T4

# Premier principe de la thermodynamique : bilans d'énergie

Partie I

## Premier principe de la thermodynamique

## 1 Rappel : énergie totale d'un système thermodynamique

Considérons un système thermodynamique (constitué de N particules), de masse totale M. L'énergie E du système par rapport à un référentiel $\mathscr{R}$ est, par définition, la somme de l'énergie cinétique $E_c$ par rapport à $\mathscr{R}$ et des énergies potentielles :

$$E = \overbrace{E_c|_{\mathscr{R}}}^{E_c^* + \frac{1}{2}M{v_G}^2 \text{ (Koenig)}} + \overbrace{E_p}^{E_{p,int}+E_{p,ext}}$$

En réordonnant les termes, il vient $$E = \overbrace{E_c^* + E_{p,int}}^{U} + \overbrace{\frac{1}{2}M{v_G}^2 + E_{p,ext}}^{E_{macro}}$$

**Le premier terme** $E_c^* + E_{p,int}$ représente l'énergie interne U de Σ c'est-à-dire l'énergie de Σ en l'absence d'interactions extérieure et de mouvement global par rapport à $\mathscr{R}$. Cette énergie rend compte des mouvements ($E_c^*$) et interactions ($E_{p,ext}$) à l'échelle *microscopique*.

**Le second terme** $\frac{1}{2}M{v_G}^2 + E_{p,ext}$ représente la partie *macroscopique* de l'énergie, celle qui a été plus particulièrement étudiée en mécanique. Nous la noterons $E_{macro}$.

On a alors $$\boxed{E = U + E_{macro}}$$

## 2 Énoncé du premier principe

① Pour tout système thermodynamique Σ, on peut définir une énergie interne U. Cette énergie interne U est une **fonction d'état**. Cela signifie qu'à l'équilibre thermodynamique, U ne dépend que des variables d'état (P, T et V pour un fluide).

② L'énergie interne U d'un système thermodynamique est une grandeur extensive [1] (= additive).

③ Pour un système Σ FERMÉ, lors d'une transformation d'un état d'équilibre I vers un état d'équilibre F, la variation [2] d'énergie de Σ est égale à la somme du travail $W_{I\to F}$ et du transfert thermique $Q_{I\to F}$ reçus algébriquement par Σ au cours de la transformation soit

$$\boxed{\Delta E = \Delta(U + E_{macro}) = W_{I\to F} + Q_{I\to F}}$$

1. Si on partitionne Σ en $\Sigma_1$ et $\Sigma_2$ tels que $\Sigma_1 \cup \Sigma_2 = \Sigma$ et $\Sigma_1 \cap \Sigma_2 = \varnothing$, alors $U(\Sigma) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$.
2. Par définition $\Delta X = X_F - X_I = X(P_F, V_F, T_F) - X(P_I, V_I, T_I)$

## 3 Interprétation et conséquences

### a) Convention

$W_{I\to F}$ et $Q_{I\to F}$ désignent respectivement le travail et le transfert thermique **reçus algébriquement** au cours de la transformation $I \to F$. Si $W_{I\to F}$ (resp. $Q_{I\to F}$) est positif, cela signifie que $\Sigma$ reçoit effectivement de l'énergie par travail (resp. par transfert thermique) ; au contraire si $W_{I\to F}$ (resp. $Q_{I\to F}$) est négatif cela signifie que $\Sigma$ cède effectivement de l'énergie par travail (resp. par transfert thermique).

On parlait autrefois de « convention égoïste » car le transfert est positif quand le système reçoit effectivement de l'énergie. On parle aussi de « convention du banquier » : quand vous recevez de l'argent sur votre compte, il est compté positivement, alors que si on vous en débite une certaine somme, elle est comptée négativement sur votre relevé de compte.

Travail et transfert thermiques *fournis* sont l'**opposé** du travail et du transfert thermique *reçus*.

### b) Deux modes de transferts équivalents

Le bilan $\Delta E = \Delta U + \Delta E_{macro} = W_{I\to F} + Q_{I\to F}$ montre que pour faire varier l'énergie E de $\Sigma$, il existe DEUX MODES DE TRANSFERT (ou d'échange) d'énergie équivalents qui sont le **travail W** et le **transfert thermique Q**.

Travail et transfert thermique sont des TRANSFERTS (ou échanges) d'énergie et non pas de l'énergie ! Le travail (respectivement le transfert thermique) est un transfert d'énergie qui a une cause à l'échelle macroscopique (respectivement microscopique).

Le transfert thermique est aussi nommé « chaleur », mais cela entraîne des confusions avec la notion de température et d'énergie. Ainsi, pour inciter aux économies d'énergie, il ne faut pas écrire « Porte fermée = chaleur conservée » mais « Porte fermée = énergie interne conservée et transfert thermique annulé ».

On trouve encore dans la « littérature » des expressions impropres comme travail échangé ou chaleur échangée à la place de travail ou de transfert thermique et qui véhiculent de fausses idées. Travail échangé semblerait désigner un échange de travail c'est-à-dire un échange d'échange d'énergie !! En fait, il faut simplement comprendre « énergie échangée (ou transférée) sous forme de travail ».

### c) Travail et transfert thermique dépendent du chemin suivi

Pour passer d'un état d'équilibre I à un état d'équilibre F, on peut envisager plusieurs transformations. On dit qu'on peut « suivre différents chemins ». Le travail et le transfert thermique dépendent du chemin suivi pour amener le système de l'état I à l'état F car ce ne sont pas des fonctions (d'état). Ainsi on devrait écrire $W_{I\to F,chemin}$ et $Q_{I\to F,chemin}$.

En revanche $\Delta U = U_F - U_I$ ne dépend que des équilibres initiaux et finaux et pas du chemin emprunté pour aller de l'un à l'autre.

Analogie : Pour aller de la F501 à la D36, vous pouvez descendre 5 étages du bâtiment F puis en monter 3 dans le bâtiment C, ou alors descendre du bâtiment F, monter 3 étages au bâtiment E, en descendre 2 dans le bâtiment S et en remonter 2 dans le bâtiment D. Dans les deux cas, la différence d'altitude $\Delta z = z_F - z_I$ est la même (elle joue le rôle de U) alors que la longueur parcourue sur chaque chemin est différente (joue le rôle de Q ou W).

Remarque importante : On ne peut pas écrire ~~$\Delta W$~~ car cela signifierait qu'il existe une fonction W telle que ~~$\Delta W = W_F - W_I$~~ ce qui est faux ! Même chose pour Q !

C'est une erreur très grave que d'écrire ~~$\Delta Q$~~ et ~~$\Delta W$~~.

## 4 Système macroscopiquement au repos sans variation notable de $E_{p,ext}$

On a défini $$E_{macro} = \frac{1}{2} M {v_G}^2 + E_{p,ext}$$

En général, les systèmes que nous envisagerons seront au repos à l'équilibre ($v_G = 0$ à l'équilibre) donc entre deux états d'équilibre I et F,

$$\Delta E_{macro} = 0 + \Delta E_{p,ext}$$

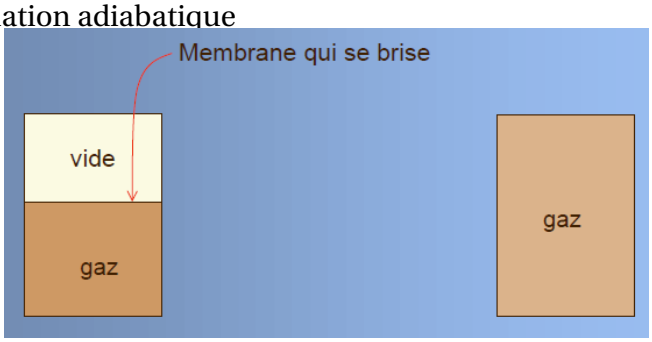
Ce dernier terme $\Delta E_{p,ext}$ sera souvent nul ou négligeable (attention, pas toujours) devant $\Delta U$ donc le point ③ de l'énoncé du premier principe deviendra

$$\boxed{\Delta U = W_{I\to F} + Q_{I\to F}}$$

## 5 Exemple : détente de Joule-Gay Lussac

On considère un gaz dans une boîte calorifugée contenant une partie vide séparée du gaz par un membrane que l'on va briser. Appliquons le premier principe sur le système qui est à l'intérieur de la boîte, c'est-à-dire le système {gaz+vide}. Comme les parois sont calorifugées, le système ne peut pas recevoir d'énergie sous forme de transfert thermique et subit donc une transformation adiabatique

$$\boxed{Q = 0}$$




De plus, comme les frontières du système ne bougent pas, les forces de pression extérieures n'exercent aucun travail et on a donc aussi

$$\boxed{W = 0}$$

L'application du premier principe donne alors

$$\Delta U_{tot} = W + Q = 0$$

Or, par extensivité de l'énergie interne, on a

$$U_{tot} = U_{gaz} + U_{vide} = U_{gaz}$$

car, le vide étant vide ($n = 0$), son énergie interne (proportionnelle à $n$) est forcément nulle[3]. On en déduit que pour une telle détente (dite de Joule-Gay Lussac), l'énergie interne du gaz reste constante

$$\boxed{\Delta U_{JGL} = 0}$$

et si on suppose de plus que le gaz est un gaz parfait, alors sa température se doit d'être constante puisque l'énergie interne d'une certaine quantité de gaz parfait ne dépend que de la température[4].

## 6 Méthode d'évaluation du transfert thermique Q

### a) Méthode

Sauf rares exceptions, on ne sait pas (en première année) calculer directement le transfert thermique Q. La démarche pour l'évaluer est la suivante :

— Si la transformation est **adiabatique**, $\boxed{Q = 0}$ par définition.

— Sinon, on évalue $\Delta U$ et W au cours de l'évolution puis on en déduit

$$\boxed{Q = \Delta U - W}$$

3. Nous ne considérons pas ici l'histoire de « l'énergie du vide » qui n'apparaîtra que pour ceux qui iront voir la physique théorique jusqu'à la chromodynamique quantique.

4. La détente de Joule-Gay Lussac permet de vérifier si un gaz vérifie la première loi de Joule, à savoir $U_m = U_m(T)$ uniquement. En effet, il suffit que lors d'une telle détente la température ne change pas pour que l'on pait ce résultat.

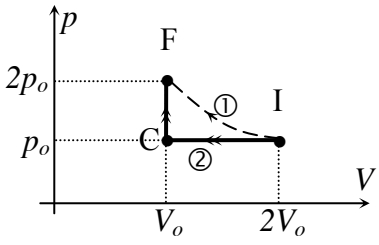
### b) Cas d'une évolution isochore

Le cas de l'évolution isochore est un peu particulier. En effet, lors d'une telle évolution le travail est nul puisque le volume ne change pas. Ainsi,

$$\boxed{\text{Pour une évolution isochore, on a } Q_V = \Delta U}$$

où l'indice V sert à nous rappeler que cette expression n'est valable que pour une transformation isochore [5]

### c) Deux chemins




On envisage l'évolution quasi-statique de $n$ moles de gaz parfait monoatomique d'un état Initial $(P_0, 2V_0, T_0)$ à un état Final $(2P_0, V_0, T_F)$ où $P_0$, $T_0$ et $V_0$ sont connus.

On peut facilement connaître la température finale puisque la loi des gaz parfaits appliquées repectivement à l'état initial et à l'état final donne les deux équations suivantes

$$P_0 \times 2V_0 = nRT_0 \qquad \text{et} \qquad 2P_0 \times V_0 = nRT_F$$

d'où l'on déduit directement que $T_F = T_0$, la température est identique au départ et à l'arrivée, sans que l'on puisse affirmer que c'est le cas tout au long de l'évolution. D'ailleurs, pour effectuer cette évolution, on envisage deux transformations différentes [6] notées ① et ② qui partent du même état initial I pour arriver au même état final F :

**Chemin ① :** isotherme $T = T_0$.

**Chemin ② :** isobare ($P = P_0$) de I à C avec V variant de $2V_0$ à $V_0$ puis isochore ($V = V_0$) de C à F avec P variant de $P_0$ à $2P_0$.

Évaluons $\Delta U$, W et finalement Q sur chacun des chemins suivis. U étant une fonction d'état, $\Delta U$ sera le même quel que soit le chemin choisi. Comme en outre $T_F = T_I$ et que le gaz est parfait (donc U ne dépend que de T), on a dans les deux cas $\Delta U = 0$.

Concernant le travail, lors de l'évolution ①, on peut le calculer facilement puisque comme l'évolution est (implicitement) supposée quasi-statique (sinon, on ne pourrait pas tracer le chemin dans le diagramme de Watt), on a

$$W_{①} = -\int_I^F P\,dV = -nRT_0 \int_I^F \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

Au cours de l'évolution ②, il faut découper le travail en deux

$$W_{②} = W_{I\to C} + W_{C\to F} = -P_0\,(V_F - V_I) + 0 = -P_0\,(V_F - V_I)$$

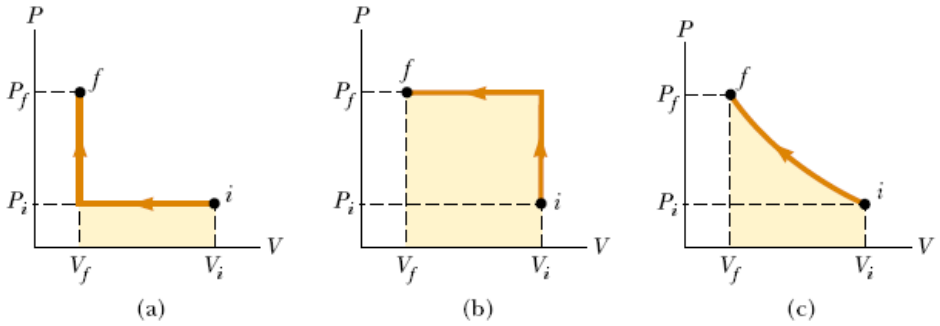
On peut rassembler tous ces résultats dans un tableau en calculant $Q = \Delta U - W$

| | $\Delta U$ | W | Q |
|---|---|---|---|
| Évolution ① | 0 | $-nRT_0 \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$ | $nRT_0 \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$ |
| Évolution ② | 0 | $-P_0\,(V_F - V_I)$ | $P_0\,(V_F - V_I)$ |

Ceci illustre, à nouveau, que travail et transfert thermique lors d'une transformation d'un état I à un état F dépendent de la nature de la transformation (ou « du chemin suivi pour aller de I à F »). Il n'en est rien pour $\Delta U$ car U est une fonction d'état : $\Delta U = U_F - U_I$ ne dépend pas du « chemin suivi » pour aller de I à F mais uniquement de l'état initial et final du système.

5. On verra la même chose plus tard pour une transformation isobare et on notera, logiquement, $Q_P$ le transfert thermique associé. On verra qu'il sera lié à la variation d'une autre fonction d'état, à savoir l'enthalpie H.

6. On dit aussi « deux chemins différents ».




Partie II

# Introduction de la fonction enthalpie H

## 1 Cas [7] d'une transformation monobare telle que $P_I = P_F = P_{ext}$

On considère un système thermodynamique Σ soumis au seul travail des forces pressantes. L'état d'équilibre Initial (respectivement Final) est caractérisé par une pression $P_I$ (respectivement $P_F$). Au cours de la transformation $P_{ext} = C^{te}$ (transformation monobare) et $P_I = P_F = P_{ext}$ (mais on ne sait rien sur la pression dans l'intervalle). Le travail s'écrit

$$W = \int_I^F -P_{ext}\,dV = -P_{ext}\,(V_F - V_I) = -\,(P_F V_F - P_I V_I) = -\Delta(PV)$$

Le premier principe permet d'écrire que

$$\Delta U = W + Q = -\Delta(PV) + Q \qquad \text{soit} \qquad \boxed{Q = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV)}$$

On introduit alors la fonction d'état $H = U + PV$ telle que

> Lors d'une transformation monobare telle que $P_I = P_F = P_{ext}$ d'un système soumis au seul travail des forces pressantes, on a $Q = \Delta H$.

## 2 Cas d'une transformation isobare

La transformation isobare est un cas particulier d'une transformation monobare (elle est en plus quasi-statique et $P = P_{ext}$). Le résultat précédent persiste donc.

> Lors d'une transformation isobare d'un système soumis au seul travail des forces pressantes, on a $Q_P = \Delta H$.

L'indice P permet de nous rappeler que cette relation n'est valable que pour une transformation isobare [8].

7. Cette transformation correspond par exemple au cas d'un système thermodynamique en équilibre mécanique initial et final et en contact avec un système extérieur tel que $P_{ext} = C^{te}$, typiquement l'atmosphère.

8. Tout comme on a noté $Q_V$ le transfert thermique reçu lors d'une évolution isochore. On voit apparaître ici une tendance : l'enthalpie est « sympa » pour les évolutions isobares (donc très appréciée notamment des chimistes) alors que l'énergie interne est plus sympathique lors des évolutions isochores (moins courantes dans la vie de tous les jours).

# 3 La fonction enthalpie H

### a) Définition

Soit un système thermodynamique Σ. On définit

$$\boxed{H = U + PV}$$

que l'on nomme enthalpie de Σ (U, P et V désignent respectivement l'énergie interne, la pression et le volume de Σ). L'unité SI de l'enthalpie est le joule (J), elle est homogène à une énergie [9]. Comme U est une fonction d'état (*ie* U ne dépend que des variables d'état à savoir P, T et V pour un fluide), H = U + PV ne dépend elle aussi que des variables d'état donc

$$\boxed{\text{H est une fonction d'état.}}$$

Comme U est une fonction extensive (d'après le premier principe) et que le produit PV l'est aussi (produit d'une variable intensive par une variable extensive), alors

$$\boxed{\text{H est une fonction extensive (= additive).}}$$

NB : comme pour l'énergie interne, on définit l'enthalpie molaire $H_m$ et l'enthalpie massique $h$ telles que, si Σ contient $n$ moles de quantité de matière et une masse $m$,

$$\boxed{H = n H_m = m h}$$

### b) Cas des gaz parfaits

Pour un gaz parfait, on a PV = $n$RT, soit

$$\boxed{H_{GP} = U_{GP} + nRT \qquad \text{ou encore} \qquad H_{m,GP} = U_{m,GP} + RT}$$

En particulier, comme $U_{m,GP} = U_{m,GP}(T)$, on a nécessairement

$$\boxed{H_{m,GP} = H_{m,GP}(T)}$$

Pour un gaz parfait monoatomique, on a $U_{GPM} = \frac{3}{2} nRT$ de sorte que

$$\boxed{H_{GPM} = \frac{5}{2} nRT \qquad \text{et} \qquad H_{m,GPM} = \frac{5}{2} RT}$$

Pour les autres, nous aurons plus à dire quand nous parlerons de capacité thermique à pression constante.

### c) Cas des phases condensées

Pour une phase condensée, on a déjà vu que l'énergie interne pouvait être considérée comme seule fonction de la température. Le terme PV que l'on rajoute ne dépend que de la pression (puisque par hypothèse $V = C^{te}$ pour une phase condensée incompressible et indilatable). Dans les conditions « habituelles », les variations du terme PV sont négligeables [10] devant celles de l'énergie interne. De ce fait,

$$\boxed{H_{m,\text{phase condensée}} = H_{m,\text{phase condensée}}(T)}$$

9. On peut revérifier au passage que PV aussi.

10. Pour un gaz parfait, les deux termes sont du même ordre de grandeur, mais une phase condensée est en général 1000 fois plus condensée que le gaz associé, donc même si on perd un facteur 10 voire même 100 pour U, il y a encore victoire du terme en énergie interne.

## 4 Capacité thermique à pression constante

### a) Définition

Soit un système thermodynamique Σ admettant P, T et V comme variables d'état. On appelle capacité thermique à *pression* constante de Σ la quantité

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

De même que pour les capacité thermiques à *volume* constant, on définit les capacités molaire ($C_{P,m}$) et massique ($c_P$) de sorte que

$$\boxed{C_P = n\,C_{P,m} = m\,c_P}$$

$C_P$ se mesure en $J.K^{-1}$, $C_{P,m}$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et $c_P$ en $J.K^{-1}.kg^{-1}$.

### b) Cas des gaz parfaits

Pour un gaz parfait monoatomique, on a vu que $H = \frac{5}{2}nRT$, de sorte que

$$\boxed{C_{P,GPM} = \left(\frac{\partial H_{GPM}}{\partial T}\right)_P = \frac{dH_{GPM}}{dT} = \frac{5}{2}nR \qquad \text{soit} \qquad C_{P,m,GPM} = \frac{5}{2}R}$$

Pour un gaz parfait diatomique, dans les conditions habituelle de températures, on a $U = \frac{5}{2}nRT$, soit $H = U + PV = \frac{5}{2}nRT + nRT = \frac{7}{2}nRT$, ce qui permet d'écrire

$$\boxed{C_{P,GPD} = \left(\frac{\partial H_{GPD}}{\partial T}\right)_P = \frac{dH_{GPD}}{dT} = \frac{7}{2}nR \qquad \text{soit} \qquad C_{P,m,GPD} = \frac{7}{2}R}$$

On voit apparaître comme une petite tendance...

Pour les « autres » gaz parfait, on peut dire que, puisque H ne dépend que de la température [11] (on dit qu'ils suivent la deuxième loi de Joule), on peut dire que

$$\boxed{C_{P,GP} = \left(\frac{\partial H_{GP}}{\partial T}\right)_P = \frac{dH_{GP}}{dT} = C_P(T)}$$

### c) Coefficient de Laplace γ

On définit le coefficient γ par le rapport des capacité thermiques à pression et volume constants

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{c_P}{c_V}}$$

### d) Lien entre $C_P$ et $C_V$ pour un gaz parfait

Pour un gaz parfait, connaître la quantité de matière $n$ et le coefficient de Laplace γ suffit à connaître entièrement $C_P$ et $C_V$. En effet, on a déjà vu précédemment que $H_{GP} = U_{GP} + nRT$ (par loi des gaz parfaits), de sorte que $C_P = C_V + nR$. On a donc le système d'équations

$$C_P = C_V + nR \qquad \text{et} \qquad C_P = \gamma C_V$$

11. Et de la taille du système, mais comme on travaille sur un système fermé en général contrairement à la chimie, ça n'intervient pas.

d'où l'on tire facilement [13]

$$\boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \qquad \text{et} \qquad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$$

#### e) Phases condensées

Pour les phases condensée, on a dit que l'énergie interne ne dépendait presque que de la température. En outre, pour les variations du terme PV avec la température sont négligeables comparées à celles de l'énergie interne, de sorte que

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial PV}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx C_V$$

Ainsi, pour une phase condensée $\boxed{C_P \approx C_V}$

Il est donc inutile de différencier les notions de capactités thermique à pression ou volume constant et on parle donc simplement de capacité thermique, notée C. Pour l'eau liquide, cette capacité thermique (dans sa version massique) est à retenir et vaut

$$\boxed{c_{\text{eau,liq}} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}$$

(Attention à l'unité, il s'agit de kJ et non de J !)

On verra en TP plusieurs protocoles s'appuyant sur un dispositif appelé « calorimètre » qui permettront de déterminer des capacités thermiques ou des enthalpies de fusion ou de vaporisation. Il faudra être particulièrement attentif duant ces TP car, les mesures thermodynamiques prenant du temps, vous n'aurez pas le temps de tous les mettre en œuvre.

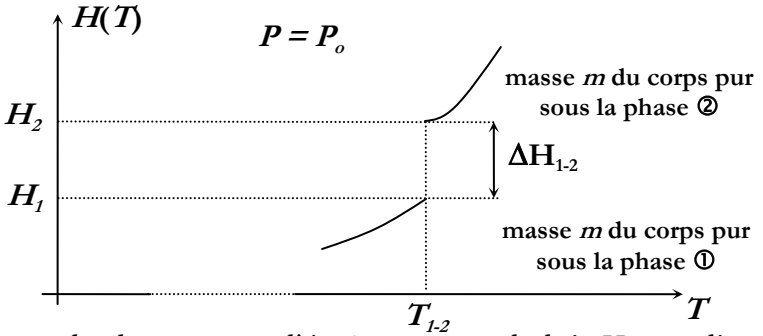
Partie III

# Variation d'enthalpie au cours d'un changement d'état

## 1 Enthalpie massique de changement d'état (dite « chaleur latente »)

#### a) Constatations « expérimentales »

Considérons un corps pur, dont la température de changement d'état de la phase ① à la phase ② sous la pression $P_0$ est $T_{1-2}$. Si on trace l'enthalpie de ce corps en fonction de T, on obtient une courbe qui a l'allure ci-contre.




Le corps pur entièrement sous la phase ① à la température $T_{1-2}$ (c'est-à-dire la température de changement d'état) a pour enthalpie $H_1$, tandis qu'il a pour enthalpie $H_2$ entièrement sous la phase ② à la même température $T_{1-2}$ : l'enthalpie présente une discontinuité $\Delta_{1-2}H = H_2 - H_1$ pour passer entièrement de la phase ① à la phase ②.

#### b) Définition

L'enthalpie massique de changement d'état de la phase ① vers la phase ② à la température T notée $h_{1\to2}(T)$ ou $L_{1\to2}(T)$ est la différence des enthalpies massiques du corps pur dans la phase ② et dans la phase ① à la même température T et sous la pression $P = P_{sat}(T)$. Ainsi,

$$\boxed{h_{1\to2}(T) = h_2(T) - h_1(T)}$$

Remarque : l'enthalpie massique de changement d'état de la phase ① vers la phase ② se nomme aussi chaleur massique latente de changement d'état de la phase ① vers la phase ②.

13. Entrainez vous à faire le calcul en deux lignes au brouillon !

#### c) Propriété immédiate

En échangeant les rôles des deux phases, il vient directement que l'enthalpie de changement d'état dans un sens est l'opposé de l'enthalpie de changement d'état dans l'autre sens, soit

$$\boxed{h_{2\to1}(\mathrm{T}) = h_1(\mathrm{T}) - h_2(\mathrm{T}) = -h_{1\to2}(\mathrm{T})}$$

#### d) Vocabulaire

On nomme **enthalpie massique de fusion** (et on note $h_{\text{fusion}}$, $h_{\text{fus}}$ ou $h_{\text{f}}$) l'enthalpie de changement d'état de la phase solide vers la phase liquide.

On nomme **enthalpie massique de vaporisation** (et on note $h_{\text{vaporisation}}$, $h_{\text{vap}}$ ou $h_{\text{v}}$) l'enthalpie de changement d'état de la phase liquide vers la phase gaz.

On nomme **enthalpie massique de sublimation** (et on note $h_{\text{sublimation}}$ ou $h_{\text{subl}}$) l'enthalpie de changement d'état de la phase solide vers la phase gaz.

#### e) Exemples

Une masse $m$ d'eau liquide (notre système Σ), sous la pression atmosphérique, est à l'équilibre à la température $\mathrm{T_{vap}}$ = 373 K. Elle se vaporise entièrement à cette température (nouvel état d'équilibre). La variation d'enthalpie du système Σ est

$$\boxed{\Delta\mathrm{H} = m\,h_{\text{vapeur}} - m\,h_{\text{liquide}} = m\left(h_{\text{vapeur}} - h_{\text{liquide}}\right) = m \times h_{\text{vaporisation}}}$$

Une masse $m$ d'eau liquide (notre système Σ), sous la pression atmosphérique, est à l'équilibre à la température $\mathrm{T_{vap}}$ = 373 K. Une partie (masse $m'$) se vaporise : dans l'état final, Σ est un système diphasé (masse $m'$ de vapeur et $m - m'$ d'eau liquide) à la température $\mathrm{T_{vap}}$ = 373 K et sous la pression atmosphérique. La variation d'enthalpie de Σ est

$$\boxed{\Delta\mathrm{H} = \left(m'\,h_{\text{vapeur}} + (m-m')\,h_{\text{liquide}}\right) - m\,h_{\text{liquide}} = m'\left(h_{\text{vapeur}} - h_{\text{liquide}}\right) = m'\,h_{\text{vaporisation}}}$$

## 2 Lien éventuel avec le transfert thermique

Σ désigne un corps pur monophasé (phase ①) ou diphasé (équilibre phase ① - phase ②) sous la pression P (état initial). Une partie de la phase ① (masse $m$) change d'état pour passer dans la phase ② sous la pression P (état final). L'évolution est isobare. Nous cherchons à relier Q, transfert thermique reçu par au cours de la transformation, et $h_{1\to2}(\mathrm{T})$. La température T du système est connue (c'est la température du changement d'état sous la pression P puisque $\mathrm{P} = \mathrm{P_{sat}}(\mathrm{T})$ lors du changement d'état). Par définition de l'enthalpie massique de changement d'état, $\Delta\mathrm{H} = m\,h_{1\to2}(\mathrm{T})$. Notez que pour ce résultat, la nature de l'évolution n'intervient pas puisque H est une fonction d'état. La transformation étant isobare, on a démontré en page 5 que $\mathrm{Q_P} = \Delta\mathrm{H}$. Par conséquent,

Dans le cas particulier d'une **isobare** $\boxed{h_{1\to2}(\mathrm{T}) = \dfrac{\mathrm{Q_P}}{m} = q_{\mathrm{P}}}$

L'enthalpie massique de changement d'état de la phase 1 vers la phase 2 ($h_{1\to2}(\mathrm{T})$) est égale au transfert thermique par unité de masse $q_{\mathrm{P}}$ nécessaire pour faire passer le corps pur de la phase ① vers la phase ② **dans le cas particulier d'une transformation isobare**. Ceci explique le vocabulaire historique encore très usité de *chaleur latente massique de changement d'état.*

**Attention !**

La relation $h_{1\to2}(T) = q_P$ n'est valable que si le changement d'état se fait de manière isobare (ou monobare telle que $P_I = P_F = P_{ext} = P$). Au contraire, si on injecte une goutte d'eau liquide de masse $m$ dans une enceinte vide indéformable [a], alors la transformation a lieu à volume constant. Par définition de $h_{liq\to vap}$,

$$\Delta H_{(\Sigma)} = \Delta H_{(eau)} + \Delta H_{(vide)} + \Delta H_{(parois)} = m\,h_{liq\to vap} + 0 + 0$$

mais dans ce cas, comme la transformation est isochore, on a $Q = Q_V = \Delta U_\Sigma$ et donc

$$\boxed{Q_V \neq m\,h_{liq\to vap}}$$

*a.* Dans ce cas $\Sigma$ = {eau + vide + enceinte de capacité thermique supposée nulle}.

## 3 Conséquence sur le signe des enthalpies massiques de changement d'état

À pression constante, il est évident que le corps pur doit effectivement recevoir un transfert thermique pour passer d'une phase ① ordonnée à une phase ② plus désordonnée. Il s'ensuit que **l'enthalpie massique de fusion, l'enthalpie massique de vaporisation et l'enthalpie massique de sublimation sont positives**. Les autres enthalpies massiques sont négatives.

## 4 Ordres de grandeurs pour l'eau

### a) Enthalpie de fusion

Pour l'eau, sous P = 1,0 bar, $\boxed{h_{fusion}(T_{fusion} = 273K) = 334\ kJ.kg^{-1}}$

Ainsi pour transformer $m = 1,0$ kg de glace à 0°C en eau liquide à 0°C de manière isobare, la glace doit recevoir effectivement le transfert thermique $Q_P = m\,h_{fusion} = 334$ kJ.

À titre de comparaison, pour faire passer la glace de 173 K à 273 K (c'est-à-dire de −100°C à 0°C) de manière isobare, elle doit recevoir le transfert thermique $Q_P = \Delta H = m\,c_{glace}\,\Delta T = 210$ kJ (la capacité thermique de la glace est $c_{glace} = 2,1\ kJ.K^{-1}.kg^{-1}$) ! D'un point de vue plus pratique, c'est l'ordre de grandeur de $h_{fusion}(273K)$ qui explique que l'on mette un glaçon pour refroidir son diabolo fraise [14] : l'énergie (transférée par chaleur) que doit céder la solution pour faire faire fondre le glaçon explique le grand et rapide refroidissement de ladite solution (bien plus que l'énergie nécessaire pour réchauffer la glace fondue à la température finale d'équilibre).

### b) Enthalpie de vaporisation

Pour l'eau, sous P = 1,0 bar, $\boxed{h_{vap}(T_{vap} = 373K) = 2260\ kJ.kg^{-1}}$

(j'ai bien dit kJ !) c'est-à-dire qu'il faut fournir 2260 kJ à 1 kg d'eau liquide à 100°C pour la faire passer entièrement sous forme de vapeur à 100°C (de manière isobare). Par comparaison, songez que la variation de l'énergie potentielle de pesanteur d'une randonneuse de 50 kg effectuant une balade avec un dénivellé positif de 5 km n'est que de

$$\Delta E_p = mg\,\Delta z = 50 \times 10 \times 5.10^3 = 2500\ kJ$$

Il y en a de l'énergie stockée dans votre tisane du soir...

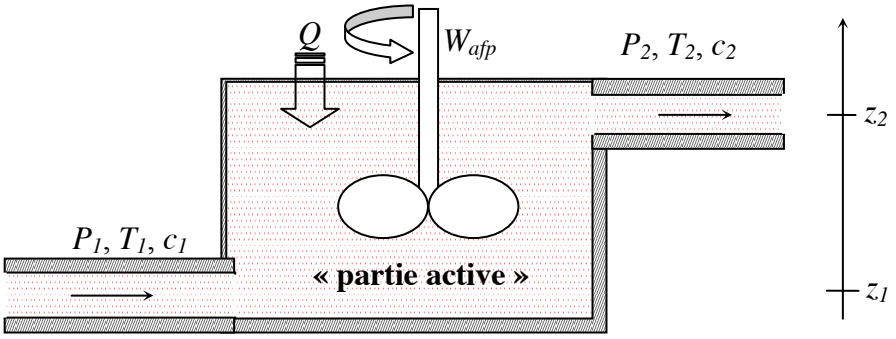
14. Par exemple...

Partie IV

# Premier principe en écoulement stationnaire

La plupart des machines thermiques utilisent un fluide en écoulement auquel elles font subir diverses transformations. C'est le cas d'un réfrigérateur dans lequel s'écoule du fréon par exemple, d'une turbine, etc...

## 1 Hypothèses




On se place donc dans une « partie active » où se trouvent des sources d'échange d'énergie (thermique ou mécanique). Les hypothèses sont les suivantes :

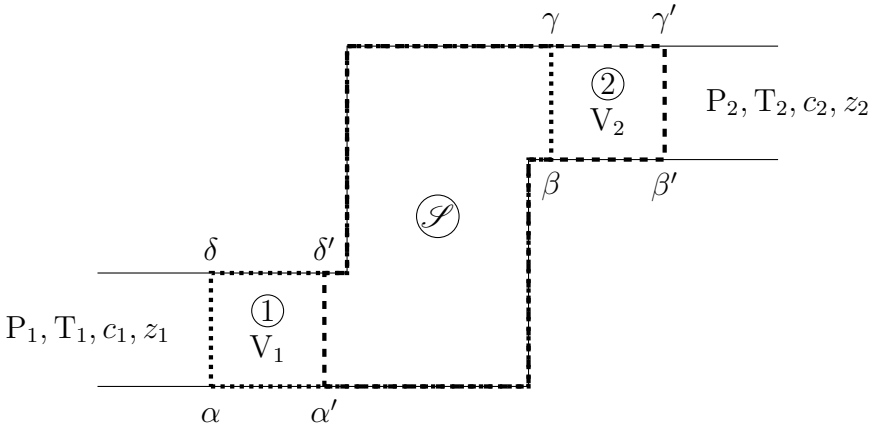
**Stationnarité** Un régime stationnaire (c'est-à-dire permanent ou indépendant du temps) est supposé atteint. Le fluide s'écoule à tout instant et en tout point au même rythme que précédemment.

**Système fermé** Comme le premier principe de la thermodynamique ne s'applique qu'à un système fermé, on isole par la pensée un système $\Sigma$ constitué d'un volume de fluide se déplaçant entre les instants $t$ et $t+\mathrm{d}t$.

**En amont** de la partie active, le fluide est décrit par une pression $\mathrm{P}_1$, une température $\mathrm{T}_1$, une vitesse $c_1$ et une altitude $z_1$.

**En aval** de la partie active, le fluide est décrit par une pression $\mathrm{P}_2$, une température $\mathrm{T}_2$, une vitesse $c_2$ et une altitude $z_2$.

Voici une version plus « schématisée » que la figure précédente



## 2 Bilan énergétique

Soit le système **ouvert** $\mathscr{S}$ délimité par le contour $\alpha'\beta\gamma\delta'$ où pendant $\mathrm{d}t$ rentre une masse $\mathrm{d}m_1$ depuis le point ŋ et sort une masse $\mathrm{d}m_2$ du point ŋ. Considérons le système **fermé** $\Sigma$ défini dans le schéma précédent par le contour $\alpha\beta\gamma\delta$ à l'instant $t$ et par $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ à l'instant $t+\mathrm{d}t$.

L'écoulement étant stationnaire, le petit élément de masse $\mathrm{d}m_1$ de gaz entrant durant l'intervalle $\mathrm{d}t$ doit être égal à celui $\mathrm{d}m_2$ qui en sort. On note alors $\mathrm{d}m_1 = \mathrm{d}m_2 = \mathrm{d}m$. On applique le premier principe (dans sa version la plus générale) au système fermé $\Sigma$

$$\Delta \mathrm{U}_{(\Sigma)} + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{c,macro},(\Sigma)} + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{p},(\Sigma)} = \mathrm{Q} + \mathrm{W}_{\mathrm{tot}} = \mathrm{Q} + \mathrm{W}_{\mathrm{u}} + \mathrm{W}_{\mathrm{p}}$$

où $\mathrm{W}_{\mathrm{p}}$ est le travail des forces de pression en amont et en aval et $\mathrm{W}_{\mathrm{u}}$ le travail utile fourni au niveau de l'étage $\mathscr{S}$ considéré. $\mathrm{W}_{\mathrm{p}}$ s'écrit, puisque les pressions *à l'extérieur* de l'étage considéré sont constantes et que le volume $\mathrm{V}_{\mathscr{S}}$ est constant,

$$\mathrm{W}_{\mathrm{p}} = \mathrm{W}_{①} + \mathrm{W}_{\mathscr{S}} + \mathrm{W}_{②} = \int_{\mathrm{V}_1}^{0} (-\mathrm{P}_1\,\mathrm{d}\mathrm{V}_1) + 0 + \int_{0}^{\mathrm{V}_2} (-\mathrm{P}_2\,\mathrm{d}\mathrm{V}_2) = \mathrm{P}_1\mathrm{V}_1 - \mathrm{P}_2\mathrm{V}_2$$

Ainsi, $$(\mathrm{U}_{②} + \mathrm{U}_{\mathscr{S}}(t+\mathrm{d}t)) - (\mathrm{U}_{①} + \mathrm{U}_{\mathscr{S}}(t)) + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{c,macro}} + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{p}} = \mathrm{Q} + \mathrm{W}_{\mathrm{u}} + \mathrm{P}_1\mathrm{V}_1 - \mathrm{P}_2\mathrm{V}_2$$

Le système ouvert $\mathscr{S}$ étant en régime stationnaire, son énergie interne $\mathrm{U}_{\mathscr{S}}$ tout comme son enthalpie $\mathrm{H}_{\mathscr{S}}$, sont énergie cinétique $\mathrm{E}_{\mathrm{c},\mathscr{S}}$ et son énergie potentielle $\mathrm{E}_{\mathrm{p},\mathscr{S}}$ restent constantes au cours du temps et on peut au besoin les ajouter ou les enlever des termes de variation. Ainsi,

$$\overbrace{(\mathrm{U}_2 + \mathrm{P}_2\mathrm{V}_2)}^{\mathrm{H}_2} - \overbrace{(\mathrm{U}_1 + \mathrm{P}_1\mathrm{V}_1)}^{\mathrm{H}_1} + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{c,macro}} + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{p}} = \mathrm{Q} + \mathrm{W}_{\mathrm{u}}$$

$$\mathrm{d}m\left(h_2 - h_1 + e_{\mathrm{c},2} - e_{\mathrm{c},1} + e_{\mathrm{p},2} - e_{\mathrm{p},1}\right) = \mathrm{d}m\,(q + w_{\mathrm{u}})$$

d'où $$\boxed{h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left({c_2}^2 - {c_1}^2\right) + g\,(z_2 - z_1) = q + w_{\mathrm{u}}}$$ en simplifiant par $\mathrm{d}m$

puisqu'on a bien pendant un intervalle $\mathrm{d}t$ une masse $\mathrm{d}m$ qui transite dans l'étage et donc un transfert thermique $\mathrm{Q} = \mathrm{d}m\,q$ et un travail utile fourni (autre que les forces de pression à l'entrée et à la sortie) $\mathrm{W}_{\mathrm{u}} = \mathrm{d}m\,w_{\mathrm{u}}$.

Dans le cadre plus restreint mais tout de même extrêmement courant où l'on peut négliger les variations d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle entre l'entrée et la sortie d'un étage, on a alors

$$\boxed{h_2 - h_1 = q + w_{\mathrm{u}}}$$