

Premier principe

Plan du cours

I	Transformations d'un système thermodynamique	2
I.A	Différents types d'échanges	2
I.B	Vocabulaire des transformations	2
II	Échanges d'énergie au cours d'une transformation	4
II.A	Algébrisation des échanges	4
II.B	Transfert thermique	4
II.C	Travail des forces de pression	6
II.D	D'autres modes d'échange d'énergie	7
III	Bilan d'énergie pour un système fermé	8
III.A	Premier principe de la thermodynamique pour un système fermé	8
III.B	Application : recherche d'un état final	9
III.C	Application : détermination d'un transfert thermique	10
III.D	Application : transitoire thermique	10
IV	Enthalpie	10
IV.A	Premier principe en enthalpie	10
IV.B	Enthalpie et capacités thermiques d'un gaz parfait	12
IV.C	Loi de Laplace	12
IV.D	Enthalpie et capacités thermiques d'une phase condensée idéale	14
IV.E	Application : calorimétrie	15

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Le premier principe de la thermodynamique traduit le postulat le plus fondamental de la physique moderne : la **conservation de l'énergie**. Ce faisant, il permet de relier les variations des grandeurs d'état d'un système thermodynamique aux échanges énergétiques qu'il réalise avec son environnement.

I - Transformations d'un système thermodynamique

I.A - Différents types d'échanges

On appelle **transformation** d'un système thermodynamique son évolution vers un état d'équilibre sous l'effet d'une modification de son environnement.

→ au cours d'une transformation, le système interagit avec son environnement en échangeant de la matière et/ou de l'énergie :

(R)

- lorsque les échanges de matière sont possibles, le système est dit **ouvert**, sinon il est dit **fermé** ;
- lorsque le système ne peut échanger ni matière ni énergie, il est dit **isolé**.

La nature fermée ou isolée d'un système est souvent une modélisation valable sur des durées pas trop longues ou en négligeant certains phénomènes.

Remarque : le cas d'un système pouvant échanger de la matière mais pas d'énergie n'existe pas !

I.B - Vocabulaire des transformations

• Caractéristiques du système : les transformations « iso »

(R)



Une transformation est dite **iso-quelque chose** quand une grandeur d'état du système est constante tout au long de la transformation.

▸ $T = \text{cte}$:

▸ $P = \text{cte}$:

▸ $V = \text{cte}$:

→ enceinte indéformable $\implies$

• Caractéristiques de l'environnement : les transformations « mono »

(R)



Une transformation est dite **mono-quelque chose** quand un paramètre extérieur est constant tout au long de la transformation.

▸ $T_{\text{ext}} = \text{cte}$:

▸ $P_{\text{ext}} = \text{cte}$:

→ transformation à l'air libre $\implies$

(Q)

Un environnement de température constante est appelé **thermostat**. En pratique, il doit être de grande taille par rapport au système et/ou sa température doit être maintenue constante par un mécanisme physique adéquat (p.ex. écoulement d'eau).

Système délimité par une paroi diatherme : (= permet les transferts thermiques)

▸ température finale :

Espace 1

▸ si la transformation est isotherme, alors elle est forcément monotherme également.

🔴🔴🔴 **Attention !** La réciproque n'a aucune raison d'être vraie : une transformation peut être monotherme sans être isotherme, p.ex. le refroidissement d'un système.

• Transformation quasi-statique

(Q)



Une transformation est dite **quasi-statique** lorsqu'elle est suffisamment lente pour que toutes les grandeurs d'état du système soient uniformes à tout instant.

Une transformation rigoureusement quasi-statique ne peut être qu'infiniment lente, car les échanges du système avec son environnement se traduisent par des inhomogénéités ... mais si le temps de relaxation de ces inhomogénéités est suffisamment faible, l'approximation reste pertinente et est très intéressante du point de vue des calculs.

• Transformation réversible



Une transformation est dite **réversible** si un changement infime des paramètres extérieurs permet d'en inverser le sens en repassant par les mêmes états intermédiaires.



→ critère qualitatif « du film à l'envers » : si on filme la transformation et qu'on le regarde en partant de la fin, ce qu'on observe est crédible.

Remarque : un critère mathématique de réversibilité est donné par le second principe de la thermodynamique, nous y reviendrons dans un chapitre ultérieur.

Exemples :

- ▶ Le refroidissement d'une tarte au citron sortie du four est une transformation irréversible : si on augmente légèrement la température dans la cuisine (de 18,5 °C à 18,6 °C!) ... elle ne va pas se réchauffer jusqu'à retrouver la température du four!
- ▶ La nuit, de la rosée se dépose sur les feuillages ... mais au petit matin vient un moment où cette rosée cesse de se déposer et commence au contraire à s'évaporer. Autour de cet instant, la transformation est réversible.

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit

- ▶ **mécaniquement réversible**, c'est-à-dire suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre mécanique avec l'extérieur, ce qui implique qu'à tout instant la pression dans le système est uniforme et égale à la pression extérieure¹;
- ▶ **thermiquement réversible**, c'est-à-dire suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre thermique avec l'extérieur, ce qui implique qu'à tout instant la température du système est uniforme et égale à la température extérieure.



En pratique, l'équilibre mécanique s'établit beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique : une transformation thermiquement réversible l'est toujours mécaniquement.



Une transformation ne peut être réversible que si le système est en équilibre thermique et mécanique avec l'environnement tout au long de la transformation

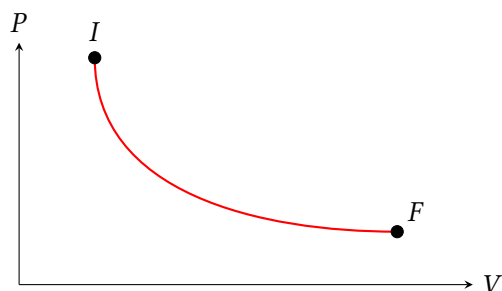
Remarque : Pour qu'une transformation soit réversible, elle doit être quasi-statique, mais la réciproque n'est pas vraie en raison de l'hypothèse d'équilibre avec l'environnement. Ainsi, une transformation quasi-statique n'est pas toujours réversible.

• Transformation finie ou infinitésimale

Une transformation quasi-statique peut s'interpréter comme une succession de transformations élémentaires de durée dt infiniment courte :



Une transformation est dite **infinitésimale** lorsque les états initial et final sont infiniment proches. Une transformation qui n'est pas infinitésimale est qualifiée de **transformation finie**.



Au cours d'une transformation finie, les variations des grandeurs d'état sont notées Δ :

$$\Delta P = P_F - P_I \quad \Delta V = V_F - V_I$$

Au cours d'une transformation infinitésimale, les variations des grandeurs d'état du système sont elles aussi infinitésimales, avec le symbole d de la différentielle qui remplace le symbole Δ .

1. Qui peut inclure toutes les forces exercées sur les parois du système, et pas seulement des forces de pression au sens strict : on parle alors parfois de pression extérieure *apparente*.

La variation totale d'une grandeur d'état au cours de la transformation finie s'obtient par sommation (en pratique intégration) des variations infinitésimales au cours de toutes les transformations infinitésimales qui composent la transformation finie :

II - Échanges d'énergie au cours d'une transformation

II.A - Algébrisation des échanges

(R)



Une énergie échangée est algébrique, son signe dépend d'un sens conventionnel.

L'usage en thermodynamique est de privilégier le sens dans lequel l'énergie algébrique est reçue par le système.

→ « convention du compte en banque » : ce qui rentre est positif, ce qui sort négatif.

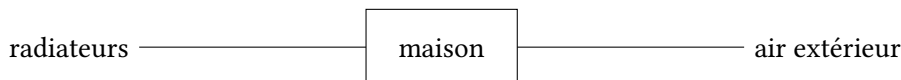
Exemple : une maison en plein hiver.

(M)

- Transfert thermique fourni par la maison à l'air extérieur :
- Transfert thermique reçu par la maison de la part de l'air extérieur :
- Transfert thermique reçu par la maison de la part des radiateurs :
- Transfert thermique fourni par la maison aux radiateurs :

Traduction sur un diagramme des échanges :

(M)



II.B - Transfert thermique

(R)



On appelle **transfert thermique** ou **échange de chaleur** un échange d'énergie dû à une différence de température entre le système et son environnement.

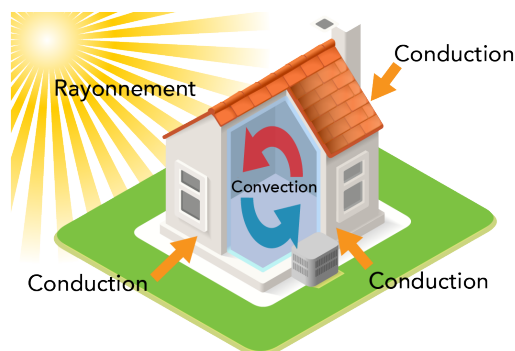
Le transfert thermique échangé au cours d'une transformation dépend de la façon dont elle est réalisée.

- Notation : Q pour une transformation finie, δQ pour une transformation infinitésimale.
- Unité : $[Q] = \text{J}$.

💣💣💣 **Attention !** Le mot « chaleur » est souvent synonyme de « température » dans le langage courant mais pas du tout en thermodynamique.

II.B.1 - Modes de transfert thermique

(Q)



- **Conduction** au sein d'un solide ou d'un liquide immobile : les molécules du solide, globalement fixes, se communiquent de l'énergie de proche en proche par collisions.
- **Convection** au sein d'un fluide en mouvement : le fluide se déplace à l'échelle macroscopique, reçoit de l'énergie dans les zones chaudes et en cède aux zones froides.
- **Rayonnement** électromagnétique : un corps chaud brille, c'est-à-dire qu'il envoie de l'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques, qui est absorbée par les autres corps.

Remarque : Dans le cas du rayonnement, le transfert a lieu dans les deux sens (la Terre rayonne elle aussi de l'énergie vers le Soleil), mais globalement le corps le plus chaud cède plus d'énergie que le corps le plus froid, qui en gagne donc.

En règle générale, les trois modes de transfert thermique coexistent mais ils n'ont pas tous la même importance. En particulier, la convection est généralement prédominante sur les autres modes dès qu'elle est possible.

II.B.2 - Résistance thermique

La **puissance thermique** ou **flux thermique** reçu(e) par un système est généralement proportionnel(le) à l'écart de température avec son environnement,

$$\mathcal{P}_{\text{th, reçue}} = \Phi_{\text{reçu}} = \frac{1}{R_{\text{th}}} (T_{\text{ext}} - T)$$

Le coefficient R_{th} est la **résistance thermique** de la paroi séparant le système de son environnement.

⚠⚠⚠ **Attention !** Unité :

Espace 2

- ▶ Lorsque l'environnement est plus chaud que le système, le sens réel de l'échange thermique est bien environnement → système, il est donc cohérent d'avoir $\mathcal{P}_{\text{th, reçue}} > 0$ dans ce cas.
- ▶ Puissance thermique et transfert thermique :

Espace 3

- ▶ Lorsque le système est un solide immergé dans un fluide, la résistance thermique est donnée par la **loi de Newton** des transferts conducto-convectifs :

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{hS} \quad \leadsto \quad \mathcal{P}_{\text{th, reçue}} = hS(T_{\text{ext}} - T)$$

avec S la surface de contact et h un coefficient phénoménologique appelé coefficient conducto-convectif.

- ▶ Lorsque la paroi du système permet les transferts thermiques, elle est dite **diatherme**. Si elle les empêche, elle est dite **calorifugée**.

Espace 4

II.B.3 - Transformation adiabatique

Une transformation sans transfert thermique est dite **adiabatique**.

⚠⚠⚠ **Attention !** Une transformation adiabatique n'a aucune raison d'être isotherme, et réciproquement !

Exemples :

- ▶ *Isotherme mais pas adiabatique :*
- ▶ *Adiabatique mais pas isotherme :*

Espace 5

Espace 6

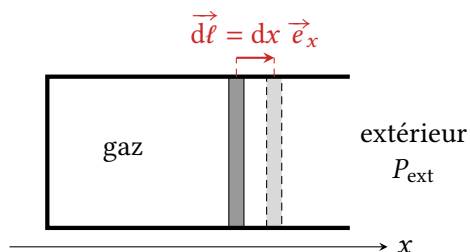
Deux raisons principales peuvent rendre une transformation adiabatique :

- ▶ ou bien les parois du système sont calorifugées ;
- ▶ ou bien la transformation est trop rapide pour que les transferts thermiques puissent avoir lieu.

II.C - Travail des forces de pression

II.C.1 - Expression

Démonstration à une dimension



Considérons un gaz contenu dans un cylindre indéformable de section S fermé par un piston mobile sans frottement le long d'un axe (Ox) . Celui-ci se déplace de $d\ell$.

Expression de la force de pression extérieure :

Espace 7

Travail de cette force :

Espace 8

► **Pour approfondir** : La force de pression extérieure s'applique à la surface *extérieure* du piston, le travail $\delta W_{P_{\text{ext}}}$ n'est donc pas directement reçu par le gaz mais par le piston lui-même. Il n'y a rigoureusement égalité que si ni l'énergie interne ni l'énergie mécanique du piston ne varient au cours de la transformation, auquel cas toute l'énergie qu'il reçoit de l'environnement est entièrement restituée au gaz. Cette approximation est parfaitement valable dans les situations « classiques », si bien que l'on considère implicitement que $\delta W_{P_{\text{ext}}}$ est directement reçu *par le gaz*. ■

⇒ Généralisation :

Le travail des forces de pression extérieure reçu par un système au cours d'une transformation infinitésimale vaut

$$\delta W_{P_{\text{ext}}} = -P_{\text{ext}} dV$$

Au cours d'une transformation finie d'un état I vers un état F ,

$$W_{P_{\text{ext}}} = \int_{IF} -P_{\text{ext}} dV$$

Le travail des forces pressantes dépend de la façon dont la transformation est réalisée.

⚠ **Attention !** Un travail n'est pas une variation, il ne se calcule pas par une relation de la forme « travail final – travail initial ».

↪ il est noté δ (et non pas d) au cours d'une transformation infinitésimale, et sans rien (et non pas Δ) au cours d'une transformation finie.

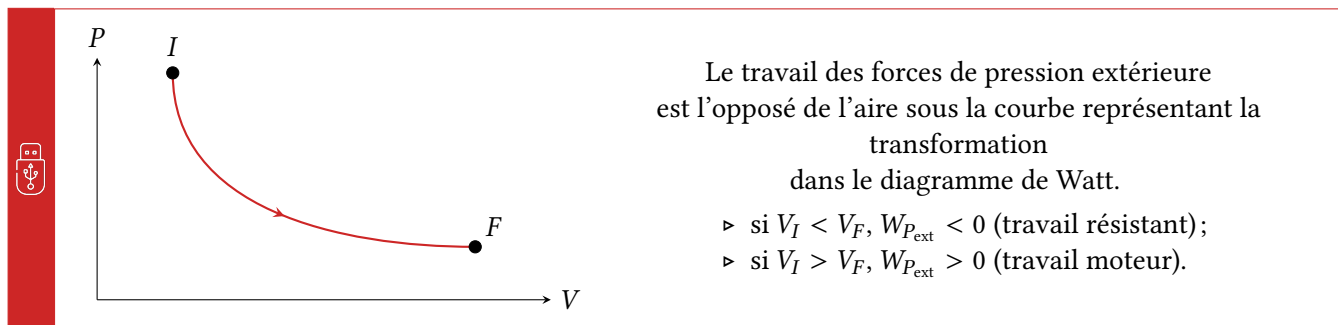
Si le piston subit d'autres forces que la seule pression, l'expression reste valable en remplaçant P_{ext} par la force totale subie par le piston divisée par sa surface. On parle alors parfois de **pression apparente** ou de **pression effective** s'exerçant sur le système.

Exemples :

- en prenant en compte le poids d'un piston à la verticale : $P_{\text{app}} = P_{\text{ext}} + \frac{Mg}{S}$;
- en prenant en compte une force F_0 exercée par un opérateur sur le piston : $P_{\text{app}} = P_{\text{ext}} + \frac{F_0}{S}$.

II.C.2 - Interprétation graphique

Dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible, on a $P_{\text{app}} = P$ et il est intéressant de représenter la transformation dans le **diagramme de Watt** (P, V).



Deux transformations partant du même état initial et aboutissant au même état final seront représentées par des courbes différentes dans le diagramme de Watt, ce qui montre que le travail des forces pressantes dépend de la façon dont la transformation est réalisée ... au contraire des variations des grandeurs d'état ΔP et ΔV .

II.C.3 - Exemples de calcul

Calculer un travail de forces pressantes demande de déterminer au préalable la relation P_{ext} (ou $P_{\text{app}} = f(V)$).

Application 1 : Travail de forces pressantes

Pour chacune des transformations suivantes d'un gaz parfait, supposées mécaniquement réversibles, les représenter dans un diagramme de Watt et calculer le travail des forces pressantes.

- 1 - Transformation isochore;
- 2 - Transformation monobare;
- 3 - Transformation isotherme;
- 4 - Transformation adiabatique réversible au cours de laquelle s'applique la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cte}$, où le coefficient de Laplace $\gamma > 1$ est une constante caractéristique du gaz.

II.D - D'autres modes d'échange d'énergie

II.D.1 - Travail mécanique

Toute force subie par les parties mobiles d'un système met a priori en jeu un échange d'énergie par travail. Les exemples fréquents sont les forces de frottement et les forces exercées « volontairement » par un opérateur extérieur.

II.D.2 - Travail électrique

Si le système est (ou contient) un dipôle électrique, il peut également recevoir du **travail électrique**. Si le dipôle est orienté en convention récepteur,

$$\mathcal{P}_{\text{élec, reçue}} = +u i \quad \text{d'où} \quad W_{\text{élec}} = \int_{IF} u(t) i(t) dt.$$

Exemple : Pour une résistance alimentée par un courant I constant au cours d'une transformation de durée Δt ,

$$W_{\text{élec}} = \int_{IF} RI \times I \times dt = RI^2 \Delta t.$$

III - Bilan d'énergie pour un système fermé

III.A - Premier principe de la thermodynamique pour un système fermé

III.A.1 - Qualitativement

Le premier principe traduit dans le langage de la thermodynamique le postulat le plus fondamental de la physique : la conservation de l'énergie. Celle-ci ne pouvant être ni créée, ni détruite, l'énergie d'un système ne peut varier que s'il en échange avec l'extérieur.

$$\begin{aligned}
 \text{énergie du système à l'état final} &= \text{énergie du système à l'état initial} + \text{énergie reçue pendant la transformation} - \text{énergie cédée pendant la transformation} \\
 \text{énergie du système à l'état final} - \text{énergie du système à l'état initial} &= \text{énergie reçue pendant la transformation} - \text{énergie cédée pendant la transformation} \\
 \text{variation d'énergie du système entre l'état initial et l'état final} &= \text{énergie reçue pendant la transformation} - \text{énergie cédée pendant la transformation} \\
 \text{variation d'énergie du système entre l'état initial et l'état final} &= \text{énergie algébrique reçue pendant la transformation}
 \end{aligned}$$

III.A.2 - Formulation complète

Le premier principe prend la même forme quelle que soit la durée de la transformation (finie ou infinitésimale), seules changent les notations utilisées.



Il existe une fonction d'état U appelée **énergie interne**, extensive et additive, telle que les variations d'énergie d'un système fermé au cours d'une transformation s'écrivent

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dE = dE_c + dU = \delta W + \delta Q$$

où W (resp. δW) est le **travail** algébrique reçu par le système pendant la transformation et Q (resp. δQ) est le **transfert thermique** ou **chaleur** algébrique reçu(e).

- ▷ On retient surtout la partie bilan d'énergie ... mais que U soit une fonction d'état, donc indépendante de l'historique du système, est tout aussi essentiel.
- ▷ La propriété d'additivité signifie que si le système est la réunion de deux sous-systèmes S_1 et S_2 alors $U = U_1 + U_2$. C'est un peu différent de l'extensivité car aussi applicable aux systèmes inhomogènes.
- ▷ Il est fréquent de distinguer le travail des forces de pesanteur $-\Delta E_{pp}$, le travail W_p des forces de pression et le travail W_{nc} des autres actions mécaniques non conservatives, si bien que l'on sépare souvent l'écriture

$$W = -\Delta E_{pp} + W_p + W_{nc} \quad \text{ou} \quad \delta W = -dE_{pp} + \delta W_p + \delta W_{nc}.$$

ce qui permet d'écrire le premier principe sous la forme

$$\Delta U + \underbrace{\Delta E_c + \Delta E_{pp}}_{=\Delta E_m} = W_p + W_{nc} + Q \quad \text{ou} \quad dU + \underbrace{dE_c + dE_{pp}}_{=dE_m} = \delta W_p + \delta W_{nc} + \delta Q.$$

Dans le contexte des machines thermiques, le terme W_{nc} est appelé **travail indiqué** ou parfois **travail utile**.

Remarque : Dans le cas d'une transformation purement mécanique ($T = \text{cte}$ donc $\Delta U = 0$; $Q = 0$; pas de changement d'état), le premier principe se réécrit

$$\Delta E_c = W \quad \text{ou bien} \quad \Delta E_c + \Delta E_{pp} = W_p + W_{nc} = W_{nc,tot}.$$

On retrouve exactement les théorèmes de l'énergie cinétique et de l'énergie mécanique.

III.A.3 - Variation ou échange ?

- ▷ De manière imagée :
 - les variations se calculent en mesurant l'énergie contenue dans le système à deux instants et en faisant la différence, elles ne nécessitent pas de savoir pourquoi ni comment cette énergie a varié ;
 - au contraire, pour connaître les énergies échangées il faut surveiller le système tout au long de la transformation afin d'identifier sous quelle forme les échanges ont lieu.
- ▷ Plus formellement :
 - U et E_c sont des fonctions d'état, elles ne dépendent que de l'état actuel du système mais pas des détails de la transformation qui a amené le système dans cet état ;
 - W et Q se calculent par des intégrales le long de la transformation, et dépendent donc des détails de celle-ci.
- ▷ Ces différences sont fondamentales, et se voient dans les notations : écrire ΔW , dQ ou δU est une erreur grave !



III.A.4 - Simplification usuelle

Ordres de grandeur : considérons $m = 1$ kg d'eau, et calculons sa variation d'énergie dans diverses situations.

- ▷ son altitude augmente de 10 m :

Espace 9

- ▷ sa vitesse passe de 0 à $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$:

Espace 10

- ▷ sa température augmente de 10°C :

Espace 11

Il est très fréquent de négliger les variations d'énergie mécanique des systèmes thermodynamiques devant les variations d'énergie interne, ou plus radicalement de les considérer au repos macroscopique.



Le bilan d'énergie au cours d'une transformation d'un système au repos s'écrit

$$\Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

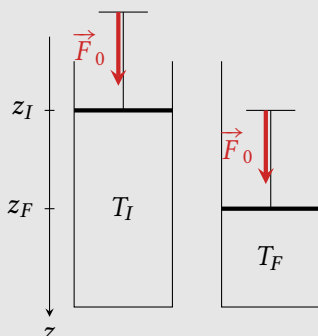


III.B - Application : recherche d'un état final

Application 2 : Échauffement adiabatique d'un gaz par compression



Dans la vidéo ci-contre, la compression brutale du gaz contenu dans le piston permet d'élever la température suffisamment pour que le coton s'enflamme (l'expérience proprement dite commence à partir de 2'20"). Pourtant, aucun transfert thermique ne lui a été apporté, uniquement un travail mécanique : il s'agit donc d'un échauffement adiabatique par compression.



Le but de l'exercice est de modéliser l'expérience, afin d'estimer la température finale atteinte par le gaz. On considère que l'opérateur enfonce le piston sur une hauteur $h = z_F - z_I = 30 \text{ cm}$ en exerçant une force $F_0 = 800 \text{ N}$ constante².

- 1 - Comment peut-on modéliser la transformation subie par le gaz ?
- 2 - Exprimer le travail W_0 exercé par l'opérateur au cours de la compression.
- 3 - En déduire la température finale et l'estimer numériquement. On prendra pour l'air contenu dans le piston $C_V = 0,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

2. Un boxeur confirmé frappe avec une force de l'ordre de 3000 N.

III.C - Application : détermination d'un transfert thermique

M

Application 3 : Thermalisation

Un gâteau de masse $m = 500 \text{ g}$ et de capacité thermique $C = 300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est sorti du four à 220°C et laissé à refroidir dans la cuisine.

1 - Déterminer le transfert thermique Q cédé par le gâteau à la cuisine, en la considérant comme un thermostat de température $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

2 - La cuisine (et surtout son mobilier) a une capacité thermique $C_0 \simeq 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Pour se convaincre que l'approximation $T_0 = \text{cte}$ est raisonnable, estimer l'augmentation de sa température lorsqu'elle reçoit le transfert thermique Q . Conclure.

⇒ Généralisation :



Un thermostat se caractérise par une capacité thermique très élevée, à la limite infinie.

III.D - Application : transitoire thermique

M

Application 4 : Température d'une résistance

Considérons une résistance R parcourue par un courant I constant, plongée dans l'air de température T_0 constante. Un transfert thermique conducto-convectif a lieu à la surface de la résistance, modélisée par la loi de Newton de coefficient h sur une surface d'échange S . On note C la capacité thermique de la résistance.

1 - Déterminer la température d'équilibre T_{eq} de la résistance.

2 - On suppose la résistance initialement à T_0 . Établir l'équation différentielle vérifiée par sa température $T(t)$, et estimer l'ordre de grandeur de la durée nécessaire pour atteindre T_{eq} .

IV - Enthalpie

IV.A - Premier principe en enthalpie

Considérons un système en transformation monobare en le supposant en équilibre mécanique avec son environnement dans les états I et F . C'est un cas particulier important, car toutes les transformations qui se font à l'air libre sont monobares. Écrivons le premier principe pour cette transformation.

Espace 12

On appelle **enthalpie** la fonction d'état $H = U + PV$.

Elle est homogène à une énergie, additive et extensive.

Pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final,

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\neq p} + Q \quad \text{ou} \quad dH + dE_c = \delta W_{\neq p} + \delta Q$$

avec $W_{\neq p}$ l'ensemble des travaux autres que celui des forces de pression.



Attention ! Ne pas oublier l'hypothèse d'équilibre mécanique entre le système et son environnement ! C'est toujours vrai dans l'état final, mais pas forcément dans l'état initial.

Intérêt : passer par l'enthalpie dispense d'un calcul explicite du travail des forces de pression qui n'est en général pas évident lorsque le volume du système n'est pas connu et change de manière « compliquée » au cours de la transformation (changement d'état ou transformation chimique).

L'enthalpie étant extensive, on définit l'enthalpie molaire et massique par

$$H_m = \frac{H}{n} \quad \text{et} \quad h = \frac{H}{m}.$$



On appelle **capacité thermique isobare** d'un système fermé

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

C_P est une grandeur extensive, qui dépend a priori des mêmes variables d'état que H .

Dimensionnellement, $[C_P] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

On a bien sûr les versions molaire et massique,

$$C_{P,m} = \frac{C_P}{n} \quad \text{et} \quad c_P = \frac{C_P}{m}.$$

IV.B - Enthalpie et capacités thermiques d'un gaz parfait

• Seconde loi de Joule

Espace 13

(R)



L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, mais pas de la pression.

Au cours d'une transformation quelconque d'un gaz parfait, on a toujours

$$\Delta H = C_P \Delta T \quad \text{ou} \quad dH = C_P dT$$

• Coefficient de Laplace ou indice adiabatique

(R)



On appelle **coefficient de Laplace** ou **indice adiabatique** d'un gaz le rapport

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

La donnée de γ suffit à connaître les capacités thermiques du gaz.

Application 5 : Expression des capacités thermiques d'un gaz parfait

- 1 - Établir la relation de Mayer : $C_P = C_V + nR$.
- 2 - Déterminer la valeur de γ pour un gaz parfait monoatomique ($C_V = \frac{3}{2}nR$) et diatomique ($C_V = \frac{5}{2}nR$).
- 3 - Déterminer dans le cas général les capacités thermiques isobare et isochore du gaz en fonction de γ .

IV.C - Loi de Laplace

(R)



Au cours d'une transformation adiabatique et mécaniquement réversible d'un gaz parfait,

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

La valeur des constantes est déterminée par l'état initial de la transformation.

Comme la transformation est adiabatique, il ne peut pas y avoir équilibre thermique avec l'environnement donc la notion de réversibilité thermique n'a pas de sens. La réversibilité mécanique signifie donc ici réversibilité « tout court », et c'est souvent de cette façon qu'on le formule.

💣💣💣 **Attention !** Ne pas oublier qu'il y a **trois** hypothèses : adiabatique + réversible + gaz parfait.

Démonstration :

Espace 14

**Application 6 : Compression adiabatique réversible**

Un cylindre horizontal fermé par un piston mobile contient un gaz parfait dans l'état ① (P_1, T_1, V_1). Un opérateur appuie rapidement mais progressivement sur le piston pour comprimer le gaz jusqu'à un état ② tel que $V_2 = V_1/2$.

- 1 - Justifier que la transformation peut être modélisée comme étant adiabatique et mécaniquement réversible.
- 2 - Déterminer entièrement l'état ②.

Remarque : La compression enflamant le coton telle que modélisée dans l'application 2 ne peut pas être supposée réversible. En effet, le piston s'enfonce jusqu'à ce que la force de pression intérieure, qui augmente progressivement, égale la force exercée par l'opérateur, qui est constante. La résultante des forces subies par le piston est donc non-nulle, dirigée dans le sens de l'enfoncement du piston. Le sens de déplacement du piston tel qu'il serait vu dans le film à l'envers serait donc incompatible avec le sens de cette résultante : le film à l'envers n'est pas crédible, la transformation est donc irréversible.

C'est différent dans l'application 6 : la compression étant progressive, cela signifie (certes implicitement) que l'opérateur adapte la force qu'il exerce « juste comme il faut » pour que le piston s'enfonce, avec une résultante des forces très faible, suffisamment pour que le film à l'envers paraisse crédible. Notons qu'il s'agit d'une modélisation idéalisée : la résultante est ici aussi dirigée dans le sens de l'enfoncement, mais elle est beaucoup plus faible, ce qui permet de la négliger.

Ces discussions délicates reviendront au menu du chapitre sur le second principe de la thermodynamique, qui nous donnera un outil quantitatif pour analyser la réversibilité des transformations.

IV.D - Enthalpie et capacités thermiques d'une phase condensée idéale

- **Variables dont dépend l'enthalpie**

Établir une expression est moins évident que pour le gaz parfait car l'équation d'état ne permet pas de remplacer la pression dans la définition de l'enthalpie.

Ordre de grandeur : considérons 1 kg d'eau liquide à température et pression atmosphérique, supposée indilatable et incompressible ($V = \text{cte}$), de capacité thermique massique $c = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

▸ si la pression augmente de 1 bar à température constante :

▸ si la température augmente de 1 °C à pression constante :

Conclusion : la dépendance en pression est en pratique négligeable devant celle en température.

- **Capacité thermique**

Espace 15

Cependant, contrairement au cas des gaz parfaits, elle varie selon les espèces chimiques.



L'enthalpie d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température.

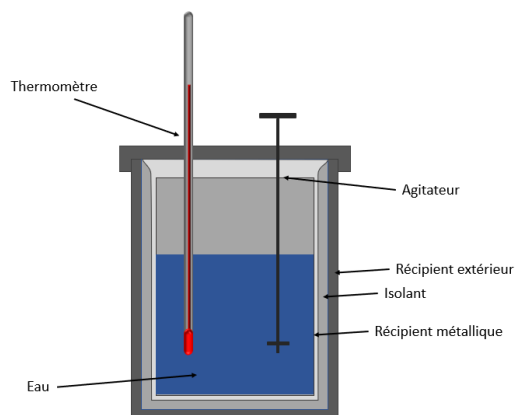
Les capacités thermiques à volume et pression constante sont égales,

$$C_P = C_V = C.$$

Les variations d'enthalpie vérifient une relation analogue à la seconde loi de Joule,

$$\Delta H = C \Delta T = \Delta U.$$

IV.E - Application : calorimétrie



La **calorimétrie** est une technique expérimentale qui permet la mesure de grandeurs thermodynamiques. Un **calorimètre** est un récipient isolé thermiquement en plusieurs couches et fermé par un couvercle simplement posé.

(R)



Les transformations qui ont lieu dans un calorimètre sont adiabatiques et monobares.

*** **Attention !** Le calorimètre a une capacité thermique non négligeable, qu'il faut prendre en compte car lui aussi doit atteindre l'équilibre thermique avec son contenu



On appelle **valeur en eau** ou **masse équivalente en eau** d'un calorimètre la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique.

$$\mu = \frac{C_{\text{calo}}}{c_{\text{eau}}} \quad \Longleftrightarrow \quad C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$$

(R)

*** **Attention !** Dans cette expression, C_{calo} est la capacité thermique « tout court » et c_{eau} la capacité thermique massique.

Ordre de grandeur : pour un calorimètre de TP, μ est de l'ordre de quelques dizaines de grammes, voire moins.

Application 7 : Mesure de capacité thermique par calorimétrie

(M)

On cherche à mesurer la capacité thermique massique du fer, notée c_{fer} . Dans un calorimètre de valeur en eau $\mu = 30 \text{ g}$, on place une masse d'eau $m_{\text{eau}} = 400 \text{ g}$. Après avoir attendu l'équilibre thermique entre l'eau et le calorimètre, on mesure sa température $T_{\text{eau}} = 4^\circ\text{C}$. On ajoute alors un bloc de fer de masse $m_{\text{fer}} = 200 \text{ g}$ à $T_{\text{fer}} = 85^\circ\text{C}$. Après avoir laissé l'ensemble évoluer quelques minutes, on obtient un nouvel équilibre thermique à température $T_{\text{eq}} = 7,9^\circ\text{C}$.

Question : En déduire la capacité thermique massique du fer.