

# Premier principe de la thermodynamique

## Bilan et transferts d'énergie

Après avoir défini le système thermodynamique, nous allons maintenant nous intéresser aux transferts d'énergie et aux variations de l'énergie interne induites par ces transferts.

## 1 Transformations d'un système thermodynamique

### 1.1 Équilibre thermodynamique

#### ★ Définition

On appelle transformation d'un système thermodynamique son passage d'un état d'équilibre initial I à un nouvel état d'équilibre final F. Au moins une des variables d'état du système varie lors d'une transformation.

**Exemple :** Considérons un gaz dans un cylindre calorifugé fermé par un piston calorifugé (de section  $S$ ) mobile sans frottement. Le système étudié est le gaz, délimité par le cylindre et la paroi du piston. Le système est donc fermé (pas d'échange de matière), déformable (piston mobile) et non isolé (échange d'énergie). Nous allons étudier les échanges d'énergie entre le système et l'extérieur. Pour ce faire il nous faut définir l'état initial du système ainsi que son état final : ce sont tous deux des états d'équilibre.

Initialement le système est en équilibre mécanique, appliquons le PFD au piston suivant la direction  $\vec{u}_z$  :

$$p_i S - mg - p_0 S = 0 \implies p_i = p_0 + \frac{mg}{S}$$

On dépose une masse  $M$  sur le piston et en supposant que les parois ne permettent pas de transfert thermique. Un nouvel état d'équilibre apparaît après évolution et se caractérise par la relation :

$$p_f S - (m + M)g - p_0 S = 0 \implies p_f = p_0 + \frac{m + M}{S}g$$

#### ★ État d'équilibre

Un système cesse d'évoluer lorsqu'il atteint un état d'équilibre thermodynamique qui se décrit comme :

- Équilibre mécanique : équilibre interne (pression du fluide uniforme) et équilibre avec l'extérieur (si des parties mobiles le permettent) ; détermination de la pression finale du système.
- Équilibre thermique : interne (température du fluide uniforme) et avec l'extérieur (si les échanges thermiques avec l'extérieur sont possibles) ; détermination de la température finale.
- Le système étant en équilibre interne dans l'état final, l'équation d'état du gaz parfait permet de relier les variables d'état.

### 1.2 Les différents types de transformations thermodynamiques

L'état initial du système est toujours connu, et la première des choses à faire lorsque l'on étudie une transformation est généralement de déterminer son état final. Il est souvent utile pour cela de spécifier les caractéristiques de la transformation.

### 1.2.1 Caractéristiques relatives au système : les transformations « iso »

Le préfixe « iso » qualifie toujours une propriété du système, qui ne préjuge en rien de ce qu'il se passe à l'extérieur.

#### ★ Définitions

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

En particulier, on parle de transformation **isotherme** (température du système constante), **isobare** (pression dans le système constante) ou **isochore** (volume du système constant).

Dans la suite du cours, on parlera également de transformation isoénergétique (iso-énergie interne), isenthalpique (iso-enthalpie) ou encore isentropique (iso-entropie).

**Exemple** : La cuisson des pâtes se fait à pression atmosphérique il s'agit donc d'une transformation **isobare**.

### 1.2.2 Caractéristiques relatives à l'extérieur : les transformations « mono »

Le préfixe « mono » qualifie toujours une propriété de l'extérieur, qui ne préjuge en rien de ce qu'il se passe dans le système.

#### ★ Définitions

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

En particulier, on parle de transformation **monobare** (pression exercée par l'extérieur sur le système constante) ou **monotherme** (température extérieure constante).

**Un Thermostat** en thermodynamique est un système fermé pouvant échanger de la chaleur avec le système d'intérêt sans variation de sa température.

**Exemple** : La sauce tomate des pâtes qu'on laisse refroidir à l'air libre est une transformation monotherme et monobare. L'atmosphère joue le rôle d'un thermostat.

**Remarque** : Le thermostat n'est qu'un modèle, un système réel s'en approchera d'autant plus qu'il sera "grand". L'atmosphère pourra généralement être considérée comme un thermostat dans le cadre de notre cours.

**Cas particuliers** : Si la paroi du système permet les transferts thermiques, alors une transformation isotherme est forcément monotherme avec équilibre thermique dans les états I et F.

Si la paroi du système peut se déformer, alors une transformation isobare est forcément monobare avec équilibre mécanique dans les états I et F.

**Transformation polytropique** : Une transformation polytropique est une modification de l'état thermodynamique d'un système avec un échange thermique partiel entre ce dernier et son environnement. Pour un gaz, cela signifie qu'il existe une relation du type :  $PV^m = cst$  avec  $m$  une constante.

### 1.2.3 Transformations quasi-statiques et infinitésimales

#### ★ Transformation quasi-statique

Une transformation est dite **quasi-statique** lorsqu'elle est suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur.

**Note** : Le cas quasi-statique dépend fortement de la variable que l'on étudie : si on s'intéresse à des grandeurs mécaniques, il faut que les déformations du système soient lentes devant la vitesse du son dans le milieu. En effet, les ondes de pression se déplacent à la vitesse du son donc vitesse de l'homogénéisation des pressions.

**Exemple :** Le fait d'actionner rapidement un piston de type pompe à vélo, comprime le gaz et chauffe le système. Dans l'hypothèse quasi-statique, le piston de la pompe est poussé suffisamment lentement pour que le gaz soit tout le temps en équilibre thermique avec l'extérieur (l'atmosphère). Dans ce cas, la transformation est monotherme.

### ★ Transformation infinitésimale

Une transformation est dite **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches.

Au contraire, une transformation qui n'est pas infinitésimale est qualifiée de transformation finie ou transformation macroscopique, même si ce dernier terme n'est pas le mieux choisi (le qualificatif se rapporte généralement au système).

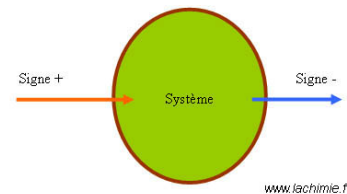
Les notions de transformation infinitésimale et quasi-statique sont liées : une transformation quasi-statique peut s'interpréter comme une succession de transformations infinitésimales.

**Une transformation quasi-statique est considérée comme mécaniquement réversible.** Par contre le cas de réversibilité thermique est bien plus difficile à obtenir.

## 1.3 Natures des échanges et conventions

Les transformations du système ont lieu car le système échange de l'énergie thermique notée  $Q$  ou/et du travail noté  $W$  avec l'extérieur.

Afin de faire le bilan de tous les transferts s'appliquant sur le système, une convention de signe a été établie : **Tout transfert entrant dans le système a un signe positif, tout transfert sortant est noté négativement.**



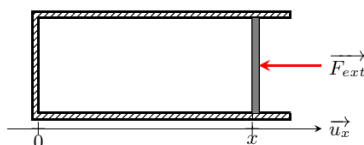
## 2 Échange d'énergie sous forme de travail

Depuis l'antiquité les scientifiques présentaient l'existence d'une grandeur constante durant l'évolution d'un système. Cette grandeur vous l'avez déjà rencontrée dans plusieurs contextes c'est l'énergie. Ce mot vient du grec *energia* qui signifie force en action. En effet, nous avons vu, lorsque nous avons abordé la mécanique du point la notion de travail d'une force et de théorème de l'énergie mécanique. Ces notions vont nous être particulièrement utiles dans les paragraphes suivants.

### 2.1 Travail des forces de pression sur les parois du système

Dans le référentiel d'étude du système, supposé galiléen, le travail associé à une force  $\vec{F}$  appliquée au point M s'écrit  $W = \vec{F} \cdot \vec{d\ell}_M$  et correspond à l'énergie reçue par le système. Nous appellerons **action de pression** toutes les actions extérieures qui s'exercent orthogonalement aux parois du système.

Soit une enceinte calorifugée, dotée d'un piston de section  $S$  pouvant coulisser horizontalement. On applique une force  $\vec{F}_{ext}$  sur ce piston.



On suppose que la force extérieure appliquée au système est due à la pression extérieure, ainsi  $\vec{F}_{ext} = -p_{ext}S\vec{u}_x$ . Le travail se calcule alors :

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{d\ell}_M = -p_{ext}S\vec{u}_x \cdot dx\vec{u}_x = -p_{ext}dV$$

### ★ Travail des forces de pression ♥

Si la pression extérieure s'appliquant sur les parois du système est uniforme, le travail fourni au système {gaz+parois} par cette action de pression lors d'une évolution infinitésimale s'écrit :

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

où  $dV$  est la variation de volume du système.

▷ On appelle détente :  $dV > 0$  alors le travail est négatif, i.e. le système cède de l'énergie à l'extérieur.

▷ On appelle compression  $dV < 0$  alors le travail est positif, i.e. le système reçoit de l'énergie de l'extérieur.

**Cas d'une transformation monobare finie :** la pression extérieure reste constante alors :  
 $W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p_{ext} dV = -p_{ext}(V_B - V_A)$

**Cas d'une transformation isochore :** Le volume ne variant pas, le travail des forces de pression est nul.

## 2.2 Transformation quasi-statique ou mécaniquement réversible

### ★ Évolution quasi-statique pour la pression

Si les parois d'un système se déplacent à une vitesse largement inférieure à la vitesse du son dans le gaz, on peut considérer que la pression est uniforme à chaque instant de l'évolution. La transformation est mécaniquement réversible.

*C'est par le biais des ondes de pression (i.e. ondes acoustiques) que la pression peut s'uniformiser au sein d'un fluide.*

Nous nous intéressons cette fois-ci uniquement au système gaz : il exerce une force sur le piston de la forme  $\vec{F}_{g/p} = pS\vec{u}_x = -\vec{F}_{p/g}$ .  $\vec{F}_{p/g}$  est la force extérieure subie par le système. Ainsi le travail reçu par le gaz s'écrit  $\delta W = -\vec{F}_{p/g} \cdot dV\vec{u}_x = -pdV$ .

### ★ Travail des forces de pression

Lors d'une évolution **mécaniquement réversible** entre un état initial et final où le piston est au repos, le travail des forces de pression reçu par le système {gaz} s'exprime en fonction de la pression au sein du système  $P_{int}$  au cours de l'évolution :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{int} dV$$

Ce qui permet d'utiliser les propriétés du gaz liant notamment la pression et le volume afin de faciliter l'intégration.

**Exemple :** Calculer le travail des forces de pression reçu par un gaz parfait lors d'une transformation finie : isochore, isotherme, monobare, isobare, polytropic

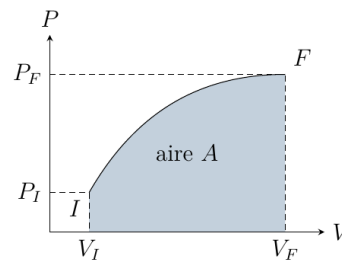
Transformation	Propriété	$W_{1 \rightarrow 2}$
Isochore	$V = cste$	$W = 0$
Monobare	$p_{ext} = cste$	$W = -p_{ext}(V_2 - V_1)$
Isobare	$p = p_0 = cste$	$W = -p_0(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$
Isotherme	$T = T_0 = cste$	$W = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT_0 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$

Cas polytropic :  $W \propto \int_1^2 \frac{dV}{V^k} = -\frac{1}{(k-1)V_2^{(k-1)}} + \frac{1}{(k-1)V_1^{(k-1)}}$

## 2.3 Interprétation graphique

Utilisation du diagramme de Watt :  $P$  en fonction de  $V$ , légèrement différent du diagramme de Clapeyron qui représente  $P$  en fonction du volume massique  $v$ .

Nous avons montré que  $W_{I \rightarrow F} = -\int_{V_I}^{V_F} p(V)dV = -\mathcal{A}$ , graphiquement ceci s'interprète comme l'aire  $\mathcal{A}$  sous la courbe du diagramme de Watt !



### Travail des forces de pression dans le diagramme de Watt.

Si l'aire sous la courbe est parcourue dans le sens croissant ( $V_I < V_F$ ) alors le travail est négatif, le système libère de l'énergie et inversement pour  $V_F < V_I$ .

Dans un diagramme de Clapeyron, l'aire  $A$  sous la courbe  $p(v)$  représentant une évolution quasi-statique est identifiable à l'opposé du travail des forces de pression par unité de masse.

## 3 Échange d'énergie sous forme de chaleur

Le travail que nous avons traité précédemment correspond à un transfert d'énergie se faisant au niveau macroscopique. Cependant un système thermodynamique est défini comme un système composé d'un grand nombre d'entités microscopiques. A ce niveau de représentation les transferts d'énergie se font par l'intermédiaire des transferts thermiques.

### ★ Transfert thermique

On appelle transfert thermique  $Q$  l'énergie échangée par le système par contact avec l'extérieur, résultant d'interactions microscopiques désordonnées.

**Remarque** : Transfert thermique n'implique pas variation de température, p.ex. de l'eau en train de bouillir reste toujours à  $100^\circ \text{C}$  tant que  $P = P_{atm}$ .

### 3.1 Les types de transfert thermique

Il existe trois façons de transférer de l'énergie sous forme thermique :

- **Conduction ou diffusion thermique** : Transfert d'énergie de proche en proche au sein d'un milieu matériel. Par exemple le transfert de chaleur à travers une pièce métallique. Phénomène lent, temps caractéristique de diffusion  $\tau \propto L^2$ .
- **Convection** : Mode de transfert qui n'existe qu'au sein d'un fluide et dû au mouvement d'ensemble d'une sous-partie du milieu matériel. Le moteur de ce phénomène est la différence de masse volumique au sein du fluide.  
Le fluide chaud devient moins dense et sous l'effet de la poussée d'Archimède va remonter dans une zone plus froide où il cèdera une partie de son énergie avant de redescendre.
- **Rayonnement** : Mode de transfert qui existe aussi bien dans les milieux matériels que dans le vide. Énergie transmise par l'intermédiaire d'une onde électromagnétique qui pourra ensuite céder son énergie à un milieu matériel.

**Exemple** : Laisser une fourchette dans l'eau de cuisson du riz, au début la fourchette sera bien utile pour touiller le mélange riz-eau et parfaitement utilisable. Très vite, le flux de chaleur provenant du métal immergé dans l'eau de cuisson va chauffer par conduction le métal hors de l'eau ! La fourchette devient inutilisable.

**Exemple** : Les grandes circulations atmosphériques comme la cellule de Hadley ou les circulations océaniques (circulation thermohaline) sont en partie le résultat d'un phénomène de convection. Plus simplement, l'homogénéisation de la température dans une casserole de cuisson du riz passe par la convection.

**Exemple** : Le Soleil qui réchauffe la terre, le four à micro-ondes, le chauffage IR, sont des transferts de chaleur par rayonnement. Il faut noter la particularité du rayonnement : il ne peut chauffer que la matière. Les ondes électromagnétiques dans le vide ne perdent pas d'énergie, c'est l'excitation des particules composant la matière par le rayonnement EM qui génère une élévation de température.

**Note importante** : Les phénomènes à l'origine des transferts thermiques sont lents : l'équilibre mécanique est toujours atteint avant l'équilibre thermique.

## 3.2 Les différentes transformations

### 3.2.1 Transformation adiabatique

#### ★ Transformation adiabatique

Une transformation est dite adiabatique si elle n'est accompagnée d'aucun transfert thermique au cours de l'évolution  $Q = 0$ .

**Remarque** : Il ne suffit pas que le transfert thermique soit globalement nul pour que la transformation soit adiabatique, il faut qu'il soit nul à chaque instant !

Lors d'une transformation rapide les transferts thermiques n'ont pas le temps de se mettre en place, on pourra considérer la transformation comme adiabatique.

**Vocabulaire** Une paroi qui empêche les transferts thermiques est dite **calorifugée**, ou athermane. Au contraire une paroi qui les autorise est dite **diatherme** ou diathermane.

⚠ Un transfert thermique est couramment appelé **chaleur**. On veillera à ne surtout **pas confondre Température et Chaleur**, mais également ne pas parler de "transfert de chaleur" qui serait donc un "transfert de transfert thermique" donc un beau pléonasme.

*Construire une paroi parfaitement calorifugée est impossible, en revanche les transferts thermiques peuvent être suffisamment lents comparativement aux durées des transformations pour pouvoir les modéliser par des transformations adiabatiques.*

### 3.2.2 Transformation monotherme

#### ★ Définition

Un système subit une transformation monotherme s'il ne reçoit un transfert thermique que d'une seul thermostat.

**Remarque** : Sauf exception, un thermostat impose sa température aux systèmes avec lesquels il échange de l'énergie.

**Exemple** : lorsqu'une partie du dispositif est maintenue à température constante par un mécanisme quelconque, c'est un thermostat. p.ex. fleuve à côté d'une centrale nucléaire, le mécanisme est l'écoulement du fleuve.

### 3.2.3 Transformation isotherme

#### ★ Définition

Un système subit une transformation isotherme si sa température reste constante au cours de son évolution.

Cela sous-entend que sa température reste uniforme au cours de la transformation afin que l'on puisse parler de "la" température du système.

### ★ Transformation Isotherme Vs Adiabatique ♡

Confondre une transformation isotherme et adiabatique est une erreur classique.

- On peut fournir de l'énergie thermique à un système sans modifier sa température (par exemple un changement d'état). Cette transformation est isotherme mais certainement pas adiabatique.
- On peut modifier la température d'un système sans recourir à un transfert thermique (par exemple la compression d'un gaz dans une enceinte calorifugée ou une détente rapide). Cette transformation est adiabatique mais certainement pas isotherme.

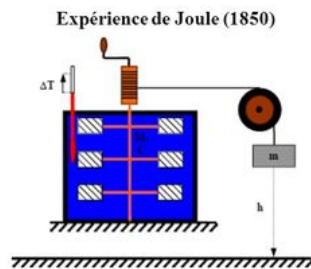
## 4 Conservation de l'énergie

Nous avons vu comment un système pouvait échanger de l'énergie avec son environnement, bien évidemment, ces échanges sont régis par des lois, ou plutôt une loi déclinée en plusieurs versions suivant les conditions : la conservation globale de l'énergie entre un système et son environnement.

### 4.1 Le premier principe de la thermodynamique

Nous avons vu précédemment la notion de travail et de chaleur, nous avons implicitement postulé que ces deux transferts étaient équivalents bien que ce ne soit pas évident de prime abord. Ainsi l'énergie échangée par un système extérieur ne peut se faire que sous forme de travail ou de chaleur.

#### 1.3 Chaleur = énergie



Cette expérience réalisée par Joules en 1845 illustre l'équivalence entre travail et chaleur : Le travail mécanique d'agitation du système fluide résulte en une augmentation de sa température (énergie thermique).

#### Exercice 2

### ★ Premier principe ♡

Il existe une fonction d'état  $U$  appelée **énergie interne**, extensive et additive, telle que les variations d'énergie totale  $E = E_c + U$  d'un système fermé entre deux états d'équilibre I et F soient égales à

$$\Delta E = \Delta(E_c + U) = (E_{c,F} + U_F) - (E_{c,I} + U_I) = W + Q$$

où  $W$  et  $Q$  sont le travail et le transfert thermique reçus par le système au cours de la transformation.

**Cas infinitésimal :**  $dE = dE_c + dU = \delta W + \delta Q$

#### Propriétés :

- Les termes de variations ( $\Delta$ ,  $d$ ) n'ont pas le même statut que les termes d'échange ( $\delta$ ). D'un côté,  $U$  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. De l'autre côté  $W$  et  $Q$  sont des termes d'échange, qui dépendent des détails de la transformation. Ils ne peuvent pas s'écrire sous forme de variation : *ce ne sont pas des fonctions mais des valeurs.*

- **Additivité** : si  $S = S_1 \cup S_2$  alors  $U = U_1 + U_2$ , ce qui est un peu différent de l'extensivité car applicable aux systèmes inhomogènes.
- Exactement comme une énergie potentielle, l'énergie interne est définie par ses variations au cours d'une transformation.

**Cas particulier** : les systèmes thermodynamiques sont souvent considérés au repos, donc  $E_c = 0$ .

★ **Premier principe au repos** ♥

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

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q$$

Pour une transformation infinitésimale,  $dU = \delta W + \delta Q$ .

**Interprétation microscopique de l'énergie interne** : Qualitativement, l'énergie interne d'un système est toute l'énergie qu'il lui reste lorsqu'il est au repos macroscopique.

**L'énergie interne est l'énergie mécanique microscopique des particules constituant le système. Elle inclut leur énergie cinétique et la somme des énergies potentielles d'interaction entre ces particules.**

## 4.2 Différentielles et formes différentielles

L'énergie interne  $U$  d'un système **est une fonction d'état : sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et pas de la nature de la transformation.** En mathématique, une variation infinitésimale de la fonction énergie interne, noté  $dU$ , est une différentielle totale.

L'énergie interne du système dépend des variables d'état du système :  $P, T, V$ . Cependant ces 3 variables ne sont indépendantes que deux à deux. On peut donc écrire  $U'(P, T)$  ou  $U''(P, V)$ .  $U'$  et  $U''$  sont deux fonctions mathématiques différentes permettant d'exprimer l'énergie interne  $U$  du système en fonction de variables différentes. La physique tend à concaténer ces notations et à appeler toutes ces fonctions  $U$ .

Le jeu de variables le plus utilisé est  $(T, V)$  et ainsi :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

**Note** : Pour un GP :  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$  car  $U$  ne dépend que de  $T$ .

## 4.3 Capacité thermique à volume constant

★ **Définition** ♥

Nous avons vu précédemment qu'un gaz parfait obéit à la première loi de Joule (i.e.  $U(T)$ ) et que la capacité thermique à volume constant se note  $C_V = \frac{dU}{dT}$ . Cette expression se généralise sous la forme :

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

$C_V$  est une grandeur extensive qui s'exprime en J /K et dépend a priori des mêmes variables d'état que  $U$ .

Ainsi pour un système respectant la première loi de Joule :

$$du = C_V dT \text{ et } \Delta U = C_V \Delta T$$

Qualitativement :  $C_v$  quantifie la façon dont l'énergie interne d'un système fermé ( $n = cte$ ) dont le volume est constant ( $V = cte$ ) dépend de la température : formellement, si  $T$  varie de  $dT$  infinitésimale avec  $n$  et  $V$  fixées alors  $dU = C_V dT$ .



**Remarque** : On parle parfois de « chaleur spécifique à volume constant ».

**Remarque** : On utilise souvent les capacités thermiques molaire ou massique  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$  et  $c_V = \frac{C_V}{m}$ .

**Cas du GP monoatomique** L'énergie interne vaut  $U = \frac{3}{2}nRT$  ce qui donne  $C_V = \frac{3}{2}nR = cste$ .

**Cas du GP diatomique** L'énergie interne vaut  $U = \frac{5}{2}nRT$  ce qui donne  $C_V = \frac{5}{2}nR = cste$ .

On admet que pour une phase condensée,  $C_V \approx cste$ .

#### 4.4 Calcul de transfert thermique

##### Méthode

Le travail des forces de pression ainsi que la variation d'énergie interne ont des expressions connues (dans le cas du gaz parfait ou d'une phase incompressible et indilatable). Ainsi on peut déterminer la chaleur à l'aide du bilan d'énergie  $Q = \Delta U - W$ .

**Exemple** : Retrouver les expressions suivantes :

Transformation	Variation d'énergie interne	Travail des forces de pression	Transfert thermique
Transformation isotherme d'un gaz parfait	$\Delta U = 0$	$W = -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q = -W = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$
Transformation isochore d'un gaz parfait	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	$W = 0$	$Q = \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$
Transformation monobare d'un gaz parfait	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	$W = -p_0(V_2 - V_1)$	$Q = \Delta U - W = (C_v - nR)(T_2 - T_1)$

#### 4.5 Retour sur la notion de thermostat

Pour faire simple, raisonnons sur une transformation au cours de laquelle un fluide  $S$  donne un transfert thermique  $Q$  à un solide  $S'$ . Les deux sont des phases condensées idéales. Le diagramme des échanges donne :



Nous allons maintenant chercher quand le système  $S$  est un bon thermostat, et pour ce faire nous allons faire un bilan des transferts thermiques sur les deux systèmes :

$$\text{Pour } S \quad \Delta U = C_V \Delta T = -Q$$

$$\text{Pour } S' \quad \Delta U' = C'_V \Delta T' = +Q$$

$$\text{On en déduit } C_V \Delta T = -C'_V \Delta T'$$

et ainsi on peut comparer les variations de température des deux systèmes :

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta T'} \right| = \frac{C'_V}{C_V} \ll 1$$

**Un bon thermostat doit avoir une capacité thermique très élevée.**

#### 4.6 Exemple : Détente de Joule et Gay-Lussac

Considérons un gaz initialement contenu dans la moitié gauche d'une enceinte. La seconde partie ayant été vidée par l'intermédiaire d'une pompe. Les parois de l'enceinte sont rigides et thermiquement isolées pour éviter les échanges thermiques avec l'extérieur. Dans un second temps on permet la communication entre les deux compartiments, instinctivement on peut dire que le gaz de gauche va s'engouffrer pour occuper tout l'espace et équilibrer la pression à gauche et à droite. Nous allons tenter d'établir le lien entre la température initiale et finale du gaz.



Le système que nous allons étudier est délimité par les parois de l'enceinte et nous travaillons dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. Étudions ce système à l'aide d'un bilan d'énergie.

##### Hypothèses :

- Bien qu'initialement la température et la pression ne soient pas uniformes, on peut tout de même utiliser le premier principe et écrire un bilan d'énergie : on ne pourra cependant pas établir une expression simple de l'énergie interne à chaque instant.
- On suppose le gaz macroscopiquement immobile  $\Delta E_c = 0$ .
- Les parois étant calorifugées  $Q = 0$  lors de la transformation.
- Le système est de volume constant car délimité par les parois indéformables de l'enceinte  $W = 0$ .

Ainsi le bilan d'énergie s'écrit  $\Delta U = W + Q = 0$ , l'énergie interne du système reste constante durant la détente.

**Lorsqu'un gaz subit une détente de Joule et Gay-Lussac, son énergie interne se conserve.**

**Conséquence :** Lors d'une détente de Joule et Gay-Lussac la température d'un gaz obéissant à la première loi de Joule (et en particulier d'un gaz parfait) est inchangée.

**Remarque :** La détente de Joule et Gay-Lussac constitue un test caractéristique du gaz parfait.

**Remarque :** Lors d'une détente le volume augmente, i.e. on éloigne les particules les unes des autres. On assiste en générale à une diminution de température lors d'une telle détente, cela signifie qu'une partie de l'énergie d'agitation thermique est "consommée" afin d'éloigner les particules les unes des autres. Dans quel cas faut-il fournir de l'énergie pour éloigner des particules ? Lorsque l'interaction est attractive.

#### 4.7 Exemple : Échauffement d'un gaz sans transfert thermique

Considérons un gaz parfait dans une seringue fermée. Un opérateur appuie brusquement sur le piston de la seringue en exerçant une force  $\vec{F}$  constante.

1. Définir le système. Justifier que sa transformation peut être considérée comme adiabatique.
2. Dédire du premier principe la température finale.

##### Réponses :

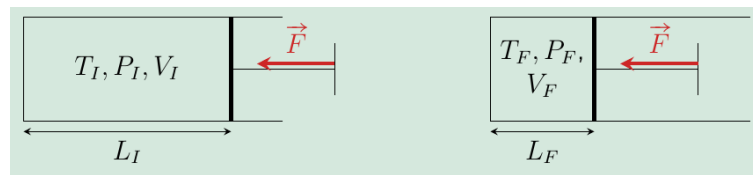
1. Le système considéré est le gaz dans la seringue. Comme la transformation est rapide, elle peut être considérée comme adiabatique.
2. C'est l'opérateur qui exerce un travail sur le système : le travail sera donc positif et  $W = -F(L_F - L_I) > 0$ . La force de pression extérieure négligée devant  $F$ . Pas de force de pression intérieure à prendre en compte : comme son nom l'indique, c'est une force intérieure ! Le bilan d'énergie donne alors :

$$\Delta U = -F(L_F - L_I) = C_V(T_F - T_I)$$

$$\text{d'où } T_F = T_I + \frac{F}{C_V}(L_I - L_F) > T_I$$

**Remarque :** si la force est suffisamment intense, on peut atteindre le point d'auto-ignition.

**Conclusion :** La température d'un système peut varier sans qu'il n'y ait de transfert thermique, à condition que le système échange l'énergie adéquate sous forme de travail



## 5 Enthalpie

Nous venons de voir que le transfert thermique peut s'identifier à la variation d'énergie interne lors d'une transformation isochore. Cependant ce genre de transformation n'est pas le plus courant dans les conditions que nous rencontrons quotidiennement. Les transformations quotidiennes seront souvent isobares et surtout monobares.

### 5.1 Définition

#### ★ Enthalpie ♥

L'enthalpie d'un système est définie par :

$$H = U + PV$$

avec  $U$  l'énergie interne du système,  $P$  sa pression uniforme et  $V$  son volume.

L'enthalpie est une fonction d'état qui a la dimension d'une énergie.

L'enthalpie est une grandeur extensive qui s'exprime en Joule.

**Seconde loi de Joule :** On dit qu'un système obéit à la seconde loi de Joule si son enthalpie dépend uniquement de la température.

**Intérêt :** Considérons un système en transformation monobare avec équilibre mécanique dans les états I et F (c'est le cas de toutes les transformations à pression atmosphérique). Le travail des forces de pression s'écrit :

$$W_p = - \int_I^F P dV = -P_0(V_F - V_I)$$

mais l'hypothèse d'équilibre mécanique initial et final permet d'écrire :  $W_p = -(P_F V_F - P_I V_I) = -\Delta(PV)$ .

Ainsi pour une transformation monobare :

$$\begin{aligned} \Delta(U + E_c) &= W_p + W_{\neq P} + Q \\ \Delta(U + E_c) + \Delta(PV) &= W_{\neq P} + Q \\ \Delta(H + E_c) &= W_{\neq P} + Q \end{aligned}$$

#### ★ Bilan d'une transformation monobare

$$\Delta(H + E_c) = W_{\neq P} + Q$$

avec  $W_{\neq P}$  l'ensemble des travaux des forces autres que la pression.

Version différentielle :

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ &= \underbrace{dU}_{W_p + W_{\neq P} + Q} + \underbrace{VdP}_{=0 \text{ si monobare}} + \underbrace{PdV}_{-W_p} \\ &= W_{\neq P} + Q \end{aligned}$$

## 5.2 Capacité thermique à pression constante

$H$  est une fonction d'état qu'il est judicieux d'exprimer en fonction du jeu de variables  $(P, T)$ , sa différentielle totale s'écrit donc :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

### ★ Capacité thermique à pression constante ♥

Dans le cas général, on définit la capacité thermique à pression constante :

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

La capacité thermique d'un système obéissant à la seconde loi de Joule est définie par :

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

$C_p$  est une grandeur extensive, qui dépend a priori des mêmes variables d'état que  $H$  et s'exprime  $J \cdot K^{-1}$ .

### 5.2.1 Cas du gaz parfait

D'après l'expression de l'enthalpie du gaz parfait, on peut écrire :

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \frac{dT}{dT} = C_V + nR$$

### ★ Relation de Mayer

Les capacités thermiques à pression et volume constant du **gaz parfait** sont reliées par  $C_p - C_V = nR$ .

### ★ Coefficient adiabatique

On appelle coefficient adiabatique d'un fluide homogène la quantité :  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ . C'est une grandeur sans dimension strictement plus grande que 1.

Ce coefficient et la relation de Mayer permettent d'exprimer les capacités calorifiques d'un gaz parfait sous la forme :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}; C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

L'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique nous permet de calculer le coefficient adiabatique :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR = \frac{nR}{\gamma - 1} \implies \gamma = \frac{5}{3}$$

### 5.2.2 Cas d'une phase incompressible et indilatable

Les capacités thermique à pression et volume constant d'une phase incompressible et indilatable peu compressible et peu dilatable sont égales :

$$\Delta H_m \approx \Delta U = C_m \Delta T$$

**Remarque** : A température ambiante la capacité thermique massique de l'eau vaut  $c = 4,18 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

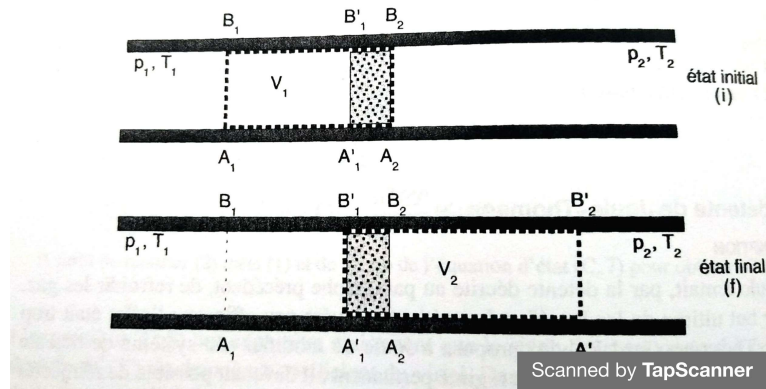


FIGURE 1 – Schéma de la détente de Joule-Thomson

### 5.3 Application à la détente de Joule Thomson

Dans l'appareil de Joule Thomson, on force un gaz à s'écouler le long d'un tube qui est obstrué par un bouchon poreux. Les parois du tube sont fixes et adiabatique. La pression  $P_1$  en amont du tampon est supérieure à celle en aval  $P_2$ . Le mouvement du gaz est régulier et lent. On peut négliger l'énergie cinétique macroscopique du gaz.

La transformation proposée est adiabatique et seules les forces de pression travaillent :  $\Delta H = 0$  ainsi la température est constante au cours de la détente.