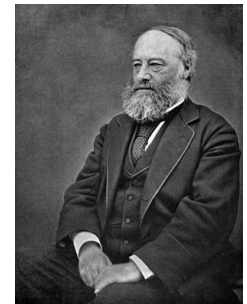


Chapitre 13 : Bilans d'énergie pour un système - 1^{er} principe de la thermodynamique

Historiquement la thermodynamique est une branche de la physique qui avait comme objet principal l'étude des échanges de chaleurs et d'énergies. Son essor fût à l'origine de la révolution industrielle grâce, notamment, au développement de moteurs à vapeur qui permirent la mise au point de nouveaux moyens de transport et de machines industrielles. Par la suite la thermodynamique englobat aussi l'étude des conditions d'équilibres des systèmes physiques et chimiques en fonction des grandeurs qui les caractérisent, dont la température, la pression, la quantité de matière, etc. Dès 1843, le physicien anglais James Prescott Joule donna une première formulation du principe de conservation de l'énergie : le premier principe.



Plan du cours

I	Transformations thermodynamiques	2
I.1	Définitions	2
I.2	Travail des forces de pression	3
I.3	Transfert thermique	6
I.4	Modèle linéaire des échanges thermiques . . .	7
a)	Flux et résistance thermiques	7
b)	Loi phénoménologique de Newton . .	8

II	Le premier principe de la thermodynamique	8
II.1	Énergie totale d'un système	8
II.2	Énoncés du premier principe	9
III	Enthalpie d'un système	12
III.1	Définition	12
III.2	Capacité thermique à pression constante . . .	13
III.3	Enthalpie du gaz parfait	13
III.4	Phase condensée	14
III.5	1 ^{er} principe pour une transformation monobare	15

À savoir



Vocabulaire usuel : évolution isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.	I.1
Les différentes contributions microscopiques et macroscopiques à l'énergie d'un système.	II.1
L'énoncé du premier principe	II.2
Les trois modes de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.	I.3
La définition du flux thermique et de la résistance thermique.	I.4
La loi phénoménologique de Newton.	I.4
Relation entre l'enthalpie et l'énergie interne.	III.1
Capacités thermiques à volume constant et à pression constante (gaz parfait et phase condensée idéale) + lien entre elles (γ).	ch12 + III.2
L'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.	I.4

À savoir faire



Analyser qualitativement les différents termes intervenant dans l'écriture du 1 ^{er} principe.	II.2
Effectuer un bilan d'énergie pour un système incompressible et indilatable en contact avec un thermostat : établir l'équation différentielle vérifiée par la température du système.	TD5
Exploiter la relation entre flux thermique, résistance thermique (expression donnée) et écart de température.	ⓑ
Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.	TD1,3,4
Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.	Ⓐ TD4
Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.	I.2
Effectuer un bilan d'énergie sur un système modélisé par un gaz parfait ou par une phase condensée incompressible et indilatable.	TD4,6,7
Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une capacité thermique.	TP17

I Transformations thermodynamiques

I.1 Définitions

♥ Définition

Transformation thermodynamique : Un système subit une transformation thermodynamique s'il passe d'un état d'équilibre thermodynamique interne (état initial, EI) à un autre état d'équilibre thermodynamique interne (état final, EF). La transformation est déclenchée par la modification d'une contrainte extérieure qui entraîne une rupture de l'équilibre initial.

La transformation pourra être qualifiée de :

- **brutale** : les variables d'état intensives (T, P, ρ) ne sont pas définies au cours de la transformation car le système n'est pas à l'équilibre à chaque instant de la transformation. Elles sont définies uniquement à l'état d'équilibre initial et à l'état d'équilibre final.
- **infiniment lente (= quasi-statique)** : les variations sont suffisamment lentes pour pouvoir considérer que le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant. C'est un cas idéal où les variables d'état intensives sont définies à chaque instant.



Remarques

- Une transformation est infiniment lente si la durée de la transformation est très grande devant le temps d'homogénéisation du système, que l'on peut estimer par $\tau = \frac{d}{v}$, avec d la taille caractéristique du système et v la vitesse des particules.
- Si une transformation infiniment lente est invariante par renversement du temps (= absence de toute cause d'irréversibilité, comme les frottements, l'effet Joule, etc.) alors elle est qualifiée de **réversible**.

Les transformations subies par un système peuvent être de différentes natures, suivant notamment le comportement de certaines variables d'état du système.

♥ Définitions

Transformation isochore : c'est une transformation au cours de laquelle le volume du système reste constant. Un système enfermé dans un récipient rigide indéformable subit des transformations nécessairement isochores.

Transformation monobare : c'est une transformation au cours de laquelle la pression exercée par le milieu extérieur sur les parois mobiles du système garde une valeur constante : $P_{\text{ext}} = \text{cste}$.

Transformation isobare : c'est une transformation au cours de laquelle la pression est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.

Transformation monotherme : c'est une transformation au cours de laquelle la température du milieu extérieur au contact des parois diathermanes est constante.

Thermostat : c'est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas, même s'il échange de l'énergie. On le qualifie de source de chaleur idéale : sa capacité thermique est infinie.

Transformation isotherme : c'est une transformation au cours de laquelle la température du système est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.



Remarques

- Il ne faut pas confondre isobare et monobare. Une transformation isobare est nécessairement monobare si le système a une paroi mobile, mais l'inverse est faux.
- Il ne faut pas confondre isotherme et monotherme. Une transformation isotherme est nécessairement monotherme si le système a une paroi diathermane (= qui permet les transferts thermiques), mais l'inverse est faux.
- On utilise le préfixe « **iSo** » pour les caractéristiques relatives au **S**ystème, et le préfixe « **Mono** » pour les caractéristiques relatives au **M**ilieu extérieur.

Au cours d'une transformation, un système thermodynamique peut avoir deux types d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur (ils seront détaillés dans les parties suivantes du chapitre) :

- Le travail, noté W
- Le transfert thermique Q (anciennement appelé « chaleur »)

1.2 Travail des forces de pression



Définition

Travail W : c'est l'énergie mécanique algébrique transférée à un système sous l'action de forces extérieures macroscopiques, il s'exprime en Joules (J).

Si $W > 0$, le système reçoit cette énergie, si $W < 0$, le système cède cette énergie.

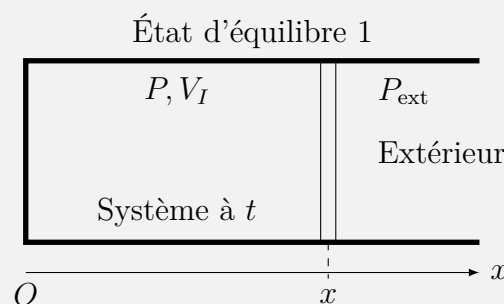


Remarques

- Dans le cadre du programme de MP2I, nous nous limiterons au travail de nature mécanique : $W_{\text{méca}} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{OM}$, mais un travail peut également être de nature électrique : $W_{\text{élec}} = \int_{t_A}^{t_B} P dt = \int_{t_A}^{t_B} u(t)i(t)dt$.
- Dans le cas des forces de pression, le travail est lié au déplacement macroscopique des points d'application des forces moyennes agissant sur les parois du système.
- Le travail est une forme « ordonnée » de transfert d'énergie : quand un système reçoit de l'énergie sous forme de travail, un mouvement cohérent est communiqué à ses particules.

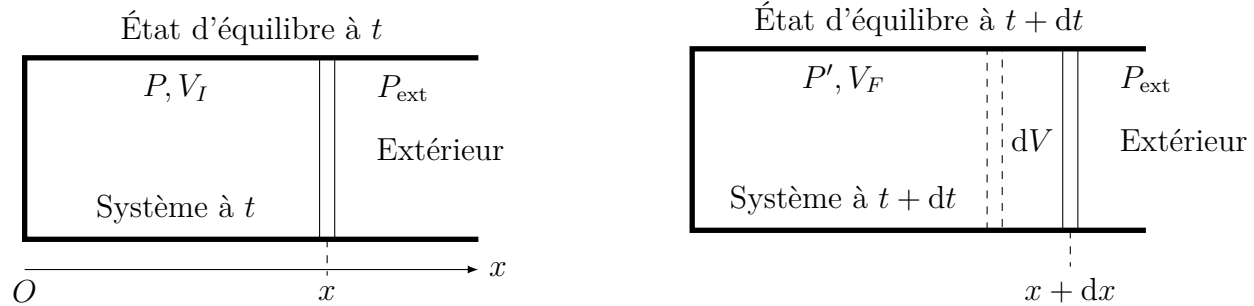
Démonstration

Un gaz est enfermé dans un récipient fermé par un piston mobile, supposé sans masse. On note $P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S}$ la pression imposée par le milieu extérieur sur le système (au niveau de la paroi mobile).



On considère le système formé par le gaz.

Évaluer le travail des forces de pression exercée par le milieu extérieur au cours d'une transformation au cours de laquelle le volume du système passe d'un volume initial V_I à un volume final V_F .



♥ Formules

Travail des forces de pression reçu algébriquement par le système :

$$W_P = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} dV$$

avec :

- W_P = travail algébrique reçu par le système, en J
- P_{ext} = pression exercée par le milieu extérieur sur le système, en Pa
- V_I et V_F = volume du système à l'état initial et à l'état final, en m^3

Dans le cas d'une **transformation mécaniquement réversible** (= transformation très lente, pour laquelle le système passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique interne) :

$$W_P = \int_{V_I}^{V_F} -P dV$$

avec :

- W_P = travail algébrique reçu par le système, en J
- P = pression du système, en Pa
- V_I et V_F = volume du système à l'état initial et à l'état final, en m^3



Remarques

- Si $W_P > 0$: le système **reçoit réellement** du travail des forces de pression de la part du milieu extérieur.
- Si $W_P < 0$: le système **fournit réellement** du travail des forces de pression au milieu extérieur.

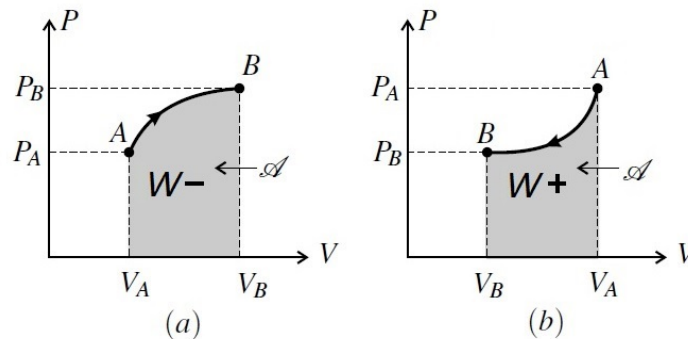
Exercice de cours (A)

- Q1. Calculer le travail des forces de pression :
- Dans le cas d'une transformation isochore.
 - Dans le cas d'une transformation lente isobare (à la pression P) d'un fluide dont le volume varie de V_1 à V_2 .
- Q2. Le fluide est un gaz parfait : Calculer le travail des forces de pression :
- Dans le cas d'une transformation lente isotherme (à la température T) du gaz dont le volume varie de V_1 à V_2 .
 - Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible (transformation définie par $PV^{1,4} = \text{constante}$) du gaz dont le volume varie de V_1 à V_2 .

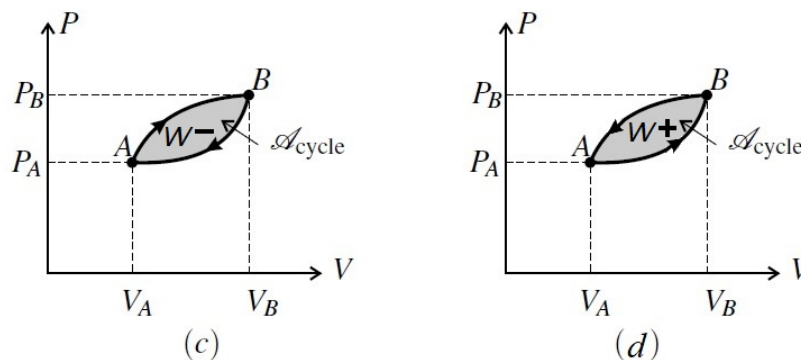
★ Méthode

Dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible, le travail des forces de pression s'interprète géométriquement sur un **diagramme de Clapeyron** (P en fonction de V) :

- Représenter la courbe suivie entre l'état initial ($P_A; V_A$) et l'état final ($P_B; V_B$) en utilisant l'expression de la fonction $P = f(V)$ correspondant à la transformation.
- Évaluer l'aire sous la courbe $\mathcal{A} = \int_{V_A}^{V_B} P dV$.
- Le travail reçu par le système entre l'état initial et l'état final est égal à l'opposé de \mathcal{A} :
 - (a) si la courbe est parcourue dans le sens d'une augmentation de volume ($V_A < V_B$), $\mathcal{A} > 0$ donc $W < 0$
 - (b) si la courbe est parcourue dans le sens d'une diminution de volume ($V_A > V_B$), $\mathcal{A} < 0$ donc $W > 0$



- (c) si le système effectue un cycle ($A \rightarrow B \rightarrow A$) dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail est égal à l'opposé de l'aire entourée par le chemin du cycle.
- (d) si le système effectue un cycle ($A \rightarrow B \rightarrow A$) dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le travail est égal à l'aire entourée par le chemin du cycle.



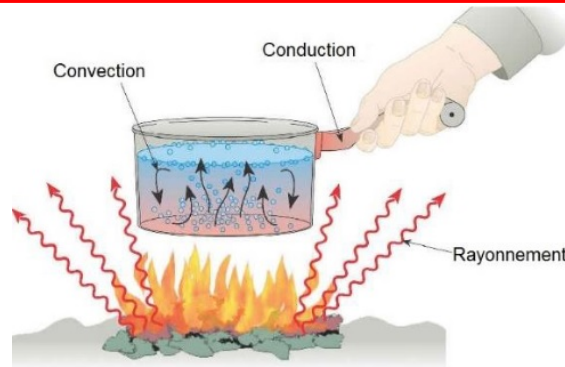
I.3 Transfert thermique

♥ Définition

Transfert thermique, Q : c'est l'énergie algébrique transférée au système sans l'intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle microscopique. C'est un transfert d'énergie microscopique désordonnée, que l'on appelle aussi « chaleur ».

Si $Q > 0$, le système reçoit cette énergie, si $Q < 0$, le système cède cette énergie.

Il existe 3 formes de transfert thermique :



— La **conduction thermique** (ou **diffusion thermique**) : c'est le transfert thermique qui intervient dans un milieu dont la température n'est pas homogène et qui ne s'accompagne pas, à l'échelle macroscopique, de mouvement de matière.

C'est le mode de transfert thermique qui domine dans les solides. Il s'effectue dans le sens des températures décroissantes et tend à homogénéiser la température du système.

— La **convection** : c'est un transfert accompagné d'un déplacement macroscopique de matière, et concerne donc les fluides (liquide et gaz) et pas les solides.

La convection peut être naturelle : au contact d'un simple radiateur, l'air chaud se dilate et devient moins dense que l'air froid, il monte et assure ainsi un brassage naturel. Il peut être forcé, par exemple, avec un ventilateur ou un four à chaleur tournante.

La convection est plus efficace que la conduction. Il est ainsi plus efficace de remuer son café pour le refroidir que de le laisser se refroidir seul sans remuer.

— Le **rayonnement thermique** : il met en jeu des ondes électromagnétiques, il se superpose aux deux premiers et a la particularité d'avoir lieu même en l'absence de milieu matériel et de contact entre les deux corps. Tout corps émet un rayonnement électromagnétique, à l'équilibre la longueur d'onde moyenne de ce rayonnement est inversement proportionnelle à la température du corps. Plus le corps est chaud plus il émet une grande quantité de rayonnement, ainsi le transfert thermique a globalement lieu du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.

♥ Définitions

Transformation adiabatique : c'est une transformation au cours de laquelle le système n'a aucun échange d'énergie par transfert thermique : $Q = 0$.

Paroi athermane : c'est une paroi qui empêche tout transfert thermique.

Paroi diathermane : c'est une paroi qui permet le transfert thermique.



Remarque

- Une transformation rapide peut-être considérée comme adiabatique (les échanges thermiques n'ont pas le temps de se produire).

I.4 Modèle linéaire des échanges thermiques

a) Flux et résistance thermiques

♥ Définition et formule

Flux thermique Φ : c'est la puissance thermique reçue par un système, il s'exprime en watt (W). Pendant la durée dt , le système reçoit le transfert thermique δQ :

$$\delta Q = \Phi dt$$



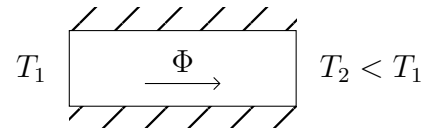
Remarque

- On utilise la notation δQ pour un transfert thermique élémentaire car Q peut prendre des valeurs différentes pour un état initial et un état final donnés.

♥ Définition et formule

On considère une « cloison » dont les parois opposées sont à des températures différentes T_1 et $T_2 < T_1$, les 4 autres faces de la cloison étant calorifugées (= ne permettant pas de transfert thermique).

On observe expérimentalement un flux thermique entre les 2 parois, dirigé des zones de forte température vers celles de température plus faible, relié à la différence de température par :



$$T_1 - T_2 = R_{th} \times \Phi$$

avec :

$T_1 - T_2$	=	écart entre les températures des 2 faces de la cloison, en K
R_{th}	=	résistance thermique en $K \cdot W^{-1}$
Φ	=	flux thermique en W



Remarques

- Plus la résistance thermique d'une cloison est importante, plus celle-ci s'oppose au passage du flux thermique.
- Un isolant thermique est un matériaux de forte résistance thermique.
- Cette formule est analogue à la loi d'Ohm en électricité : $U = R_{elec} \times I$.
- La conductance est définie comme l'inverse de la résistance : $G_{th} = \frac{1}{R_{th}}$ (comme en élec.).
- La différence de température peut s'exprimer en K ou en °C.



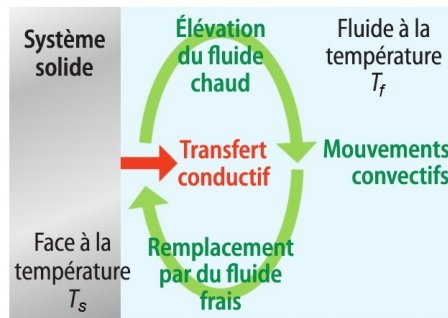
Exercice de cours (B)

Déterminer la résistance thermique d'un mur, qui sépare le milieu intérieur à 21 °C et le milieu extérieur à 7 °C, pour un flux thermique de 56 W.

b) Loi phénoménologique de Newton



Formule



À l'interface entre un solide (indice s) et un fluide (indice f), les phénomènes de conduction et de convection sont indissociables, et peuvent être décrits par la loi phénoménologique de Newton :

$$\Phi_{s \rightarrow f} = h(T_s - T_f)S$$

avec :

- $\Phi_{s \rightarrow f}$ = flux thermique du solide vers le fluide, en W
- h = coefficient de transfert conducto-convectif, en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
- $T_s - T_f$ = écart entre les températures du solide et du fluide, en K
- S = surface de contact, en m^2



Remarques

- On définit la résistance thermique de Newton par $R_N = \frac{T_s - T_f}{\Phi} = \frac{1}{hS}$.
- Le coefficient h dépend de plusieurs facteurs, comme la vitesse des particules de fluide en contact, des matériaux, des états de surface, etc.

II Le premier principe de la thermodynamique

II.1 Énergie totale d'un système



Définition

Énergie totale E_{tot} : L'énergie totale d'un système thermodynamique est la somme de l'énergie mécanique à l'échelle macroscopique (énergie cinétique à l'échelle macroscopique et énergie potentielle) et de l'énergie interne (somme des énergies cinétiques à l'échelle microscopique et des énergies d'interaction entre molécules).

$$E_{\text{tot}} = \underbrace{E_{\text{m,macro}}}_{E_{\text{c,macro}} + E_{\text{p,ext}}} + \underbrace{U}_{E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,int}}}$$

avec :

- E_{tot} = énergie totale du système
- $E_{\text{c,macro}}$ = énergie cinétique de déplacement à l'échelle macroscopique
- $E_{\text{p,ext}}$ = énergie potentielle des interactions conservatives extérieures
- $E_{\text{c,micro}}$ = énergie cinétique à l'échelle microscopique (= agitation thermique)
- $E_{\text{p,int}}$ = énergie potentielle d'interaction à l'échelle microscopique

II.2 Énoncés du premier principe

♥ Énoncé général du 1^{er} principe

- ① À tout système thermodynamique, on associe une **fonction d'état extensive**, notée U , et appelée **énergie interne**.
- ② Au cours d'une transformation d'un **système fermé** entre deux états d'équilibre thermodynamique, **la variation de l'énergie totale du système est égale à la somme des travaux et des transferts thermiques reçus algébriquement par le système** :

$$\Delta E_{\text{tot}} = W + Q \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E_{\text{m,macro}} + \Delta U = W + Q$$

avec :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{tot}} &= E_{\text{tot,état final}} - E_{\text{tot,état initial}} \\ W &= \text{travail des forces non conservatives } \underline{\text{reçu algébriquement}} \text{ par le système} \\ Q &= \text{transfert thermique } \underline{\text{reçu algébriquement}} \text{ par le système} \end{aligned}$$



Remarque

- Pour un système isolé, il n'y a pas d'échanges d'énergie, donc $W = 0$ et $Q = 0$, donc $\Delta E_{\text{tot}} = 0$.
L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours d'une transformation.

En général, on étudiera des systèmes thermodynamiques fermés macroscopiquement au repos, donc sans vitesse macroscopique et à altitude constante. La formulation générale du 1^{er} principe peut alors se simplifier :

♥ 1^{er} principe pour un système au repos macroscopique

Pour un système macroscopiquement au repos ($E_{\text{c,macro}} = 0$), et pour lequel aucune énergie potentielle n'est envisagée ($E_{\text{p,ext}} = 0$ ou constante) :

$$\Delta U = W + Q$$



Remarque : Différence entre les notations ΔU , W et Q

- On note ΔU , car c'est la variation de l'énergie interne entre l'état initial (EI) et l'état final (EF) : $\Delta U = U_f - U_i$.
 ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final, **il ne dépend pas de la nature de la transformation.**
- On note W et Q sans rien devant car c'est la quantité d'énergie reçue par le système au cours de la transformation de l'EI vers l'EF.
 W et Q ne sont pas la variation d'une quelconque grandeur, **ils dépendent de la nature de la transformation suivie pour aller de l'EI vers l'EF.**
- Pour des transformations élémentaires, les notations appropriées sont
 - δ devant W et Q : δW et δQ
 - d devant U : dU

★ Méthode

Comment appliquer le 1^{er} principe ?

- ① Définir précisément le **système fermé** étudié et la surface fermée de contrôle.
- ② Préciser proprement les états d'équilibre initial et final du système étudié.
Lister les paramètres connus pour les deux états et préciser la nature particulière de la transformation : adiabatique, isotherme, etc.

$$\begin{array}{ccc}
 \text{EI} & \xrightarrow{\text{nature de la transformation}} & \text{EF} \\
 T_I = & & T_F = \\
 P_I = & & P_F = \\
 V_I = & & V_F =
 \end{array}$$

- ③ Écrire le premier principe entre les deux états définis à l'étape précédente :

$$\Delta U = W + Q$$

- ④ Calculer la variation de l'énergie interne du système (ou de l'énergie totale) : $\Delta U = U_F - U_I$.
L'énergie interne étant une fonction d'état, **la variation de U est indépendante du chemin suivi**, et non de la nature de la transformation pour y aller.

- ⑤ Calculer le travail des forces de pression W , **il dépend du chemin suivi** :

- cas général : $W_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} dV$, avec P_{ext} la pression extérieure au système qui s'exerce sur les parois mobiles du système ;
- s'il y a équilibre mécanique à chaque instant (transformation mécaniquement réversible) :
 $W_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P dV$, avec P la pression du système.

- ⑥ En déduire le transfert thermique par application du 1^{er} principe : $Q = \Delta U - W$, **il dépend du chemin suivi**.


Le transfert thermique ne peut se calculer qu'à l'aide du premier principe.

Exercice de cours ©

Détente adiabatique dans le vide (= détente de Joule-Gay-Lussac)

Un récipient aux parois athermanes est composé de deux parties communicant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par un gaz, à la température T_0 , la partie droite étant vide. On ouvre le robinet et progressivement le gaz occupe l'ensemble du récipient. On attend que l'équilibre thermodynamique se fasse.

- Q1. Faire un schéma.
- Q2. Appliquer le 1^{er} principe au système { gaz } à l'intérieur de la surface fermée coïncidant avec les parois intérieur du récipient, robinet ouvert. Qu'en déduit-on ?
- Q3. Comment évolue la température du gaz entre l'instant initial et l'instant final si le gaz est supposé parfait ?

 **Exercice de cours ④****Échauffement isochore d'un gaz :**

On considère un échantillon de gaz dans l'état initial (T_I, P_I, V_I) enfermé dans un récipient indéformable. On le fait passer de manière isochore dans l'état final $(T_F = T_0, P_F, V_F = V_I)$ en le plaçant dans un milieu extérieur à la température T_0 .

- Q1. Que vaut le travail reçu par le gaz ?
- Q2. Évaluer la variation d'énergie interne du gaz.
- Q3. En déduire le transfert thermique reçu par le gaz.

 **Exercice de cours ⑤****Échauffement isobare d'un gaz :**

On considère un échantillon de gaz dans l'état initial (T_I, P_I, V_I) enfermé dans un récipient fermé par un piston sur lequel une force constante \vec{F} s'exerce. On le fait passer de manière isobare dans l'état final $(T_F = T_0, P_F = P_I, V_F)$ en le plaçant dans un milieu extérieur à la température T_0 .

- Q1. Évaluer le travail reçu par le gaz.
- Q2. Évaluer la variation d'énergie interne du gaz.
- Q3. En déduire le transfert thermique reçu par le gaz.

Exercice de cours (F)

Système indéformable au contact d'un thermostat :

On considère une brique initialement chauffée à T_0 , dont la température est uniforme et notée $T(t)$, placée dans une atmosphère plus fraîche, à la température constante $T_{\text{air}} < T_0$.

- Q1. Appliquer le premier principe à la brique entre les dates t et $t + dt$.
- Q2. Utiliser la loi de Newton pour estimer le transfert thermique pendant la durée dt .
- Q3. En déduire l'équation différentielle régissant l'évolution de la brique et résoudre.

III Enthalpie d'un système

III.1 Définition

Définition

Enthalpie : c'est la fonction d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique notée H , et définie par :

$$H = U + PV$$

avec :

- H = enthalpie du système (homogène à une énergie), en J
- U = énergie interne du système, en J
- P = pression du système, en Pa
- V = volume du système, en J

Comme l'énergie interne, l'enthalpie est une **fonction d'état extensive et additive**.



Remarque : L'enthalpie étant une grandeur extensive, on définit :

— l'**enthalpie molaire** : $H_m = \frac{H}{n} = U_m + PV_m$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

— l'**enthalpie massique** : $h = \frac{H}{m} = u + Pv$ en J/kg

avec :

- V_m = volume molaire, en $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
- v = volume massique, en $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

III.2 Capacité thermique à pression constante

♥ Définitions

Capacité thermique à pression constante :

Lors d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle la température varie de dT , la pression étant gardée constante, l'enthalpie du système varie de :

$$dH = C_P dT$$

avec $C_P =$ **capacité thermique à pression constante**, en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. Elle représente la quantité d'énergie thermique à apporter au système pour augmenter sa température de 1 K, à pression constante, soit :

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



Remarque

La capacité thermique à pression constante étant une grandeur extensive, on définit :

- la **capacité thermique molaire à pression constante** $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- la **capacité thermique massique à pression constante** $c_P = \frac{C_P}{m}$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)

III.3 Enthalpie du gaz parfait

🔪 Démonstration

Établir l'enthalpie molaire du gaz parfait en suivant les étapes ci-dessous :

- ① En utilisant la loi des gaz parfaits, exprimer l'enthalpie molaire d'un gaz parfait. Commenter.
- ② Relier la capacité thermique molaire à pression constante à la capacité thermique molaire à volume constant pour un gaz parfait. En déduire la valeur de la capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz parfait monoatomique.
- ③ Établir les expressions de C_{Pm} et de C_{Vm} d'un gaz parfait en fonction de $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$ et R .

♥ Définitions

Enthalpie H et capacité thermique à pression constante C_P du gaz parfait :

— L'enthalpie molaire d'un gaz parfait s'écrit

$$H_m(T) = U_m(T) + RT$$

Elle ne dépend que de la température : $H_m(T)$, c'est la **2^e loi de Joule**.

— La variation de l'enthalpie molaire d'un gaz parfait, au cours d'une transformation quelconque entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F , s'écrit :

$$\Delta H_m = H_m(T_F) - H_m(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} C_{Pm}(T) dT$$

— Très souvent, C_{Pm} sera considérée indépendante de la température :

$$\Delta H = nC_{Pm}(T_F - T_I)$$

— Les capacités thermiques molaires des gaz parfaits sont reliées par

$$C_{Pm} = C_{Vm} + R$$

— Pour s'affranchir de la nature du gaz, on pose $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \frac{c_P}{c_V}$.

— Les capacités thermiques molaires des gaz parfaits s'expriment en fonction de γ par :

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

III.4 Phase condensée

Exercice de cours ©

Q1. Calculer l'énergie interne massique de l'eau liquide et le produit Pv pour des température et pression usuelles. Commenter.

Donnée : $c_{v,\text{eau}(\ell)} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Q2. Conclure sur les capacités thermiques.

♥ Formules et propriétés

Enthalpie H et capacité thermique à pression constante C_P d'une phase condensée :

- L'enthalpie d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable est environ égale à son énergie interne : $H_m \approx U_m$
- L'enthalpie molaire (ou massique) d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable ne dépend que de la température : $H_m = H_m(T)$.
- Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante d'une phase condensée sont environ égales : $C_V \approx C_P$. Pour les phases condensées, on parle de **capacité thermique**, notée C (c , C_m).
- La variation de l'enthalpie molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F s'écrit

$$\Delta H_m = H_m(T_F) - H_m(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} C_m(T) dT$$

- Très souvent, C_m (resp. c) sera considérée indépendante de la température :

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \times C_m \times (T_F - T_I) \\ &= m \times c \times (T_F - T_I) \end{aligned}$$



Remarque

- La capacité thermique massique de l'eau liquide vaut : $c_{\text{eau},\ell} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

III.5 Premier principe pour une transformation monobare

Démonstration

Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final en suivant les étapes ci-dessous :

- ① Préciser les états d'équilibre initial et final du système étudié. Lister les paramètres connus pour les deux états et préciser la nature particulière de la transformation.

- ② Appliquer le premier principe de la thermodynamique, puis réécrire le résultat en faisant intervenir la fonction enthalpie.

♥ 1^{er} principe sous forme de bilan d'enthalpie

- Au cours d'une **transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial** ($P_{\text{ext}} = P_I$) **et à l'état final** ($P_{\text{ext}} = P_F$), durant laquelle le **système fermé** reçoit le transfert thermique Q et le travail des forces extérieures autres que les forces de pression W' , le premier principe de la thermodynamique s'écrit, pour un système macroscopiquement au repos ($\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_{p,\text{ext}} = 0$) :

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

- Si seules les forces de pression agissent ($W' = 0$) :

$$\Delta H = Q$$