

Chapitre T1 : Premier principe de la thermodynamique

Introduction

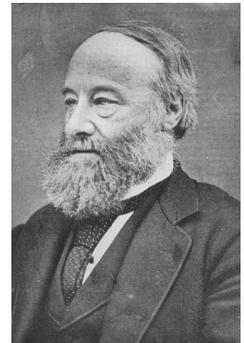
La première occurrence du premier principe de la thermodynamique apparaît en 1845 dans les travaux de Julius Robert VON MAYER (à gauche), bien que ces derniers aient suscité peu d'intérêt à l'époque.

Ce premier principe stipule que, lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce de la manière suivante : "Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail." Cette formulation n'est pas sans rappeler celle de LAVOISIER, "Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme", cette dernière s'appliquant plus généralement aux transformations de la matière.



VON MAYER s'intéresse, dans les années 1840, à des propriétés thermodynamiques oubliées, notamment sur l'expansion des gaz. Convaincu par le fait que les "forces sont causes", c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet sans cause ni de cause sans effet, il désire établir une relation numérique entre travail et chaleur, afin de donner une valeur approximative de ce qu'il nomme "l'équivalent entre travail et chaleur". Néanmoins, les travaux de MAYER n'intéressent pas les physiciens et il faudra attendre 1843, pour que James Prescott JOULE (à droite) établisse cette équivalence.

"Expérimentateur de génie", JOULE a conçu de nombreux appareils afin de produire de la chaleur. Le plus célèbre d'entre eux permet d'établir la relation entre travail et chaleur par un dispositif muni d'une roue à palette, mis en rotation par la chute de masse. Les palettes sont placées dans un calorimètre rempli d'eau. En comparant le travail effectué par la chute des deux masses avec l'énergie thermique fournie à l'eau, Joule établit que $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$, c'est-à-dire qu'il faut apporter $4,18 \text{ J}$ pour élever de 1°C un gramme d'eau. Ce n'est qu'en 1845 que Joule officialise sa démonstration de l'équivalence chaleur-travail lors d'une réunion de la *British Association for the Advancement of Science* à Cambridge où il présente ses travaux qu'il publia peu de temps avant dans *On the mechanical equivalent of heat*.



Objectifs du chapitre

- Décrire une transformation thermodynamique subie par un système.
- Calculer et manipuler le travail des forces de pression et le transfert thermique Q .
- Utiliser le premier principe de la thermodynamique afin de déterminer totalement l'état final d'une transformation.
- Utiliser l'enthalpie d'un système pour des transformation monobares à l'équilibre mécanique.

Capacités exigibles

Capacités exigibles	Validé ?
Utiliser le vocabulaire usuel : transformations isochore, monotherme, isotherme, monobare, isobare. Calculer le travail 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 WATT. Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement. Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat. Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme. Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail W et transfert thermique Q . Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne ΔU . Exprimer l'enthalpie $H(n, T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne. Comprendre pourquoi l'enthalpie molaire H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T . Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare.	

I Transformations thermodynamiques

I.1 Milieu extérieur

Définition – Thermostat et pressostat

- Lorsque la température T_e de l'extérieur est constante, on dit que l'extérieur est un **thermostat**. La température d'un système non isolé à l'équilibre en contact avec un thermostat est égale à celle du thermostat.
- Lorsque la pression P_e de l'extérieur est constante, on dit que l'extérieur est un **pressostat**. La pression d'un système non isolé à l'équilibre en contact avec un pressostat est égale à celle du pressostat.

I.2 Transformation entre deux états d'équilibre

Définition – Transformation

- Une transformation d'un système thermodynamique est le passage d'un état d'équilibre initial (i) vers un état d'équilibre final (f) du fait de la modification d'un ou plusieurs paramètres extérieurs.
- Pour un état initial (i) et un état final (f) donné, il existe a priori plusieurs transformations (plusieurs "chemin") permettant de les relier.

$$\begin{pmatrix} P_i \\ V_i \\ n_i \\ T_i \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} P_f \\ V_f \\ n_f \\ T_f \end{pmatrix}$$

Remarque : • on détermine les variables d'état dans les états initial et final en appliquant les conditions d'équilibre mécanique, thermique, (de diffusion et chimique) puis en utilisant les équations d'état des différentes phases.

- Dans la suite, on considérera toujours des systèmes fermés, sauf mention du contraire : $n_i = n_f$.

Définition – Vocabulaire des transformations

- **Volume** : Une transformation est dite **isochore** si elle s'effectue dans une enceinte de volume V constant. Le volume du système est à tout instant égal à V . Ex : bouteille d'eau fermée mise au congélateur.
- **Température** : Une transformation est dite **monotherme** si elle s'effectue en contact avec un thermostat à T_e à travers une paroi dite **diathermane** (qui permet les échanges thermiques). La température finale est alors égale à celle du thermostat : $T_f = T_e$. Ex : Eau froide sortie du réfrigérateur.

Une transformation est dite **isotherme** si la température du système reste constante à tout instant, égale à la température du thermostat : $T = T_e, \forall t$. Ex : Compression lente d'un gaz en contact avec l'atmosphère.

Le système est à tout instant en équilibre thermique avec le thermostat, en particulier à l'état initial. Une telle transformation nécessite des échanges permanents d'énergie thermique avec le thermostat. En pratique, il faut que la transformation soit assez lente ($\Delta t > \tau_{th}$) pour laisser l'équilibre thermique s'établir à chaque instant.

- **Pression** : Une transformation est dite **monobare** si elle s'effectue en contact avec un pressostat à P_e (ou une force ext. constante) à travers une **paroi mobile**. La pression finale est alors égale à celle du pressostat : $P_f = P_e$. Ex : ouverture d'une bouteille d'eau gazeuse.

Une transformation est dite **isobare** si la pression du système reste constante à tout instant, égale à la pression du pressostat : $P = P_e, \forall t$. Ex : chauffage d'une pièce.

Le système est à tout instant en équilibre mécanique avec le pressostat. En pratique, il faut que la transformation soit assez lente ($\Delta t > \tau_\mu$) pour laisser l'équilibre mécanique s'établir à chaque instant.

- **Adiabatique** : Une transformation est dite **adiabatique** si elle s'effectue sans échange d'énergie thermique avec l'extérieur. Lorsque la paroi du système ne laisse pas passer le transfert thermique, on dit qu'elle est **calorifugée** ou **athermane** (qui ne permet pas les échanges). On peut également considérer comme adiabatique une transformation rapide (ou brusque) au cours de laquelle l'équilibre thermique n'a pas le temps de s'établir.

Remarque : Les transformations adiabatique et monotherme sont incompatibles.

Définition – Transformation quasi-statique

Une **transformation quasi-statique** est une transformation au cours de laquelle les contraintes extérieures évoluent suffisamment lentement pour que le système soit en permanence en équilibre avec l'extérieur et qu'il passe par une succession continue d'états d'équilibre infiniment proches les uns des autres.

Remarque : Les transformations isothermes et isobares sont nécessairement quasistatiques.

Exemple ou exercice d'application – Transformation isochore, monobare, monotherme

On considère n moles de gaz dans une enceinte rigide, fermée par un piston sans masse, de section S , éventuellement mobile, dans l'état initial ($T_i = 300$ K, $P_i = 1$ bar, $V_i = 1$ m³). Déterminer l'état final (T_f, P_f, V_f) :

1. lors de la mise en contact avec un thermostat à $T_e = 600$ K si le piston est maintenu fixe puis
2. si le piston est mobile et la pression extérieure $P_e = P_i$ est constante ?
3. si la température extérieure est fixe $T_e = T_i$ et que l'on appuie avec une force F sur le piston.

II Premier principe de la thermodynamique

II.1 Énoncé du premier principe

Principe ou loi physique – Premier principe de la thermodynamique

Au cours d'une transformation thermodynamique d'un système fermé Σ d'un état initial (i) vers une état final (f), la variation $\Delta E = E_f - E_i$ de son énergie totale E est égale à l'énergie qu'il reçoit de l'extérieur, somme du travail mécanique W des actions extérieures non conservatives et du transfert thermique Q reçus par Σ :

$$\Delta U + \Delta E_{c,macro} + \Delta E_{p,ext} = W + Q$$

Remarques : • Le transfert thermique Q s'opère entre deux systèmes lorsque leur températures sont différentes. Il n'est perceptible à l'échelle macroscopique que par les transformations qu'il engendre sur le système : augmentation de température, changement d'état . . . Il est lié à un transfert d'énergie d'agitation thermique microscopique, entre molécules, de proche en proche. Il est par nature **désordonné**.

• Le travail W représente quand à lui un transfert d'énergie macroscopique **ordonné** dû à un opérateur extérieur (ex : force qui appuie sur un piston, travail électrique, forces de pression). Le premier principe stipule le principe d'équivalence entre ces deux types de transferts.

• W et Q sont des grandeurs algébriques, elles peuvent être **positives** ou **négatives**. Elles sont positives si le transfert d'énergie va effectivement de l'extérieur vers le système.

• La grandeur $\Delta E = E_f - E_i$ correspond à la variation de l'énergie du système entre deux états initial et final. Elle ne dépend que de ces deux états. Au contraire, les grandeurs W et Q dépendent du chemin suivi pour aller de i à f . Ce sont des quantités d'énergie échangées. Il est important de ne pas écrire ΔW et ΔQ qui correspondraient à des variations de quantités d'énergie échangées, ce qui n'a guère de sens.

Propriété – Système au repos – Système isolé

• Pour un système au **repos macroscopique**, on a la relation $\Delta U = W + Q$.

• Dans le cas d'un **système isolé**, il n'y a pas d'échange d'énergie, $W = 0$ et $Q = 0$ et donc $\Delta E = 0$: l'énergie d'un système isolé est conservée. Si l'état (i) est hors d'équilibre, il va évoluer mais à $E = \text{cste}$.

II.2 Transfert thermique

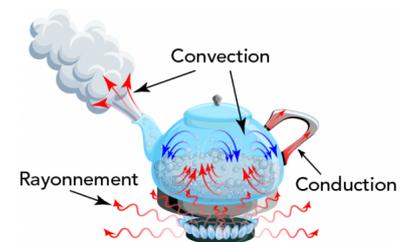
Propriété – Modes de transfert thermique

On distingue trois modes de transfert thermique :

• La **conduction thermique** s'opère à travers un milieu matériel immobile. Les particules qui constituent le système "chaud" ont une énergie cinétique supérieure. Cela engendre des chocs qui transmettent de proche en proche l'énergie cinétique au milieu matériel puis au système "froid".

• La **convection thermique** s'opère dans les fluides. Le transfert d'énergie depuis le système chaud engendre des variations locales de densité qui se traduisent par des mouvements d'ensemble du fluide, du "chaud" vers le "froid". C'est le plus efficace dans les fluides.

• Le **rayonnement thermique** ne nécessite pas de support matériel. Tout corps à une température T émet un rayonnement thermique caractéristique (corps noir) issu du mouvement d'agitation thermique des charges qui composent les particules. Le rayonnement est symétrique mais il est plus intense pour les corps plus chauds.



Remarques : • les trois modes de transfert interviennent en parallèle, sauf si le milieu intermédiaire est un solide dans lequel la convection est impossible. • En TS11, on ne dispose d'aucun outil pour calculer directement Q .

Complément : Transformations adiabatiques

- Une transformation **adiabatique** est une transformation pour laquelle $Q = 0$. Dans ce cas, la température finale du système n'est pas déterminée par un équilibre thermique avec l'extérieur.
- L'utilisation de parois athermanes ou calorifugées (isolantes) limite les modes de transfert thermique possibles. Souvent, il ne reste plus que la conduction thermique dont le temps caractéristique τ pour traverser une paroi d'épaisseur e vaut $\tau = e^2/a$ où a est la diffusivité thermique du matériau. Pour du liège, $a = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et on trouve $\tau = 1,3 \cdot 10^3 \text{ s}$ pour $e = 2 \text{ cm}$. L'équilibre thermique a largement le temps de s'établir avant que les transferts thermiques n'aient lieu. Pour l'acier, bon conducteur thermique, $a = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

II.3 Exemples importants d'application du premier principe sans travail**↳ Exemple ou exercice d'application – Mise en contact entre deux solides**

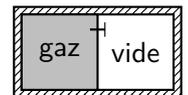
On considère deux solides (PCII), le premier de masse m_1 , de capacité thermique massique c_1 à la température T_{1i} , le second de masse m_2 et capacité thermique massique c_2 à T_{2i} . On met en contact ces deux solides et on les isole thermiquement de l'extérieur. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, les deux solides ont la même température T_f .

1. En considérant le système total $\Sigma = \{1 + 2\}$ et à l'aide de l'extensivité de l'énergie interne, déterminer l'expression de la variation d'énergie interne totale ΔU .
2. En déduire l'expression de T_f . Que vaut-elle si $m_2 \gg m_1$? Comment peut-on alors définir un thermostat?
3. En considérant le système $\{1\}$, déterminer l'expression du transfert thermique entre les deux solides.

↳ Exemple ou exercice d'application – Détente de JOULE-GAY LUSSAC

Un récipient aux parois athermanes est composé de deux parties de volume identique V_0 communiquant par un robinet. Initialement, seul la partie de gauche est occupée par un GP de température T_0 , le robinet étant fermé et la partie de droite vide. On ouvre le robinet sans fournir de travail au gaz puis on attend que l'équilibre thermodynamique se fasse.

1. Que dire du travail et du transfert thermique reçus par le gaz lors de la transformation?
2. À l'aide du 1^{er} principe, déterminer l'état d'équilibre final.

**↳ Exemple ou exercice d'application – Chauffage de l'eau par une résistance**

On considère une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'eau de capacité thermique massique $c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ contenue dans un récipient calorifugé que l'on peut chauffer à l'aide d'une résistance $R = 10 \Omega$, alimentée par un courant électrique continu $I = 10 \text{ A}$. On suppose que la puissance thermique reçue par l'eau vaut $\mathcal{P}_{\text{th}} = RI^2$.

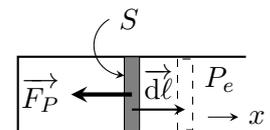
À l'aide du premier principe, déterminer la durée Δt nécessaire pour faire passer l'eau de $T_i = 20^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100^\circ\text{C}$.

II.4 Travail des forces de pression

- On considère une quantité n de fluide contenu dans un cylindre horizontal indéformable et fermé par un piston de surface S , mobile sans frottements. On considère le système $\Sigma = (\text{fluide} + \text{piston})$.

- Le milieu extérieur étant à la pression P_e , la force subie par le piston vaut $\vec{F}_P = -P_e S \vec{u}_x$. Lorsque le piston se déplace d'une quantité élémentaire $d\vec{\ell} = d\ell \vec{u}_x$, le travail élémentaire reçu par Σ vaut $\delta W_p = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = -P_e S d\ell$.

En observant la figure, on constate que $S d\ell$ correspond au volume balayé par le piston lors du déplacement : $dV = S d\ell$ où $dV < 0$ si le volume diminue (**compression**) et $dV > 0$ s'il augmente (**détente**).

**Propriété – Travail élémentaire d'une force de pression**

Le travail élémentaire δW reçu par un fluide lors d'une variation de volume dV sous l'effet d'une pression extérieure P_e s'exprime $\delta W_p = -P_e dV$.

Remarques : • si, au lieu d'une pression P_e , on appliquait une force F au piston (par exemple en posant une masse sur le piston), on obtiendrait le même résultat en utilisant la pression équivalente $P_{\text{équiv}} = F/S$

- Pour que le travail que l'on vient de calculer soit effectivement celui reçu par le fluide, il faudra supposer que le piston est sans masse pour qu'il transmette parfaitement l'action et qu'il ne puisse absorber d'énergie thermique ($C_V(\text{piston}) = 0$). Cette condition semble absurde mais l'expression obtenue pour le travail est dans la plupart des cas valide, la justification précise nécessitant des considérations bien plus subtiles.

On généralise ce résultat à un système fermé Σ soumis à une pression extérieure P_e (ou une force surfacique) uniforme sur sa frontière. Sous l'effet de cette action, la surface de la frontière se déforme de façon infinitésimale de S à S' . Le travail des forces de pression s'exerçant sur tout la surface du système vaut $\delta W = -P_e dV$ où dV est le volume compris entre S' et S .

Propriété – Généralisation à une transformation quelconque

Lors d'une transformation d'un état initial (i) vers un état final (f), le travail des forces de pression extérieures

P_e sur le système vaut $W_p = \int_i^f \delta W_p = - \int_{V_i}^{V_f} P_e(V) dV$. ⚠ le signe – est très important.

Définition – Transformation mécaniquement réversible

Une transformation sera dite **mécaniquement réversible** si l'équilibre mécanique entre le système et l'extérieur est vérifié à chaque instant : $P = P_e(t), \forall t$. Cela revient à négliger l'inertie $m \vec{a}$ de la partie mobile.

Remarque : contrairement à une transfo. isobare, la pression extérieure $P_e(t)$ peut varier au cours de la transfo.

Méthode – Cas possibles de calcul direct du travail des forces de pression

On peut calculer directement le travail des forces de pression dans 3 cas :

— si la transformation est **isochore**, $V = \text{cste}$, $dV = 0$ et donc $W_p = 0$.

— si la transformation est **monobare** ou soumise à une **force extérieure constante**, alors on peut sortir P_e de l'intégrale et on obtient $W_p = - P_e \int_{V_i}^{V_f} dV = - P_e \Delta V$. Cela reste vrai pour une transformation isobare.

— si le système est un GP et la transformation est **mécaniquement réversible et isotherme**, on a

$$W_p = - \int P_e dV \underset{\text{m. rev.}}{=} - \int P dV \underset{\text{GP}}{=} - \int \frac{nRT}{V} dV \underset{\text{iso. th.}}{=} - nRT \int \frac{dV}{V} = - nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Remarque : Au cours d'une transformation isotherme et mécaniquement réversible, le système est à tout instant à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. La transformation consiste en une succession quasi-continue d'états d'équilibre infiniment proches : on parle de transformation **quasi-statique**.

II.5 Exemples d'utilisation du premier principe avec pression variable

Exemple ou exercice d'application – Choc thermique isochore ou monobare d'un gaz

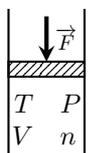
On considère n moles de GP de capacité thermique molaire C_{Vm} dans une enceinte rigide, fermée par un piston sans masse, de section S et éventuellement mobile. On note (T_i, P_i, V_i) l'état initial. À l'instant initial, on met le système en contact avec un thermostat à $T_e \neq T_i$ et P_e . Déterminer la variation d'énergie interne ΔU , le transfert thermique Q et le travail W reçus par le gaz au cours des deux transformations suivantes. Effectuer les applications numériques pour $n = 1$ mol d'air, $T_i = 300$ K et $T_e = 400$ K.

1. Dans une 1^{ère} expérience, le piston est maintenu fixe.
2. Dans une 2^{nde} expérience, le piston, initialement à l'équilibre mécanique, est libre de se déplacer.

Exemple ou exercice d'application – Compression/détente adiabatique ou isotherme

On considère n moles de gaz parfait diatomique dans une enceinte rigide, fermée par un piston vertical sans masse, de section S et mobile sans frottements. Le système est initialement à l'équilibre avec l'extérieur, thermostat à T_e et pressostat à $P_e = 1$ bar. Dans une 1^{ère} expérience, on applique une force F_0 constante sur le piston, suffisante pour qu'il se déplace de façon brusque (par ex. en posant une "grande" masse m_1 sur le piston). On suppose alors que le transfert thermique est nul lors de ce mouvement.

1. Question préliminaire : calculer la température finale d'une compression adiabatique d'une mole de GP diatomique sous l'effet d'un travail $W = 500$ J.
2. En considérant la pression équivalente extérieure constante $P_e + \frac{F_0}{S}$, montrer que le travail reçu par le gaz s'exprime $W = -nR(T_f - T_0) + \frac{F_0}{S} V_0$.
3. Appliquer le 1^{er} principe pour déterminer la température T_f atteinte par le gaz.
4. A.N. : seringue de diamètre $d = 1$ cm avec $F_0 = 50$ N.



Dans une 2^{de} expérience, on applique une force dont l'intensité augmente progressivement jusqu'à atteindre F_0 (par ex. en posant l'une après l'autre des "petites" masses δm sur le piston jusqu'à atteindre m_1). La variation est très lente et on suppose que la transformation est mécaniquement réversible et isotherme.

5. Déterminer le transfert thermique Q et le travail W reçus par le gaz. Comparer à l'expérience précédente.

III Compléments au premier principe

III.1 Diagramme de Watt et transformation cyclique

Définition – Diagramme de WATT

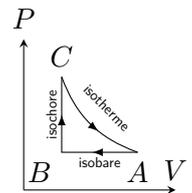
• Le **diagramme de Watt**, ou diagramme (P, V) , est le diagramme dans lequel on reporte l'état d'un gaz avec sa pression P en ordonnée et son volume V en abscisse.

— Une transformation isobare $P = \text{cste}$ ($A \rightarrow B$) est un segment horizontal.

— Une transformation isochore $V = \text{cste}$ ($B \rightarrow C$) est un segment vertical.

— Une transformation isotherme $PV = \text{cste}$ ($C \rightarrow A$) est une portion d'hyperbole.

• Lors d'une transformation mécaniquement réversible, le travail reçu correspond graphiquement à l'opposé de l'aire sous la courbe $W = - \int_i^f P dV$. Si le volume diminue (**compression**), le travail reçu est positif. Il est négatif sinon (**détente**).



Remarque : Nous verrons dans le prochain chapitre qu'une transformation adiabatique et quasi-statique vérifie le **loi de Laplace** $PV^\gamma = \text{cste}$, représentée par une branche d'hyperbole plus inclinée que l'isotherme.

Propriété – Évolution cyclique

• Une **évolution cyclique** est une succession de transformations au cours desquelles le système revient à son état initial A en passant par une succession d'états d'équilibre B_i : $A \rightarrow B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow \dots \rightarrow A$.

• Pour un cycle, la variation d'énergie interne est nulle : $\Delta U = U_A - U_A = 0$, alors qu'elle n'est pas forcément nulle pour chaque transformation. En appliquant le 1^{er} principe au cycle, on obtient $0 = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$: le travail reçu au cours d'un cycle est opposé au transfert thermique reçu.

• La valeur absolue du travail échangé au cours du cycle correspond à l'aire encadrée par la courbe.

– Si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**, le travail reçu est négatif, le cycle est dit **moteur**.

– Si le cycle est parcouru dans le sens **trigonométrique**, le travail reçu est positif, le cycle est dit **récepteur**.

Remarque : il est bien sûr possible d'utiliser le premier principe à chacune des i transformations "élémentaires" qui composent le cycle. En sommant tous les résultats, on obtient : $W_{\text{cycle}} = \sum_i W_i$ et $Q_{\text{cycle}} = \sum_i Q_i$.

III.2 (HP) Premier principe infinitésimal et flux thermiques

Propriété – (HP) Premier principe infinitésimal

• Pour un système Σ au repos macroscopique qui subit une transformation élémentaire entre deux états d'équilibre très proches, la variation s'identifie à la différentielle : $dU = \delta W + \delta Q$ où dU est la différence infinitésimale d'énergie, δW (resp. δQ) est le travail (resp. transfert thermique) infinitésimal reçus par le système au cours de la transformation.

• En divisant cette relation par la durée dt de la transformation, on obtient le premier principe instantané

$\frac{dU}{dt} = \mathcal{P} + \Phi$ où $\mathcal{P} = \frac{\delta W}{dt}$ est la **puissance mécanique** reçue par le système et $\Phi = \frac{\delta Q}{dt}$ est le **flux thermique** (en watts) reçu par le système.

• Pour une transformation isochore au cours de laquelle la température du système est homogène à chaque instant (équilibre thermique "rapide"), on peut alors écrire $m c_V \frac{dT}{dt} = \mathcal{P} + \Phi$.

Définition – (HP) Modèle de NEWTON des flux conducto-convectifs

Pour les transferts thermiques de type **conducto-convectif** à l'interface entre deux phases, NEWTON proposa un modèle simple du type $\Phi = hS(T_e - T)$ où S est l'aire de la frontière du système, T_e est la température extérieure, T la température du système et h est le coefficient d'échange thermique (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), caractéristique des deux phases en contact. Le flux est bien positif si $T_e > T$.

Odg : $h(\text{air-solide}) \simeq 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

IV Transformations monobares et fonction d'état enthalpie

IV.1 Définition et intérêt

Dans la pratique, un grand nombre de transformations thermodynamiques sont effectuées en contact avec le pressostat qu'est l'atmosphère : elles sont **monobares**.

On considère un système Σ au repos macroscopique et subissant une évolution monobare, sous la pression extérieure P_e , entre un état initial i caractérisé par les variables (T_i, P_i, V_i) et un état final f à (T_f, V_f, P_f) . On suppose que l'état initial est à l'équilibre mécanique : $P_i = P_e$. L'évolution étant monobare, l'état final sera également à l'équilibre mécanique : $P_f = P_e$. Le travail des forces de pression vaut alors $W_{\text{pression}} = -P_e(V_f - V_i) = -(P_f V_f - P_i V_i) = -\Delta(PV)$.

On peut alors ré-écrire le premier principe $\Delta U = W_{\text{autre}} - \Delta(PV) + Q \Leftrightarrow \Delta(U + PV) = W_{\text{autre}} + Q$.

Définition – Fonction d'état enthalpie

On introduit la fonction d'état **enthalpie** d'un système thermodynamique $H = U + PV$.

Comme l'énergie interne U , H est une fonction d'état extensive et additive. Pour un CP, c'est une fonction de n , T et P . On définit l'enthalpie **molaire** $H_m = \frac{H}{n}$ et **massique** $h = \frac{H}{m}$.

Principe ou loi physique – Premier principe monobare à l'équilibre de pression

Pour un système subissant une **transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial et final**, le premier principe peut s'écrire sous la forme $\Delta H + \Delta E_{p,\text{ext}} + \Delta E_{c,\text{macro}} = W_{\text{autre}} + Q$ où W_{autre} est le travail des forces autres que les forces de pression.

Remarque : Ce 1^{er} principe modifié n'apporte pas grand chose pour les GP et les PCII pour lesquels l'énergie interne ne dépend pas du volume. Il sert juste à ne pas calculer le travail des forces de pressions monobares.

Toutefois, l'enthalpie sera la fonction d'état privilégiée pour l'étude des systèmes ouverts et notamment des machines thermiques en écoulement (réfrigérateur, centrales thermiques, réacteurs, etc...)

IV.2 Capacité thermique à pression constante

2.a Gaz parfait

Définition – Capacité thermique à pression constante

- On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système fermé Σ la grandeur $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. Elle s'exprime en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. La variation infinitésimale dH de l'enthalpie lors d'une variation infinitésimale dT de sa température, la pression restant constante, vaut $dH = C_P dT$. La capacité thermique à pression constante

dépend a priori de T et, pour d'une transformation isobare de T_i à T_f , $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT$.

- Comme H , C_P est une grandeur **extensive**. Pour un corps pur, on définit la **capacité thermique à pression constante molaire** $C_{Pm} = \frac{C_P}{n} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_P$ et la **capacité thermique à pression constante massique**

$c_P = \frac{C_P}{m} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$. On a la relation $M C_P = C_{Pm}$

Propriété – Seconde loi de JOULE

- Pour un GP, l'enthalpie molaire ne dépend que de la température et pas de la pression $H_m = H_m(T)$. C'est la seconde loi de JOULE. Sa capacité thermique à pression constante molaire s'écrit $C_{Pm} = \frac{dH_m}{dT}$.
- Sur une plage de température où $C_{Pm} = \text{cste}$, on obtient $\Delta H = nC_{Pm}\Delta T \Leftrightarrow \Delta H = mc_p\Delta T$.

Propriété – Relation de MAYER et coefficient de LAPLACE

- Pour une GP, la relation $H = U + PV$ devient $H = U + nRT \Leftrightarrow H_m = U_m + RT$. En dérivant par rapport à T , on obtient la relation de MAYER $C_{Pm} = C_{Vm} + R \Rightarrow C_P = C_V + nR$.
- Pour un GP, note $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V}$ le rapport de ses capacités thermiques, appelé coefficient de LAPLACE ou exposant adiabatique, qui dépend à priori de la température.
- On retrouve $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ uniquement en fonction de γ .

Odg :

- GP monoatomique : $C_{Vm} = \frac{3}{2}R \Rightarrow C_{Pm} = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3}$
- GP diatomique : $C_{Vm} = \frac{5}{2}R \Rightarrow C_{Pm} = \frac{7}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5}$.

Remarque : Le coefficient de LAPLACE est une grandeur caractéristique de la structure microscopique des molécules qui constituent le gaz.

2.b Phase condensée incompressible et indilatable PCII

Pour une PCII, $H_m = U_m + PV_m$. On a vu que U_m ne dépend que de T et pas de P , mais ce n'est pas le cas de PV_m . Cependant, le volume molaire d'une phase condensée, de l'ordre de $V_m = M/\mu \simeq 1.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, est bien inférieur à celui d'un gaz $V_m \simeq 22.10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

À température ambiante $T = 300 \text{ K}$, l'énergie interne molaire d'une PCII est de l'ordre de $U_m = 7,5.10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour une variation de pression $\Delta P = 10^5 \text{ Pa}$, la variation d'enthalpie molaire $\Delta H_m = V_m \Delta P \simeq 1.10^{-1} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ est bien inférieure à l'énergie interne du gaz.

Propriété – PCII

- Pour une PCII, on fera l'approximation que l'enthalpie molaire est indépendante de la pression $H_m = H_m(T) \simeq U_m(T)$. Les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant sont pratiquement égales $C_{Pm} \simeq C_{Vm}$. Il en va de même pour les **capacités thermiques massiques**, que l'on notera simplement $c = c_p \simeq c_v$. On obtient la relation simple $\Delta H = mc\Delta T$.

IV.3 Application à la calorimétrie

Voir TP calorimétrie.