

TH2 - Premier principe, bilan d'énergie.

Table des matières

1	Énergie interne, capacité thermique à volume constant	2
1.1	L'énergie interne U	2
1.2	La capacité thermique à volume constant C_V	2
1.3	Cas d'un gaz parfait	3
1.3.1	Cas du gaz parfait monoatomique	3
1.3.2	Cas d'un gaz parfait diatomique	3
1.3.3	Première loi de Joule	4
1.4	Cas d'une phase condensée incompressible	4
2	De la mécanique à la thermodynamique	5
2.1	Non conservation de l'énergie mécanique	5
2.2	Le point de vue de la thermodynamique	6
2.3	Échanges d'énergie	6
2.4	Différents modes de transfert thermique	7
2.5	Résumé	7
3	Le premier principe	8
4	Différents types de transformations thermodynamiques	8
4.1	Transformation, état initial, état final	8
4.2	Transformation isochore	9
4.3	Transformation isobare	9
4.4	Transformation isotherme et monotherme	10
4.5	Transformation adiabatique	10
5	Un exemple de travail : le travail des forces de pression	10
5.1	Pression extérieure et pression dans le fluide	10
5.2	Travail élémentaire des forces de pression	11
5.3	Travail au cours d'une évolution non élémentaire	12
5.4	Quelques travaux classiques	13
6	Application du premier principe à quelques transformations	13
6.1	Transformation isochore	13
6.2	Transformation isotherme	13
6.3	Transformation isentropique	14
6.4	Transformation monobare - Enthalpie	14
7	Enthalpie, capacité thermique à pression constante	15
7.1	Capacité thermique à pression constante	15
7.2	Enthalpie d'un gaz parfait monoatomique	15
7.3	Enthalpie d'un gaz parfait quelconque	15
7.4	Enthalpie d'une Phase condensée	16

8 Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases	16
8.1 Expressions générales	16
8.2 Enthalpie de transition de phase	17

1 Énergie interne, capacité thermique à volume constant

1.1 L'énergie interne U

Pour définir l'énergie interne d'un système thermodynamique Σ on se place dans un référentiel où Σ est macroscopiquement au repos, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique.

Définition de l'énergie interne

L'énergie interne U du système thermodynamique Σ est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de Σ . Elle comprend :

- l'énergie cinétique moyenne des particules microscopiques
- l'énergie potentielle moyenne d'interaction de ces particules entre elles

L'énergie interne se mesure en joules, de symbole J.

U dépend à priori des variables d'état T, P, V, n du système Σ . C'est une **fonction d'état** du système :

$$U = U(T, P, V, n)$$

Extensivité de l'énergie interne

L'énergie interne U est extensive, c'est-à-dire additive pour toute partition d'un système Σ en deux sous-systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 :

$$U_{\Sigma} = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$$

1.2 La capacité thermique à volume constant C_V

Par définition, la capacité thermique à volume constant (accessible expérimentalement) d'un système est :

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

qui s'exprime en J.K^{-1} .

On peut définir également la capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

et la capacité thermique massique à volume constant :

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

La capacité thermique à volume constant dépend a priori de la température. Ainsi, la variation d'énergie interne du système pour une transformation isochore (c'est-à-dire dans laquelle le volume du système reste constant), au cours de laquelle la température passe de T_1 à T_2 , s'écrit :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$$

On peut souvent considérer que C_V est constant sur l'intervalle de température considéré, on obtient alors :

$$\Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1)$$

1.3 Cas d'un gaz parfait

1.3.1 Cas du gaz parfait monoatomique

Dans un gaz parfait les particules n'interagissent pas donc leur énergie potentielle d'interaction est nulle. Ainsi l'énergie interne se réduit à l'énergie cinétique des particules.

L'expression gaz parfait monoatomique désigne un gaz parfait dont les molécules ne comportent qu'un atome (cas des gaz rares comme l'hélium et le néon). On a vu que l'énergie cinétique moyenne par particule est alors : $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. Par suite, l'énergie interne d'un échantillon de N particules d'un gaz parfait monoatomique est :

$$U = N \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

On peut aussi l'exprimer en fonction de la quantité de matière $n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$:

$$U = \frac{3}{2} n \underbrace{\mathcal{N}_A k_B}_R T = \frac{3}{2} n R T$$

donc la capacité thermique à volume constant est :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n R$$

La capacité thermique à volume constant molaire et la capacité thermique à volume constant massique sont donc, en notant M la masse molaire du gaz :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R \quad \text{et} \quad c_V = \frac{3}{2} \frac{n R}{m} = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

1.3.2 Cas d'un gaz parfait diatomique

Le cas du gaz parfait diatomique est particulièrement important. En effet l'air est constitué essentiellement de diazote et de dioxygène, deux gaz diatomiques. Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, des rotations de la molécule sont permises (ce qui n'est pas

le cas pour le gaz parfait monoatomique constitué des particules quasi-ponctuelles) et l'énergie interne vaut alors :

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

donc la capacité thermique à volume constant est :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}nR$$

La capacité thermique à volume constant molaire et la capacité thermique à volume constant massique sont donc, en notant M la masse molaire du gaz :

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad c_V = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$$

1.3.3 Première loi de Joule

Première loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule : leur énergie interne molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité thermique molaire à volume constant est alors :

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_m}{dT}$$

La capacité thermique à volume constant dépend a priori de la température. Ainsi, la variation d'énergie interne molaire d'un gaz parfait, **quelle que soit la transformation**, au cours de laquelle la température passe de T_1 à T_2 , s'écrit :

$$\Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}(T) dT$$

On peut souvent considérer que C_V est constant sur l'intervalle de température considéré, on obtient alors :

$$\Delta U_m = C_{V,m} \Delta T = C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

1.4 Cas d'une phase condensée incompressible

Les phases condensées (solide et liquide) sont quasiment incompressibles. Ainsi, le volume molaire V_m est une constante. L'énergie interne molaire U_m , peut dépendre à priori de la température T et de la pression P . **On admettra qu'une variation de pression est sans influence, non seulement sur le volume, mais aussi sur les autres propriétés thermodynamiques de la phase condensée incompressible, parmi lesquelles son énergie interne.**

Énergie interne d'une phase condensée

L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité thermique molaire à volume constant est alors :

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_m}{dT}$$

La capacité thermique à volume constant dépend a priori de la température. Ainsi, la variation d'énergie interne molaire d'un gaz parfait, **quel que soit la transformation**, au cours de laquelle la température passe de T_1 à T_2 , s'écrit :

$$\Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}(T) dT$$

On peut souvent considérer que C_V est constant sur l'intervalle de température considéré, on obtient alors :

$$\Delta U_m = C_{V,m} \Delta T = C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

2 De la mécanique à la thermodynamique

2.1 Non conservation de l'énergie mécanique

Considérons un pendule simple constitué d'une masse m attachée à un fil inextensible, le tout enfermé dans une enceinte calorifugée remplie d'air sous faible pression. On étudie le système {pendule+air} fermé et isolé :

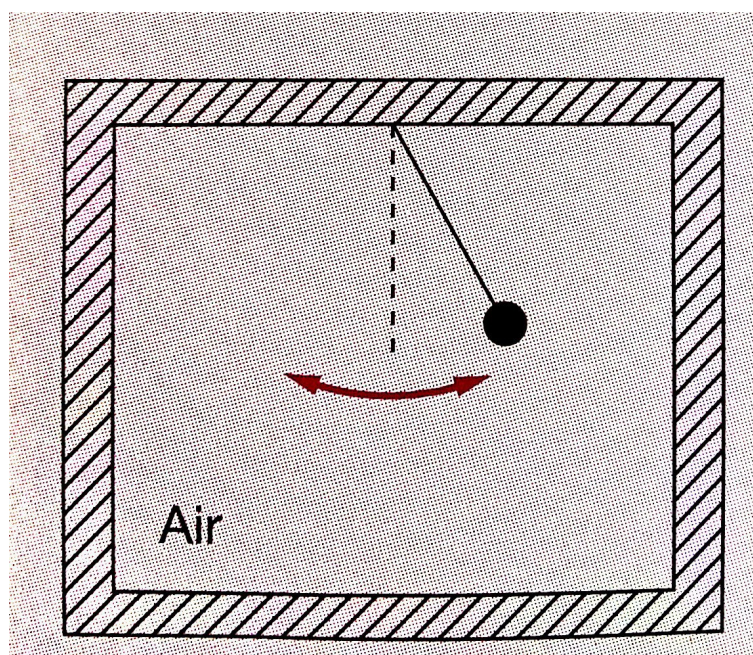


Figure 1 – Pendule simple placé dans une enceinte remplie d'air sous faible pression

Dans l'état initial, la masse est lâchée à une hauteur h par rapport à la position verticale du pendule (prise comme référence de l'énergie potentielle de pesanteur) et l'air est au repos, l'énergie mécanique initiale du système est :

$$E_I = mgh$$

On abandonne la masse sans vitesse initiale, la masse effectue des oscillations amorties.

Dans l'état final, le pendule et l'air sont au repos, l'énergie mécanique finale du système est :

$$E_F = 0$$

Cette dissipation d'énergie mécanique est associée à l'existence de forces de frottements non conservatives décrivant à l'échelle macroscopique les interactions pendule et air

$$E_F - E_I = W_{nc} = W_f$$

2.2 Le point de vue de la thermodynamique

En mesurant la température de l'air, on observe que $T_F > T_I$. La pression étant faible, on peut utiliser le modèle du gaz parfait pour en déduire

$$U_F > U_I$$

Il y a donc conversion d'énergie mécanique en énergie interne via les chocs des molécules d'air sur le pendule, des mesures précises montreraient que cette conversion est parfaite.

L'énergie mécanique n'a pas disparue, elle a pris une autre forme.

C'est donc la somme $E + U$ qui est une grandeur conservative, si E diminue U augmente et inversement

$$\Delta E + \Delta U = 0$$

2.3 Échanges d'énergie

Définition d'une transformation adiabatique

On dit que l'évolution d'un système est **adiabatique** si le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur ; on dit aussi dans ce cas que le système est **calorifugé** ou encore **thermiquement isolé**.

Considérons de l'air dans un cylindre calorifugé fermé par un piston mobile, un thermomètre permet de mesurer la température de l'air. On comprime le gaz en appuyant sur le piston. Lorsque V diminue, T augmente, et donc U augmente or $\Delta E = 0$ puisque l'air est au repos dans l'état initial et dans l'état final.

L'augmentation de U n'est pas due à une diminution de E , le système n'étant pas isolé, il a reçu de l'énergie de la part du piston. Un tel transfert est familier en mécanique, il s'agit du travail W des forces de pression lors du déplacement de leur point d'application comme nous le verrons plus loin dans ce cours.

Si maintenant nous bloquons le piston et que nous plaçons le récipient non calorifugé dans un bain d'eau chaude, alors T et U augmentent.

L'air a donc reçu de l'énergie sans que les forces de pression aient travaillé puisque leurs points d'application ne sont pas déplacés. Un tel transfert est appelé **chaleur** ou mieux **transfert thermique**.

2.4 Différents modes de transfert thermique

Lorsque deux corps sont à des températures différentes, l'expérience montre qu'il y a transfert thermique d'énergie du plus chaud vers le plus froid. On distingue trois modes de transfert thermique, chacun régi par des lois bien spécifiques : **la conduction, la convection et le rayonnement**.

La **conduction ou diffusion thermique** existe dans tous les corps, solides ou fluides. La partie la plus froide s'échauffe au contact de la partie la plus chaude du corps. Cette élévation de température correspond à un accroissement de :

- L'énergie microscopique de vibration du réseau cristallin pour les solides.
- L'énergie cinétique microscopique d'agitation désordonnée des molécules d'un fluide, dû aux chocs incessants entre ces molécules.

Expérience de cours :

Lorsque le centre de l'étoile des quatre métaux est placée au contact d'une source chaude (bougie chauffe-plat), le phénomène de conduction thermique se manifeste par une élévation progressive de la température des parties froides des tiges métalliques. Ce transfert thermique ne s'accompagne pas, à l'échelle macroscopique, de mouvement de matière. On remarque à l'aide d'une caméra thermique et en plaçant un peu de paraffine au bout des tiges métalliques, que la conductivité thermique diffère selon les matériaux : $K_{Cu} > K_{Al} > K_{Zn} > K_{Acier}$

La convection implique un déplacement macroscopique de matière et concerne donc les fluides, liquides ou gazeux. Dans les fluides, une variation de température modifie localement la masse volumique du fluide, ce qui entraîne un mouvement d'ensemble du fluide (les parties chaudes, plus légères, ont tendance à s'élever) : c'est le phénomène de convection naturelle. Un fluide peut aussi être mis en mouvement de manière artificielle pour accélérer les échanges thermiques ; on parle alors de convection forcée.

Dans les fluides, la conduction est souvent masquée par le phénomène de convection.

Les transferts thermiques peuvent aussi se faire **par rayonnement** : Un panneau radiant d'une terrasse de café émet un rayonnement électromagnétique qui transporte de l'énergie susceptible d'échauffer le corps qui la reçoit. Contrairement aux transferts thermiques par conduction ou par convection qui nécessitent la présence d'un milieu matériel, le transfert par rayonnement peut se produire dans le vide.

2.5 Résumé

En résumé, le passage du point de vue de la mécanique au point de vue de la thermodynamique conduit à distinguer :

- deux formes d'énergie, l'énergie mécanique et l'énergie interne
- deux formes d'échanges d'énergie, le travail et le transfert thermique

	macroscopique	microscopique
perception par un « observateur mécanique »	perceptible	dissimulé
énergie	énergie mécanique E	énergie interne U
transfert d'énergie	travail W	transfert thermique Q

3 Le premier principe

Premier principe de la thermodynamique

Soit un **système fermé** Σ évoluant entre deux états I et F en recevant algébriquement de l'extérieur un travail W et un transfert thermique Q ; soit $\Delta E = E_F - E_I$ et $\Delta U = U_F - U_I$ les variations d'énergie mécanique macroscopique et d'énergie interne au cours de la transformation. Le bilan d'énergie du système Σ s'écrit :

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

Pour un **système fermé** (on peut appliquer le premier principe) **et isolé** ($W = 0$ et $Q = 0$), on a donc :

$$\Delta E + \Delta U = 0$$

La somme $E + U$ est alors une grandeur conservative.

Très souvent, ΔE est nulle ou négligeable, on obtient alors :

$$\Delta U = W + Q$$

Nous savons calculer ΔU entre deux états d'équilibre thermodynamique et nous savons en général calculer W ; le premier principe permet donc de calculer Q :

$$Q = \Delta U - W$$

La somme $W + Q$ égale à ΔU ne dépend pas du chemin suivi ; comme W dépend en général du chemin suivi, Q aussi. Pour une évolution infinitésimale, on peut écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Il résulte immédiatement du premier principe qu'un travail ou un transfert thermique positif contribue à augmenter l'énergie d'un système fermé ; dans ce cas W ou Q sont effectivement reçu par le système, cédé par le système dans le cas négatif.

4 Différents types de transformations thermodynamiques

4.1 Transformation, état initial, état final

Transformation thermodynamique

On appelle **transformation thermodynamique** le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre, appelé **état initial**, à un nouvel état d'équilibre, appelé **état final**.

Lorsqu'on étudie une transformation thermodynamique, il faut toujours commencer par préciser le système Σ considéré. Dans ce chapitre, ce système sera toujours supposé **fermé**.

Pour provoquer la transformation d'un système Σ , on doit imposer une modification de l'une de ses variables d'état, ou bien changer les conditions extérieures. Le système est alors écarté de son état d'équilibre initial et évolue vers un nouvel état d'équilibre.

L'état initial d'équilibre est supposé connu. La détermination de l'état final repose sur l'utilisation de plusieurs conditions physiques, parmi lesquelles :

- la condition d'équilibre mécanique ;
- la condition d'équilibre thermique, sauf dans le cas d'une transformation trop rapide pour que cet équilibre ait le temps de s'établir ;
- la condition d'équilibre lorsqu'il s'agit d'un système diphasé ;
- les équations d'état des différentes phases présentes dans le système.

Ces informations ne suffisent pas toujours à déterminer complètement l'état final. Il faut parfois utiliser d'autres propriétés propres à la transformation, que l'on va introduire dans la suite.

4.2 Transformation isochore

Transformation isochore

Une transformation est dite **isochore** lorsque le volume du système reste constant au cours de la transformation :

$$V = \text{constante}$$

En notant V_i , V_f et V les volumes du système respectivement dans l'état initial, dans l'état final et dans un état intermédiaire, on a :

$$V_i = V = V_f$$

Une transformation isochore est réalisée en pratique lorsqu'un système est enfermé dans un récipient rigide indéformable. Le volume est alors imposé par les parois et ne peut pas varier.

Dans ce cas, la transformation peut modifier la pression et la température, mais le volume est le même tout au long de la transformation.

4.3 Transformation isobare

Transformation isobare

Une transformation est dite **isobare** lorsque la pression P du système reste constante au cours de la transformation :

$$P = \text{constante}$$

On a alors, en notant P_i , P_f et P les pressions dans les différents états :

$$P_i = P = P_f$$

En pratique, une transformation isobare est généralement obtenue en imposant la pression extérieure au système. Elle est souvent réalisée lentement afin que l'équilibre mécanique soit vérifié à tout instant.

4.4 Transformation isotherme et monotherme

Transformation isotherme

Une transformation est dite **isotherme** lorsque la température T du système reste constante au cours de la transformation :

$$T = \text{constante}$$

Transformation monotherme

Une transformation est dite **monotherme** lorsque le système échange de l'énergie thermique avec un unique thermostat à température constante T_0 , c'est-à-dire :

$$T_{\text{ext}} = T_0$$

Une transformation isotherme nécessite que le système soit en contact thermique avec un milieu extérieur jouant le rôle de thermostat.

Une transformation isotherme est donc nécessairement monotherme s'il y a transfert thermique.

En revanche, une transformation monotherme n'est pas nécessairement isotherme : la température du système peut ne pas être définie pendant la transformation si celle-ci n'est pas quasi statique.

La température d'un système n'est définie que dans les états d'équilibre. Elle peut ne pas être définie dans les états intermédiaires d'une transformation rapide.

4.5 Transformation adiabatique

Transformation adiabatique

Une transformation est dite **adiabatique** lorsqu'il n'y a aucun échange d'énergie par transfert thermique avec l'extérieur :

$$Q = 0$$

Dans une transformation adiabatique, le système est thermiquement isolé de l'extérieur.

La température du système dans l'état final n'est alors pas imposée par une condition d'équilibre thermique avec l'extérieur, contrairement au cas d'une transformation monotherme.

En pratique, une transformation parfaitement adiabatique est une idéalisation. On peut toutefois s'en approcher en entourant le système d'un matériau isolant thermique, limitant fortement les échanges de chaleur.

Une transformation rapide est souvent assimilée à une transformation adiabatique, car les échanges thermiques n'ont pas le temps de se produire.

5 Un exemple de travail : le travail des forces de pression

5.1 Pression extérieure et pression dans le fluide

Considérons un fluide contenu dans un cylindre d'axe (Ox) et de section S fermé par un piston mobile :

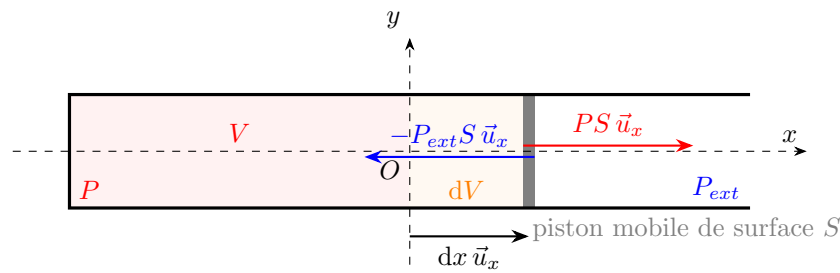


Figure 2 – Travail des forces de pression exercées sur un fluide contenu dans un cylindre à piston mobile

La pression P dans le fluide n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique, en général uniquement dans l'état initial et dans l'état final.

On peut en revanche en général considérer que l'atmosphère extérieure reste en équilibre thermodynamique à la pression constante et uniforme P_{ext} ; elle exerce donc sur le système (via le piston de masse négligeable que l'on inclut dans le système, on néglige aussi les frottements) une force

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

Lorsque le système est en équilibre thermodynamique la pression dans le fluide est définie par la force qu'il exerce sur le piston

$$\vec{F} = PS\vec{u}_x$$

l'équilibre mécanique du piston s'écrit alors :

$$P = P_{ext}$$

5.2 Travail élémentaire des forces de pression

Lorsque le piston subit le déplacement élémentaire $dx\vec{u}_x$, le système reçoit (algébriquement) le travail élémentaire :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot dx\vec{u}_x = -P_{ext}Sdx$$

Au cours de ce déplacement le volume du système varie de $dV = Sdx$, on a donc :

$$\delta W = -P_{ext}dV$$

$\delta W > 0$ si $dV < 0$ (compression) le travail est effectivement reçu.

$\delta W < 0$ si $dV > 0$ (détente) le travail est effectivement cédé.

Nous admettrons la généralisation de ce résultat à un récipient de forme quelconque soumis à une pression extérieure sur ses parties mobiles :

$$\delta W = -P_{ext}dV$$

5.3 Travail au cours d'une évolution non élémentaire

Considérons l'évolution d'un fluide entre un état d'équilibre initial (I) et un état d'équilibre final (F) soumis à une pression extérieure P_{ext} uniforme.

Cette évolution peut-être décomposée en évolutions élémentaires au cours desquelles le volume varie de dV :

$$W = \int_{V_I}^{V_F} \delta W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{ext} dV$$

Considérons une évolution suffisamment lente pour que tout état intermédiaire soit infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique, la pression P du fluide est alors définie ; on parle aussi d'**évolution quasi-statique** ; nous dirons en outre qu'elle est **mécaniquement réversible** si $P = P_{ext}$ à tout instant (comme c'est le cas quand le piston se déplace lentement et sans frottements), alors :

$$P = P_{ext} \Rightarrow W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV$$

La pression étant définie au cours de l'évolution, on peut représenter P en fonction de V (**diagramme de Watt**) dans lequel l'aire sous la courbe donne $|W|$, ou bien P en fonction de v , le volume massique (**diagramme de Clapeyron**).

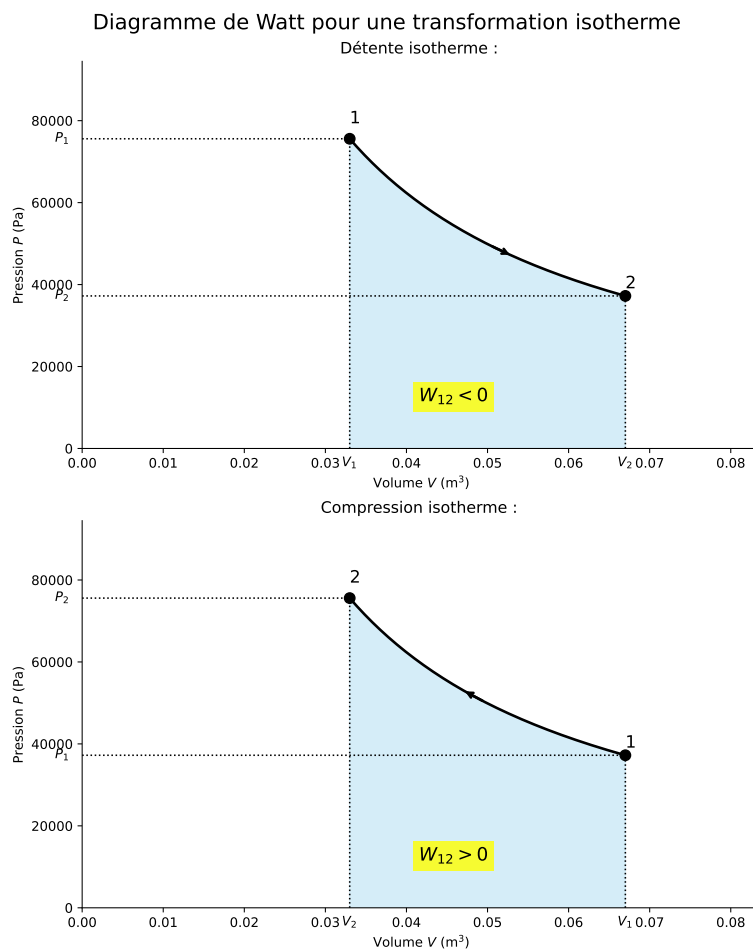


Figure 3 – Diagramme de Watt permettant d'interpréter graphiquement le travail des forces de pression

5.4 Quelques travaux classiques

Lors d'une **évolution isochore** c'est-à-dire à $V = cte$, on obtient :

$$W = 0$$

Lors d'une **évolution monobare**, pour laquelle la pression extérieure constante et uniforme, qui n'est pas égale à la pression intérieure du gaz (cas d'une transformation brutale), on obtient :

$$W = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

Lors d'une évolution monobare quasi-statique, mécaniquement réversible et donc **isobare** (pression intérieure du gaz constante), ce qui correspond donc à $P = P_{ext} = cte$, on obtient :

$$W = -P(V_F - V_I)$$

Lors d'une évolution **isotherme** donc nécessairement quasi-statique d'un gaz parfait, c'est-à-dire à $T = cte$, on obtient :

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV = - \int_{V_I}^{V_F} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_I}^{V_F} \frac{1}{V} dV \Rightarrow W = -nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

6 Application du premier principe à quelques transformations

On considère ici que l'énergie mécanique macroscopique des systèmes considérés ne varie pas, le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta U = W + Q$$

On suppose également que le seul travail est celui des forces de pression.

6.1 Transformation isochore

Comme dans ce type de transformation le volume est constant ($W = 0$), on obtient :

$$\Delta U = Q_V$$

On note le transfert thermique avec V en indice pour rappeler que la transformation se déroule à volume constant.

6.2 Transformation isotherme

Dans ce type de transformation la température extérieure est égale à la température du système tout au long de la transformation qui doit donc nécessairement être quasi-statique, le travail des forces de pression s'écrit alors

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

On détermine ensuite V_F (si l'on ne le connaît pas) grâce à l'équation d'état $P_F V_F = nRT_F$ pour calculer W .

On utilise ensuite le premier principe :

$$W + Q = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T = 0$$

pour en déduire $Q = -W = nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$

6.3 Transformation isentropique

C'est une transformation **quasi-statique réversible et adiabatique** ($Q = 0$) pour laquelle on commence par déterminer l'état final grâce à l'équation d'état $P_F V_F = nRT_F$ et la **loi de Laplace** (admise) où γ est le coefficient adiabatique, ou coefficient de Laplace, du gaz considéré :

$$P_I V_I^\gamma = P_F V_F^\gamma$$

On utilise ensuite le premier principe $W + Q = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T$ pour calculer

$$W = nC_{V,m}(T_F - T_I)$$

6.4 Transformation monobare - Enthalpie

De nombreuses évolutions thermodynamique ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression extérieure P_{ext} constante ; elles sont donc monobares $P_F = P_I = P_{ext}$, alors :

$$W = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

le premier principe appliqué au système fermé nous donne :

$$U_F - U_I = W + Q_P$$

ce qui permet de calculer Q noté ici Q_P pour rappeler qu'il s'agit d'une transformation monobare :

$$Q_P = U_F - U_I + P_{ext}(V_F - V_I) = (U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I)$$

Q_P apparaît comme la variation d'une nouvelle fonction H extensive appelée **enthalpie** :

$$H = U + PV$$

Propriété d'une transformation monobare

Au cours d'une évolution **monobare** entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égal à la variation d'enthalpie du système :

$$\Delta H = Q_P$$

Ce résultat s'applique aussi a fortiori au cas d'une évolution monobare quasi-statique mécaniquement réversible et donc isobare.

Par construction, l'enthalpie H ne dépend, comme U , que d'un petit nombre de paramètres d'état ; c'est une **fonction d'état**.

7 Enthalpie, capacité thermique à pression constante

7.1 Capacité thermique à pression constante

Dans les systèmes rencontrés (corps pur, fluides, solides...), H ne dépend que de deux variables, par exemple T et P , ou uniquement T dans le cas des gaz parfait ou des phases condensées idéales comme nous le verrons plus loin. On définit la capacité thermique à pression constante (accessible expérimentalement) par :

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

qui s'exprime en $J.K^{-1}$. On peut définir également la capacité thermique molaire à pression constante :

$$C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$$

et la capacité thermique massique à pression constante :

$$c_P = \frac{C_P}{m}$$

A priori, C_P ne dépend que de T , ainsi au cours d'une **transformation monobare** d'une température initiale T_1 à une température finale T_2 :

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

On peut souvent considérer que C_P est constant sur l'intervalle de température considéré, on obtient alors :

$$Q_P = \Delta H = C_P \Delta T$$

7.2 Enthalpie d'un gaz parfait monoatomique

Pour le gaz parfait monoatomique, on a :

$$H = U + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

On en déduit :

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad \text{et} \quad C_P = \frac{5}{2}nR$$

7.3 Enthalpie d'un gaz parfait quelconque

Exprimons l'enthalpie du gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température. On dit d'un fluide possédant cette propriété qu'il vérifie la deuxième loi de Joule.

On en déduit la **relation de Mayer** en dérivant l'équation précédente par rapport à T :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT} \quad \Rightarrow \quad C_P - C_V = nR$$

et en faisant apparaître le **coefficient de Laplace** $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$, on obtient :

$$\gamma C_V - C_V = nR \quad \Rightarrow \quad C_V(\gamma - 1) = nR \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

Par exemple pour un gaz parfait diatomique dans les conditions usuelles de température :

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad \text{et} \quad C_P = \frac{7}{2}nR \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

ces valeurs sont souvent utilisées pour l'air.

7.4 Enthalpie d'une Phase condensée

Pour ce qui est des phases condensées (solides ou liquides) leur volume est suffisamment faible pour qu'on puisse souvent en première approximation négliger PV devant U , ainsi :

$$H \simeq U \quad C_P \simeq C_V$$

8 Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

8.1 Expressions générales

Les deux phases d'un corps pur diphasé, notées phases 1 et 2, peuvent être considérées comme deux sous-systèmes disjoints. U et H étant des grandeurs extensives, on en déduit l'énergie interne massique du système diphasé :

$$u = \frac{U}{m} = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m}$$

$$\Rightarrow u = x_1 u_1 + x_2 u_2$$

De même l'enthalpie massique du système diphasé s'écrit :

$$h = x_1 h_1 + x_2 h_2$$

8.2 Enthalpie de transition de phase

Enthalpie de transition de phase

Pour une transition de phase $1 \rightarrow 2$, on appelle **enthalpie de transition de phase** $\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$ à la température T , notée aussi $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$ (pour **chaleur latente** de transition de phase), la variation d'enthalpie de l'unité de masse de corps pur lors de la transition de phase $1 \rightarrow 2$ à la température T et à la pression d'équilibre des deux phases $P = \Pi(T)$:

$$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) = \Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$$

Les enthalpies de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives, négatives pour les transitions inverses.

Interprétation : l'enthalpie de transition de phase fois la masse de corps pur m ayant changé d'état est égale au transfert thermique Q nécessaire pour faire passer réversiblement la masse m de corps pur de la phase 1 à la phase 2 en maintenant T et $P = \Pi(T)$ constantes.

Démonstration : Considérons la transformation qui fait passer une masse m d'un corps pur sous deux phases, de l'état 1 à l'état 2, à T et P constants.

L'évolution étant isobare ($P_{ext} = P$), on a :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = m \ell_{1 \rightarrow 2} = Q$$