

Th5 - Premier principe de la thermodynamique : conservation de l'énergie

L'énergie se conserve mais peut s'échanger, soit sous forme de travail W soit sous forme de transfert thermique Q . Dans le chapitre précédent, on a vu comment calculer W , dans ce chapitre, on verra comment le principe de conservation de l'énergie permet de calculer le transfert thermique Q .

I. Premier principe

I.1. Énergie d'un système

L'énergie \mathcal{E} d'un système thermodynamique est la somme de

- son énergie cinétique macroscopique dans le référentiel d'étude (supposé galiléen)
- son énergie potentielle extérieure dans le cas où des forces conservatives agissent sur ce système
- son énergie interne

$$\mathcal{E} = E_{c,\text{macro}} + E_p^{\text{ext}} + U$$

La prise en compte de l'énergie cinétique macroscopique intervient dans l'étude des fluides en écoulement.

I.2. Premier principe

À tout système thermodynamique on peut associer une **fonction d'état extensive** U appelée énergie interne.

Lors d'une transformation quelconque d'un système **fermé**, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), on a

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta E_{c,\text{macro}} + \Delta E_p^{\text{ext}} + \Delta U = W + Q$$

W et Q correspondent aux deux modes de transfert d'énergie :

- W travail algébriquement reçu par le système (autre que celui des forces conservatives déjà pris en compte dans le terme ΔE_p^{ext})

$W > 0$ le système reçoit effectivement de l'énergie

$W < 0$ le système cède de l'énergie

- Q transfert thermique (ou "chaleur") algébriquement reçu

$Q > 0$ le système reçoit effectivement de l'énergie

$Q < 0$ le système cède de l'énergie.

Ce transfert thermique correspond au transfert d'énergie qui ne peut pas s'écrire sous forme d'un travail.

U est une **fonction d'état**. Sa variation $\Delta U = U_2 - U_1$ ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final : elle est indépendante de la transformation subie par le système pour aller de l'état 1 vers l'état 2.

Au contraire W et Q dépendent de la nature de la transformation subie par le système pour aller de l'état 1 vers l'état 2.

Cas particulier d'une transformation cyclique

Au bout d'un cycle le système revient à son état initial : les états 1 et 2 correspondent à un unique état. L'énergie interne étant une fonction d'état, on a :

$$\Delta U = 0$$

De même au bout d'un cycle, l'énergie cinétique macroscopique et l'énergie potentielle E_p^{ext} retrouvent leur valeurs initiales :

$$\Delta E_{c,\text{macro}} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta E_p^{\text{ext}} = 0$$

On en déduit le bilan énergétique pour un cycle :

$$W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

Cas d'un système isolé

Un système **isolé** est un système **fermé qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur**.

Un système isolé n'interagissant pas avec l'extérieur : les forces extérieures conservatives ne travaillent pas $E_{p,\text{ext}} = \text{cte}$, on peut choisir $E_{p,\text{ext}} = 0$. Son énergie s'écrit alors $\mathcal{E} = E_{c,\text{macro}} + U$.

De plus, en l'absence d'échange d'énergie avec l'extérieur $W = 0$ et $Q = 0$. On aura donc :

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta(E_{c,\text{macro}} + U) = 0$$

L'énergie $\mathcal{E} = E_{c,\text{macro}} + U$ d'un système isolé se conserve.

Il peut y avoir, à l'intérieur du système, passage d'une forme d'énergie à une autre, mais globalement l'énergie totale \mathcal{E} du système reste constante.

I.3. Forme usuelle du premier principe

a) Expression

Pour un système macroscopiquement au repos dans le référentiel d'étude supposé galiléen :

$$E_{c,\text{macro}} = 0.$$

Si on peut de plus négliger la variation d'énergie potentielle au cours de la transformation (travail du poids nul ou négligeable) : $\Delta E_{p,\text{ext}} = 0$

Le bilan énergétique devient :

$$\Delta U = W + Q$$

b) Cas d'une transformation infinitésimale

Si on considère une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibre infiniment proches (on peut le faire pour une transformation quasistatique, on passe d'un état (T, P, V) à un état $(T + dT, P + dP, V + dV)$), le bilan énergétique s'écrira sous la forme :

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

dU est la variation élémentaire de U associée à la variation infinitésimale des paramètres d'état : c'est une **différentielle exacte**.

$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$ est indépendante du "chemin suivi" (ou de la transformation subie par le système pour passer de l'état 1 à l'état 2).

δW et δQ ne sont pas des différentielles exactes car le travail "W" ou le transfert thermique "Q" ne sont pas des fonctions d'état.

Le travail total reçu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$, $\int_1^2 \delta W = W$, dépend de la transformation subie.

Ex : l'aire sous la courbe dans le plan (P, V) dépend du chemin suivi pour aller du point de départ (P_1, V_1) au point d'arrivée (P_2, V_2) .

Le transfert thermique total reçu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$, $\int_1^2 \delta Q = Q$, dépend de la transformation subie.

c) L'expérience de Joule

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/joule.html>

Un transfert thermique correspond à tout transfert d'énergie non calculable directement sous forme de travail. Pour calculer un transfert thermique :

$$Q = \Delta U - W$$

C'est grâce aux transformations adiabatiques pour lesquelles $W_{\text{adiab}} = \Delta U$ que l'on peut connaître ΔU . On en déduira ensuite Q pour une transformation quelconque partant du même état initial pour aller au même état final

$$Q = \Delta U - W = W_{\text{adiab}} - W$$

On sait calculer le terme ΔU pour des systèmes particuliers (gaz parfaits, phases condensées...). On pourra donc déduire Q de l'application du premier principe.

Voir l'exemple du Callen¹ (parallèle avec la quantité d'eau contenue dans un étang).

1. Herbert B. Callen, "Thermodynamics and an introduction to thermostatistics", Ed John Wiley & Sons, 2nd Edition p 20

II. Bilan énergétique d'une transformation isochore

On suppose le système macroscopiquement au repos dans le référentiel d'étude supposé galiléen et qu'il n'y pas de travail autre que celui des forces de pressions. Le premier principe s'exprime donc sous la forme :

$$\Delta U = W + Q$$

II.1. Transfert thermique Q_V

On considère une transformation **isochore** ($V = cte$).

Le volume étant constant, les forces de pression ne travaillent pas : $W = 0$.

On note Q_V le transfert thermique reçu, à volume constant, par le système au cours de cette transformation. On a donc, lorsqu'il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression :

$$\Delta U = Q_V$$

II.2. Exemples

– Transfert thermique reçu par n moles de GP au cours d'une transformation isochore, en supposant la capacité thermique à volume constant indépendante de la température dans le domaine d'étude :

$$Q_V = \Delta U = C_V \Delta T = n C_{V_m} \Delta T$$

Cas particuliers :

– pour un GPM : $Q_V = \Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$

– pour un gaz parfait diatomique : $Q_V = \Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T$

III. Quelques exemples d'application du premier principe

On placera dans les conditions d'application de la formule

$$\Delta U = W + Q$$

III.1. Transformation isotherme d'un gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On aura donc pour une transformation isotherme d'un GP :

$$\Delta U = 0 = W + Q$$

$$Q = -W$$

On voit ici qu'une transformation **isotherme** n'est pas **adiabatique** et qu'il ne faut pas confondre les deux adjectifs.

Remarque : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de la température, pour que l'égalité $\Delta U = 0$ reste valable il suffit que la température finale soit égale à la température initiale ($T_2 = T_1$), même si au cours de la transformation la température n'est pas définie. On pourra alors encore écrire $Q = -W$.

Exercice :

Supposons que l'on comprime n moles gaz parfait à température constante T_0 de la pression P_1 à la pression $P_2 = 2P_1$.

- Représenter la transformation dans le plan (P, V) .
- Interpréter graphiquement W le travail reçu par le gaz puis déterminer son expression.
- En déduire l'expression du transfert thermique Q reçu par le gaz.

Réponse :

$$Q = -W = -nRT_0 \ln 2$$

III.2. Compression adiabatique brutale d'un gaz parfait

Exercice :

On considère n moles de gaz parfait diatomique contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile horizontalement sans frottement. L'état initial est caractérisé par les grandeurs d'état (P_i, V_i, T_i) . La pression extérieure est uniforme et constante de valeur $P_e = 2P_i$. On suppose les parois adiabatiques. La cale qui retenait le piston dans l'état initial est enlevée et le gaz est alors brutalement comprimé. On caractérise l'état final par les grandeurs (P_f, V_f, T_f) .

- Déterminer la pression dans l'état final
- Exprimer la température T_f de l'état final en fonction de T_i .

Réponses :

$$P_f = P_e = 2P_i$$

$$T_f = \frac{9}{7}T_i$$

IV. Transformation monobare. Fonction d'état enthalpie

Beaucoup de transformations de la vie courante se produisent à la pression atmosphérique. On va introduire une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie, qui sera plus adaptée pour décrire des systèmes en évolution monobare.

On se place toujours dans le cas où le système est macroscopiquement au repos et où aucun travail de force extérieure conservative n'intervient ($\Delta E_p^{\text{ext}} = 0$). Le premier principe s'exprime sous la forme :

$$\Delta U = W + Q$$

IV.1. Calcul du transfert thermique Q_P

On considère

- ▷ une transformation **monobare**

$$P_{\text{ext}} = \text{Cte}$$

- ▷ on suppose l'équilibre mécanique réalisé avec l'extérieur dans l'état initial (1) et dans l'état final (2) :

$$P_1 = P_2 = P^{\text{ext}}$$

- ▷ on suppose que seules les forces de pression travaillent

On note Q_P le transfert thermique reçu par le système durant cette transformation. D'après le premier principe :

$$\Delta U = W + Q_P = -P^{\text{ext}} \Delta V + Q_P$$

$$Q_P = \Delta U + P^{\text{ext}} \Delta V$$

$$Q_P = (U_2 + P^{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P^{\text{ext}} V_1)$$

On souhaiterait écrire Q_P sous la forme d'une variation d'une fonction d'état : $Q_P = \Delta(\dots)$

Or on trouve ici $Q_P = \Delta(U + P^{\text{ext}} V)$ et $U + P^{\text{ext}} V$ n'est pas une fonction d'état du système car elle dépend de la pression extérieure P^{ext} .

Cependant si l'équilibre mécanique est réalisé avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final

$$P_2 = P_1 = P^{\text{ext}}$$

l'expression de Q_P devient

$$Q_P = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

On pose alors

$$H = U + PV$$

- H est une **fonction d'état** appelée **enthalpie**
- H est une grandeur **extensive** homogène à une énergie. Son unité SI est le joule.

Pour une transformation monobare, avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final et où seules les forces de pression travaillent :

$$Q_P = \Delta H$$

Cette relation est a fortiori valable pour une transformation isobare. En effet, pour une transformation isobare la pression du système est toujours définie et égale à une constante $P = cte = P_0$ d'où $P_1 = P_2 = P_0$.

Le premier principe donne

$$\Delta U = W + Q_P = -P_0 \Delta V + Q_P$$

$$Q_P = \Delta U - P_0 \Delta V$$

$$Q_P = (U_2 + P_0 V_2) - (U_1 + P_0 V_1)$$

$$= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$= H_2 - H_1$$

$$= \Delta H$$

Retenir :

Pour une transformation

- soit **isobare**

- soit **monobare** avec **équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final** ($P_1 = P_2 = P^{\text{ext}}$),

pour laquelle **seules les forces de pression travaillent**, le transfert thermique Q_P a pour expression :

$$Q_P = \Delta H$$

Cas où il existe un travail autre que celui des forces de pression :

On note W_u le travail autre que celui des forces de pression (par exemple un travail électrique). On a en reprenant la démonstration précédente :

$$\Delta U = W + Q_P = -P^{\text{ext}} \Delta V + W_u + Q_P$$

$$W_u + Q_P = \Delta U + P^{\text{ext}} \Delta V$$

$$W_u + Q_P = (U_2 + P^{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P^{\text{ext}} V_1)$$

d'où, si on suppose $P^{\text{ext}} = P_1 = P_2$

$$W_u + Q_P = \Delta H$$

On pourrait reprendre la même démonstration pour une transformation isobare.

Retenir :

Pour une transformation

- soit **isobare**

- soit **monobare** avec **équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final** ($P_1 = P_2 = P^{\text{ext}}$),

pour laquelle il existe un travail W_u autre que celui des forces de pression :

$$\Delta H = Q_P + W_u$$

On remarque que l'utilisation de l'enthalpie permet de s'affranchir du calcul du travail des forces de pression. il est "compris" dans ΔH .

IV.2. Enthalpie d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait :

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

Or l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, donc $H = U(T) + nRT = H(T)$:

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

IV.3. Enthalpie d'une phase condensée idéale

À pression et température donnée, le produit PV est environ mille fois plus petit pour une phase condensée que pour un gaz. Ce terme est en général négligeable devant le terme d'énergie interne.

Pour une **phase condensée idéale** on peut considérer

$$H \simeq U$$

avec H ne dépendant que de la température.

IV.4. Capacité thermique à pression constante

a) Définition

L'enthalpie étant bien adaptée aux transformations s'opérant à pression constante, on peut choisir pour H les variables d'état T et P : $H = H(T, P)$.

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

On définit la capacité thermique à pression constante C_P par :

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

C_P se mesure en J.K^{-1} .

On peut aussi définir

- la capacité thermique molaire à pression constante

$$C_{P_m} = \frac{C_P}{n} \quad \text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

où n est le nombre de moles de corps pur contenues dans le système.

- la capacité thermique massique à pression constante

$$c_P = \frac{C_P}{m_{\text{syst}}} \quad \text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

où m_{syst} est la masse de corps pur contenue dans le système.

Or $m_{\text{syst}} = nM$ d'où $c_P = \frac{C_{P_m}}{M}$ avec M masse molaire du corps pur considéré.

À pression constante $P = P_0$, $dP = 0$

$$dH = H(T + dT, P_0) - H(T, P_0) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dH = C_P(T, P_0)dT = nC_{P_m}(T, P_0)dT = m_{\text{syst}}c_P(T, P_0)dT$$

b) Cas du gaz parfait. Relation de Mayer

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $\frac{dH}{dT} = C_P$.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $\frac{dU}{dT} = C_V$.

$$H(T) = U(T) + nRT$$

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

D'où

$$C_P = C_V + nR$$

et les formes équivalentes :

$$C_{P_m} - C_{V_m} = R$$

$$c_P - c_V = \frac{R}{M}$$

On introduit le coefficient sans dimension $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P_m}}{C_{V_m}} = \frac{c_P}{c_V}$ parfois appelé coefficient isentropique.

On peut alors exprimer C_{V_m} et C_{P_m} uniquement en fonction de R et γ :

$$\text{on a } \begin{cases} C_{P_m} - C_{V_m} = R \\ C_{P_m} = \gamma C_{V_m} \end{cases} \quad \text{d'où } (\gamma - 1) C_{V_m} = R \quad C_{V_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{puis } C_{P_m} = \gamma C_{V_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Retenir :

Relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR$$

et les formes équivalentes :

$$C_{P_m} - C_{V_m} = R$$

$$c_P - c_V = \frac{R}{M}$$

Conséquence :

$$C_{V_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad C_{P_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{avec } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P_m}}{C_{V_m}} = \frac{c_P}{c_V}$$

En général on se place dans le cas où les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont constantes. Le coefficient γ est alors constant également.

- Pour un GPM : $C_{V_m} = \frac{3}{2}R$, $C_{P_m} = \frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3}$.
- Pour un gaz parfait diatomique : $C_{V_m} = \frac{5}{2}R$, $C_{P_m} = \frac{7}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$.

L'air étant essentiellement constitué de gaz diatomiques, on prendra en général $\gamma_{\text{air}} = 1,4$.

On peut ainsi exprimer la variation d'enthalpie du gaz parfait dans le cas où la capacité thermique à pression constante peut être considérée comme indépendante de la température :

$$\text{Pour un gaz parfait : } \Delta H = C_P \Delta T = n C_{P_m} \Delta T = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T = m_{\text{sys}} c_P \Delta T$$

- Pour un GPM : $\Delta H = \frac{5}{2} n R \Delta T$
- Pour un gaz parfait diatomique : $\Delta H = \frac{7}{2} n R \Delta T$

c) Cas d'une phase condensée

Pour une **phase condensée idéale**, $H = U$ et ne dépend que de la température. On a alors $C_P = C_V = C$ avec C capacité thermique du système. On définit également C_m et c respectivement les capacités thermiques molaire et massique. On peut alors écrire

$$\text{Pour une phase condensée idéale : } \Delta H = \Delta U = C\Delta T = nC_m\Delta T = m_{\text{sys}}c\Delta T$$

si on peut considérer la capacité thermique constante sur l'intervalle de température considéré.

Ordre de grandeur : la capacité thermique massique de l'eau vaut $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

d) Chauffage isobare d'un gaz parfait**Exercice :**

On chauffe n moles de diazote, assimilé à un gaz parfait, de manière isobare (à la pression P_0) de la température T_i à la température $T_f = \frac{3}{2}T_i$.

1. Représenter la transformation dans le plan (P, V) (diagramme de Clapeyron).
2. Déterminer
 - (a) Le transfert thermique reçu par le gaz
 - (b) La variation d'énergie interne du gaz
 - (c) Le travail des forces de pression.
 - (d) Vérifier la cohérence des résultats obtenus

V. Transformation adiabatique

V.1. Transformation adiabatique quelconque

$$\Delta U = W$$

V.2. Transformation adiabatique quasistatique d'un gaz parfait : lois de Laplace

Voir l'annexe : différentielle logarithmique en fin de chapitre

- ▷ On suppose le **gaz parfait**
- ▷ On suppose la transformation **adiabatique quasistatique** (la température et la pression sont définies tout au long de la transformation) ou **adiabatique mécaniquement réversible** ($P = P^{\text{ext}}$).
- ▷ On suppose γ indépendant de la température
- ▷ On suppose que seules les forces de pression travaillent

Pour une étape intermédiaire entre deux états d'équilibres infiniment proches :

$$dU = \delta W$$

La transformation étant mécaniquement réversible, on peut écrire $\delta W = -P^{\text{ext}}dV = -PdV$ (cette relation peut aussi s'écrire pour une transformation quasistatique)

$$nC_{V_m}dT = -PdV$$

$$n\frac{R}{\gamma-1}dT = -PdV$$

$$\frac{d(PV)}{\gamma-1} = -PdV$$

$$d(PV) = -(\gamma-1)PdV$$

$$PdV + VdP = -(\gamma-1)PdV$$

$$\gamma PdV + VdP = 0$$

En divisant par PV on obtient :

$$\gamma\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

On reconnaît une différentielle logarithmique :

$$d[\ln PV^\gamma] = 0$$

d'où

$$PV^\gamma = Cte$$

et les formulations équivalentes :

$$TV^{\gamma-1} = Cte \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = Cte.$$

Retenir :

Pour une transformation **adiabatique quasistatique** ou **adiabatique mécaniquement réversible** d'un **gaz parfait**, les lois de Laplace s'appliquent :

$$PV^\gamma = Cte \quad TV^{\gamma-1} = Cte \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = Cte.$$

V.3. Comparaison des pentes des isothermes et des adiabatiques quasistatiques d'un GP dans le diagramme (P, V)

Isotherme : $PV = P_0V_0$

$$P = \frac{P_0V_0}{V}$$

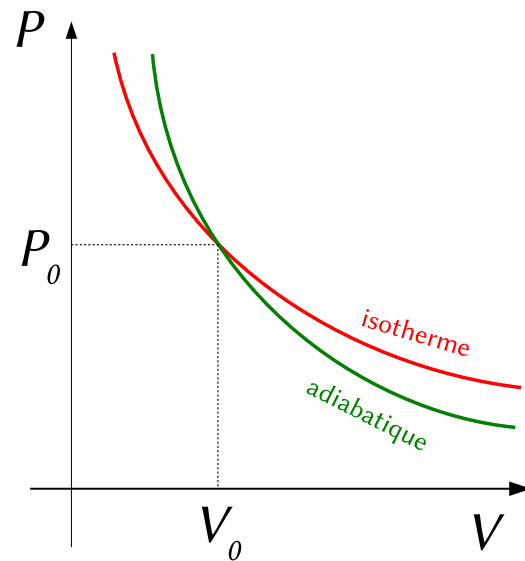
$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_i = -\frac{P_0V_0}{V^2} = -\frac{P}{V}$$

Adiabatique quasistatique : $PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$

$$P = \frac{P_0V_0^\gamma}{V^\gamma}$$

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_a = -\gamma \frac{P_0V_0^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

$$\boxed{\left(\frac{dP}{dV}\right)_a = -\gamma \left(\frac{dP}{dV}\right)_i}$$



En un point donné, la pente de l'adiabatique est supérieure (en valeur absolue) à la pente de l'isotherme.

V.4. Application

Exercice :

On considère n moles de gaz parfait décrivant le cycle $ABCA$ suivant depuis l'état initial ($P_A = P_0, T_A = T_0, V_A$) :

- ▷ $A \rightarrow B$: compression isotherme à la température T_0 de la pression $P_A = P_0$ à la pression $P_B = 2P_0$.
- ▷ $B \rightarrow C$: chauffage isobare à la pression P_B amenant le gaz de la température $T_B = T_0$ à la température $T_C = T_1$.
- ▷ $C \rightarrow A$: détente adiabatique quasistatique de la pression $P_C = 2P_0$ à la pression P_0 .
 1. Tracer le cycle dans le plan (P, V) .
 2. Exprimer V_B en fonction de V_A .
 3. Exprimer T_1 en fonction de T_0 .

[Réponses : $V_B = \frac{V_A}{2}$; $T_1 = T_0 2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$.

V.5. Travail reçu par un GP au cours d'une transformation adiabatique

On suppose $\gamma = Cte$.

$$W = \Delta U = nC_{V_m} \Delta T = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

VI. Enthalpie de changement d'état

Au cours d'un changement de phase (ex : transition liquide \rightarrow vapeur) le volume massique est discontinu ($v_\ell \neq v_v$)². D'autres grandeurs thermodynamiques subissent des discontinuités : l'énergie interne massique ($u_\ell \neq u_v$) et ... l'enthalpie massique ($h_\ell \neq h_v$). Les changements d'états s'opérant souvent de manière monobare, l'enthalpie s'avère bien adaptée pour y décrire les échanges énergétiques.

VI.1. Définition

On définit $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ l'**enthalpie massique de changement d'état** de la phase (1) à la phase (2) par

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

avec

$h_1(T)$ enthalpie massique du corps pur dans la phase (1) à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$

$h_2(T)$ enthalpie massique du corps pur dans la phase (2) à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$

$\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ ne dépend donc que de la température.

Exemple : enthalpie massique de vaporisation

$$\Delta h_{\text{vap}}(T) = h_v(T) - h_\ell(T)$$

$h_v(T)$: enthalpie massique de la vapeur saturante à T , $P_{\text{sat}}(T)$.

$h_\ell(T)$: enthalpie massique du liquide saturant à T , $P_{\text{sat}}(T)$

Compte-tenu de l'extensivité de l'enthalpie si une masse m quelconque passe de la phase (1) à (T , $P_{eq}(T)$) à la phase (2) à (T , $P_{eq}(T)$)

$$\Delta H = mh_2(T) - mh_1(T) = m\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$$

VI.2. Interprétation

Si on fait passer de manière isotherme (à $T = T_0$) et isobare $P = P_{eq}(T_0)$, 1 kilogramme de corps pur de la phase (1) à la phase (2) alors³

$$\Delta H = h_2(T) - h_1(T) = Q_P$$

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = Q_P$$

L'enthalpie de changement d'état représente l'énergie thermique qu'il faut fournir au système pour qu'il passe de manière isotherme ($T = T_0$), à la pression d'équilibre pour la température considérée $P_{eq}(T_0)$, de la phase (1) à la phase (2).

- enthalpie massique de vaporisation : $\Delta h_{\text{vap}} = h_v - h_\ell > 0$ on fournit de la chaleur pour vaporiser un liquide.
- enthalpie massique de liquéfaction : $\Delta h_{\text{liq}} = h_\ell - h_v = -\Delta h_{\text{vap}} < 0$

On a de même pour les enthalpies massique de fusion et de solidification :

$$\Delta h_{\text{fus}} = h_\ell - h_s > 0 \text{ et } \Delta h_{\text{sol}} = -\Delta h_{\text{fus}} < 0$$

ainsi que pour les enthalpies massique de sublimation et de condensation :

$$\Delta h_{\text{sub}} = h_v - h_s > 0 \text{ et } \Delta h_{\text{cond}} = -\Delta h_{\text{sub}} < 0.$$

Remarque : on utilise pour l'enthalpie de changement d'état une autre notation et une autre dénomination : on note L la "chaleur latente de changement d'état". Par exemple, la chaleur latente massique de vaporisation correspond à l'enthalpie massique de vaporisation :

$$L_{\text{vap}} = \Delta h_{\text{vap}}$$

2. cette discontinuité disparaît au point critique

3. on suppose que seules les forces de pression travaillent

Attention : le transfert thermique ne s'identifie plus à ΔH si le changement d'état ne s'opère pas de manière isotherme et isobare (à la pression d'équilibre).

→ Utilité de la transpiration pour le refroidissement de la température corporelle.

→ Pour l'eau $L_{\text{vap}} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 100°C sous 1 bar.

Pour faire passer 1 kilogramme d'eau de 20°C à 100°C , il faut fournir $4,18 \cdot 10^3 \times 80 = 334 \text{ kJ}$.

Pour la vaporiser ensuite à 100°C sous 1 bar il faut fournir $L_{\text{vap}} \simeq 2500 \text{ kJ}$ soit près de 7 fois plus d'énergie.

La très forte chaleur latente de vaporisation de l'eau explique son intérêt dans la lutte contre incendies.

→ redistribution de l'énergie : la chaleur latente utilisée pour évaporer l'eau au niveau des océans est restituée au moment de la formation de nuages ou de pluie.

→ isolation des murs (voir article Pour la science, Les chauffeuses chimiques, Déc 2008, p108) :

«La Société BASF commercialise ainsi Micronal, une cire enrobée dans des microcapsules de polymère que l'on peut incorporer dans des matériaux de construction. Quand sa température atteint 26°C , la cire fond jusqu'à se liquéfier et absorbe de la chaleur à température constante, ce qui évite que la chaleur soit transférée au bâtiment. L'été, on peut ainsi avoir trois à quatre degrés de moins par rapport à un bâtiment ordinaire. La nuit, il suffit que la température extérieure passe sous les 26°C pour que la cire recristallise et soit prête pour une nouvelle journée.»

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|--|---|
| Conservation de l'énergie | |
| Premier principe de la thermodynamique en système fermé | Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique. Expliquer en quoi le premier principe est un principe de conservation. |
| Bilans enthalpiques | |
| Enthalpie d'un système monophasé, capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait ou d'une phase condensée incompressible et indilatable. | Définir l'enthalpie d'un système. Exprimer le premier principe sous la forme d'un bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. |
| Enthalpie de changement d'état d'un corps pur | Connaître le vocabulaire des changements d'état et le diagramme (P, T) . Comparer les ordres de grandeurs des variations d'enthalpie des systèmes monophasés avec celles des changements d'état d'un corps pur. Calculer l'énergie récupérable lors d'un changement d'état d'un corps pur à pression constante. |
| Utilisation d'un modèle | |
| Modèle du gaz parfait | Utiliser, dans l'approximation où les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont constantes, la relation de Mayer et le coefficient isentropique. |
| Loi de Laplace | Utiliser les lois de Laplace pour évaluer des pressions ou des températures dans le cas de compressions ou détentes de gaz parfait dans l'hypothèse adiabatique et mécaniquement réversible. |

Annexe : différentielle logarithmique

On considère deux variables positives x et y qui vérifient la relation :

$$x^\alpha y^\beta = cte \text{ avec } \alpha \text{ et } \beta \text{ réels quelconques}$$

On peut prendre le logarithme

$$\ln(x^\alpha y^\beta) = Cte \text{ avec } Cte = \ln cte$$

$$\alpha \ln x + \beta \ln y = Cte$$

d'où, en différentiant

$$\alpha \frac{dx}{x} + \beta \frac{dy}{y} = 0$$

Ainsi :

$$x^\alpha y^\beta = cte \iff \alpha \frac{dx}{x} + \beta \frac{dy}{y} = 0$$

Entraînez-vous :

Exprimer la différentielle logarithmique pour :

- $x^3 y^4 = cte$
- $x^2 y^{-3} = cte$
- $\frac{x}{y} = cte$

Donner les relations existant entre x et y et traduites par les différentielles logarithmiques :

- $2 \frac{dx}{x} + \frac{dy}{y} = 0$
- $\frac{dx}{x} - 2 \frac{dy}{y} = 0$

Quelle relation peut-on écrire entre la pression P et le volume V pour une transformation isotherme d'un gaz parfait ? Exprimer cette relation sous forme d'une différentielle logarithmique.