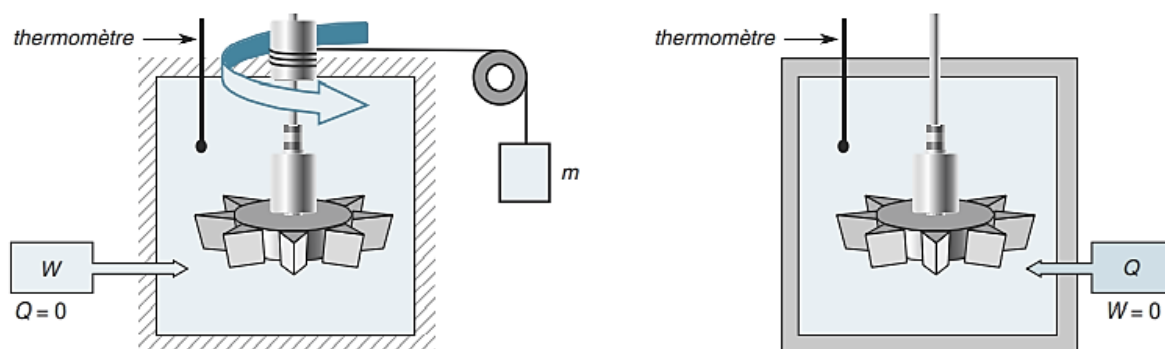
2.2 Remarques concernant le premier principe

► Le **théorème de l'énergie mécanique** découle du premier principe. Il correspond au cas particulier où il n'y a pas de transfert thermique et où l'énergie interne reste constante.

► Le premier principe est, par essence, un principe de **conservation de l'énergie**. L'énergie totale d'un système ne peut varier que si des échanges ont lieu avec le milieu extérieur. La variation d'énergie du milieu extérieur compense celle du système, de sorte que l'énergie totale de l'univers reste constante.

► Bien qu'elles soient de nature différente, le premier principe suppose l'équivalence en termes d'effet, en tant que formes de transfert d'énergie entre un système et le milieu extérieur, entre un travail et un transfert thermique. Cette équivalence a été

mise en évidence expérimentalement par Joule en 1849 grâce à un dispositif schématisé ci-dessous, où la variation d'énergie interne s'observe via une variation de température.



En définissant la **calorie** comme la valeur du transfert thermique nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau, on obtient expérimentalement l'équivalence : $1\text{cal} = 4,18\text{J}$.

► Un autre point important est la différence de statut entre les membres de gauche et de droite de l'égalité : à gauche, il n'y a que des variations d'énergie entre deux états : $\Delta E = E_f - E_i$. Comme l'énergie interne est une fonction d'état, cette différence ne dépend pas des détails de la transformation entre ces deux états : on peut décomposer par la pensée une transformation réelle en plusieurs transformations réelles, voire fictives entre l'état initial et l'état final, et il ne faut pas s'en priver si cela permet d'évaluer plus facilement la variation d'énergie interne. La situation est radicalement différente pour le travail et le transfert thermique, qui dépendent de la manière dont la transformation a lieu. Ce n'est que leur somme qui est indépendante du parcours suivi.

► Le caractère extensif de l'énergie interne peut se révéler utile pour passer simplement de l'énergie interne molaire à l'énergie interne d'un système qui contient une quantité de matière quelconque :

$$U = nU_m.$$

Très souvent, on est amené à découper le système en plusieurs sous-systèmes dont on évalue la variation d'énergie interne afin de faciliter les calculs.

► Le plus souvent, les systèmes étudiés sont macroscopiquement au repos, de sorte que $E_c = 0$, et que E_p est une constante. Ainsi, on exprimera plus souvent, sous ces hypothèses, le premier principe sous la forme :

$$\Delta U = W + Q.$$

2.3 Applications du premier principe

Exercice d'application 7 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique.

On étudie la détente de Joule-Gay-Lussac d'un gaz : un récipient aux parois calorifugées est composé de deux compartiments communiquant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par un gaz de température T_0 , la partie droite étant vide. On ouvre le robinet. Progressivement, le gaz occupe l'ensemble du récipient. On attend que l'équilibre thermodynamique s'établisse.

1. Appliquer le premier principe de la thermodynamique à un système fermé, qu'on définira.
2. Comment évolue la température du gaz entre l'instant initial et l'instant final, en supposant que le gaz est parfait ?

Exercice d'application 8 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Distinguer le statut de la variation d'énergie interne du statut des termes d'échange.

Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne.

Une certaine quantité de gaz parfait monoatomique est initialement dans l'état A défini par $V_A = 10,0 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$ et $P_A = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$. Elle subit alors une transformation isochore réversible l'emmenant dans l'état B avec $T_B = 350 \text{ K}$, puis une isotherme réversible l'emmenant dans l'état C avec $P_C = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$.

1. Récapituler les pressions, températures et volumes dans les différents états.
2. Représenter ces évolutions dans un diagramme de Watt.
3. Évaluer le transfert thermique Q_{AB} reçu par le gaz pendant la transformation AB.
4. Évaluer le transfert thermique Q_{BC} pendant la transformation BC.
5. En déduire le transfert thermique Q pendant la transformation ABC.
6. Dans une autre expérience, le gaz passe directement de l'état A à l'état C par une isobare réversible. Quel est le transfert thermique Q' ? Commenter.

Pour un système en évolution isochore, le travail des forces de pression est nul. S'il s'agit du seul travail pouvant être échangé par le système, le premier principe indique que la variation d'énergie interne ΔU s'identifie alors avec le transfert thermique Q :

$$\Delta U = Q.$$

On avait défini dans le chapitre précédent la capacité thermique à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Pour un gaz parfait ou une phase condensée idéale, on aboutit alors à la formule suivante :

$$\Delta U = C_V \Delta T = m c_V \Delta T.$$

Dans ce genre de situation, le premier principe permet donc d'évaluer un transfert thermique.

Exercice d'application 9 :

1. On considère un volume d'eau de masse $m = 0,50 \text{ kg}$ et de capacité thermique massique $c_V = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, modélisée comme une phase condensée idéale, chauffée de $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100^\circ\text{C}$. Calculer le transfert thermique reçu par l'eau nécessaire à cette augmentation de température.

2. On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée et indéformable, initialement à $T_1 = 20^\circ\text{C}$, et que l'on chauffe jusqu'à $T_2 = 100^\circ\text{C}$. La capacité thermique molaire à volume constant du gaz est $C_{V,m} = 21\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer le transfert thermique reçu par le gaz lors de cette transformation.

2.4 Enthalpie d'un système

2.4.1 Définition et propriétés

On considère un système en évolution monobare tel que les états initial et final soient à l'équilibre mécanique, c'est-à-dire que les pressions initiale et finale du système coïncident avec la pression extérieure imposée.

On applique le premier principe à ce système, en séparant par la pensée les travaux des forces de pression et des forces autres que celles de pression :

$$\Delta U = W + Q = W_{\text{pression}} + W' + Q.$$

où W' désigne le travail des actions mécaniques autres que les forces de pression.

Dans le cas d'une transformation monobare ou isobare, en notant P la pression du milieu extérieur, $W_{\text{pression}} = -P\Delta V = -\Delta(PV)$, donc

$$\Delta(U + PV) = W' + Q.$$

Par commodité, on note

$$H = U + PV$$

la grandeur physique appelée **enthalpie** (du grec en-thalpein : apport de chaleur), qui est extensive et homogène à une énergie.

Le premier principe de la thermodynamique se réécrit alors en fonction de l'enthalpie pour une transformation monobare avec état initial et final à l'équilibre mécanique :

$$\Delta H = W' + Q.$$

Très souvent, le seul travail échangé est celui des forces de pression, d'où :

$$\Delta H = Q.$$

Si de plus la transformation est adiabatique, alors

$$\Delta H = 0.$$

L'enthalpie d'un système fermé se conserve lors d'une évolution monobare adiabatique : cette transformation est **isenthalpique**.

Pour un gaz parfait, puisque

$$H_m = U_m + PV_m = U_m + RT,$$

la **première loi de Joule** qui indique que l'énergie interne molaire U_m est une fonction uniquement de la température implique que l'enthalpie molaire H_m est elle aussi une fonction de la température uniquement : c'est la **deuxième loi de Joule**.

L'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique vaut

$$H = \frac{5}{2}nRT.$$

2.4.2 Capacité thermique à pression constante

L'enthalpie permet de définir une **capacité thermique à pression constante**, par analogie avec la capacité thermique à volume constant :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Pour une transformation monobare d'un gaz parfait soumis uniquement à des forces de pression :

$$\Delta H = C_P \Delta T = m c_P \Delta T.$$

Exercice d'application 10 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Justifier sur un exemple que l'enthalpie molaire d'une phase condensée peu compressible et dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T .

Dans l'état A, à la température $T_A = 293 \text{ K}$ et la pression $P_A = 1 \text{ bar}$, l'eau possède un volume massique $v_A = 1,0020 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Dans l'état B, à la température $T_B = 350 \text{ K}$ et à la pression $P_B = 20 \text{ bar}$, son volume massique est $v_B = 1,0035 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

La capacité thermique massique de l'eau (à pression constante) est supposée constante dans cet intervalle de pression et de température : $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Que vaut la variation d'enthalpie massique Δh de l'eau entre les états A et B ?
2. Calculer la variation $\Delta(Pv)$ du produit de la pression par le volume massique.
3. Que peut-on en conclure concernant la variation d'énergie interne ?

On retiendra que pour une phase condensée, les capacités thermiques à volume et à pression constante sont environ égales :

$$C_P \simeq C_V,$$

on les appelle souvent indifféremment **capacité thermique**, notée C .

Afin de fixer les idées, on retiendra également la valeur de la **capacité thermique massique** de l'eau liquide à 15°C :

$$c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1},$$

ce qui représente une valeur très élevée.

2.4.3 Enthalpie de changement d'état

Les changements d'état **fusion**, **vaporisation** et **sublimation**, effectués réversiblement sous pression constante (donc à température constante), nécessitent un apport d'énergie thermique. La valeur du transfert thermique Q mis en jeu est proportionnelle à la masse m de corps pur qui change d'état.

Du point de vue du premier principe de la thermodynamique, la transformation étant isobare, on peut identifier l'énergie thermique apportée à la variation d'enthalpie du système :

$$\Delta H = Q = ml,$$

où l est l'**enthalpie massique** (ou chaleur latente massique) **de changement d'état** et m la masse de corps pur qui change d'état.

On distingue l'enthalpie massique de fusion l_f , de vaporisation l_v ou de sublimation l_s . Dans le cas de l'eau et sous pression $P_0 = 10^5 \text{Pa}$, $l_f = 334 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $l_v = 2660 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Exercice d'application 11 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.

On mélange sous pression $P_0 = 10^5 \text{Pa}$, une masse m_1 d'eau liquide à $T_1 = 300 \text{K}$ et une masse m_2 de glace à $T_2 = 270 \text{K}$. On rappelle que la température de changement d'état sous cette pression est $T_1 = 273 \text{K}$, avec une enthalpie de fusion $l_f = 334 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et de la glace sont respectivement $c_1 = 4,2 \times 10^3 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_2 = 2,1 \times 10^3 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

On suppose que le récipient dans lequel évolue le système est calorifugé, on considère donc que la transformation est adiabatique et isobare.

1. À partir de quelle valeur du rapport $\frac{m_1}{m_2}$, l'eau est-elle intégralement liquide dans l'état final ?

2. Même question pour un état solide final.

3. Entre les deux valeurs trouvées précédemment, décrire qualitativement l'état du système à l'équilibre.