Thermo 2

Premier principe de la thermodynamique

1 Énergie interne

1.1 Définition de l'énergie interne

On considère un système thermodynamique macroscopiquement au repos ; il n'y a aucun mouvement d'ensemble : $E_c = 0$. À l'échelle microscopique, les particules sont animées d'un mouvement désordonné et permanent : c'est l'agitation thermique. L'énergie cinétique totale est la somme des énergies cinétique individuelles :

$$e_c = \sum_{i=1}^{N} e_{c,i} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

De façon générale, il existe aussi des interactions. On admet que celles-ci sont conservatives : on peut y associer une énergie potentielle.

Définition. L'énergie interne U d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles au niveau microscopique. L'énergie interne est une **fonction d'état** extensive (approximativement).

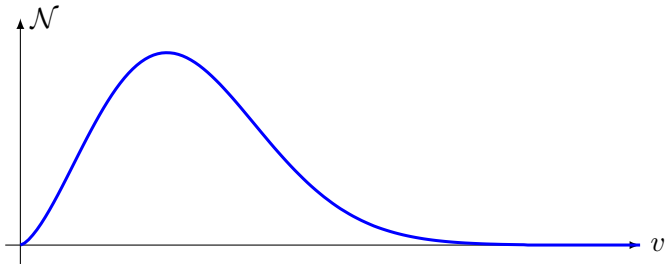
Cette définition n'est pas d'un grand intérêt pratique puisqu'on ne connait pas l'expression de ces énergies.

Les **paramètres** d'état sont les grandeurs P, V, T et n. Les **fonctions** d'état (comme l'énergie interne) peuvent être calculées à partir des paramètres d'état.

Exprimer l'énergie interne en fonction de ces paramètres d'état est beaucoup plus intéressant.

1.2 Description microscopique d'un gaz

Dans un gaz, la distribution des vitesses a l'allure suivante :



La fonction tracée ci-dessus s'interprète ainsi : le nombre de particules ayant la vitesse v à $\mathrm{d}v$ près (c'est-à-dire dans l'intervalle $[v; v + \mathrm{d}v]$) est $\mathcal{N}(v)\mathrm{d}v$. La courbe de distribution des vitesses est :

- **indépendante du temps** : la vitesse d'une molécule varie, mais pas les propriétés moyennes ;
- **homogène** : identique en tout point du gaz ;
- **isotrope** : aucune direction n'est privilégiée.

Définition. La **vitesse quadratique moyenne** est la grandeur :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$$

Elle permet de caractériser l'énergie cinétique moyenne d'une molécule.

La **température cinétique** est une définition de la température en lien avec l'énergie cinétique de translation des molécules. On a :

$$\frac{3}{2}k_BT = \frac{1}{2}mu^2$$

pour des particules de masse m. k_B désigne la température de Boltzmann : $k_B = R/\mathcal{N}_A = 1{,}3806 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$.

Plus généralement, l'énergie moyenne associée chaque degré de liberté de mouvement de la molécule est $k_BT/2$ (et ceci de manière indépendante de la masse). Dans les cas de la translation, le nombre de degrés de liberté est 3 : translation suivant x, énergie cinétique associée $\frac{1}{2}mv_x^2$, et de même en y et en z.

1.3 Énergie interne du gaz parfait

▷ Pour un gaz monoatomique : il n'y a que les trois degrés de liberté de translation : x, y et z. L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc :

$$\langle e_{c,i}\rangle = 3 \times \frac{1}{2}k_BT \qquad \text{donc} \qquad e_c = \sum_{i=1}^{N} e_{c,i} = \frac{3}{2}k_BT \times N$$

▷ gaz diatomique (rigide) : il a trois degrés de liberté de translation : x, y et z et deux degrés de liberté de rotation (associés à une énergie cinétique en $\frac{1}{2}J_x\dot{\theta_x}^2$) :

Ainsi, l'énergie cinétique moyenne d'une molécule de gaz parfait diatomique est :

$$\langle e_{c,i}\rangle = (3+2) \times \frac{1}{2}k_BT \qquad \text{donc} \qquad e_c = \sum_{i=1}^{N} e_{c,i} = \frac{5}{2}k_BT \times N$$

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions donc $e_{p,i} = 0$. L'énergie interne d'un gaz monoatomique est donc :

$$U = e_c = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}n\underbrace{\mathcal{N}_Ak_B}_{=R}T$$

Bilan.

— L'énergie interne d'un gaz monoatomique est $U = \frac{3}{2}nRT$;

— l'énergie interne d'un gaz diatomique est $U = \frac{5}{2}nRT$.

1.4 Capacité thermique à volume constant

Définition. La capacité thermique à volume constant est :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

C'est la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, toutes les autres paramètres d'état restant constantes.

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est :

$$U = \frac{3}{2}nRT \qquad \text{donc} \qquad C_V = \frac{3}{2}nR$$

La capacité thermique est une variable extensive, on peut donc définir la capacité thermique molaire.

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

— La capacité thermique d'un gaz monoatomique est $C_V = \frac{3}{2}nR$;

— la capacité thermique d'un gaz diatomique est $C_V = \frac{5}{2}nR$.

Application

Énergie interne et capacité thermique de l'air. L'air est compopsé à 78 % de diazote et 21 % de dioxygène (et environ 1 % d'argon). C_V est une variable extensive donc on peut donc écrire :

$$C_V = 0{,}78n \times \frac{5}{2}R + 0{,}21n \times \frac{5}{2}R + 0{,}01n \times \frac{3}{2}R$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2} \times 0{,}78 \times R + \frac{5}{2} \times 0{,}21 \times R + \frac{3}{2} \times 0{,}01 \times R$$

$$\boxed{C_{V,m} = 20{,}7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

On peut presque considérer l'air comme un gaz parfait diatomique.

1.5 Capacité thermique d'une phase condensée

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de sa température :

$$U = CT$$

C est la capacité thermique. Les capacités thermiques massiques c sont des constantes tabulées.

Exemples :

- eau : $c = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ **cet ordre de grandeur est à connaître.**
- bois : $c \sim 1000 - 2000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- fer : $c = 444 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- aluminium : $c = 897 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- cuivre : $c = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Remarque. Pour les métaux, les capacités thermiques molaires correspondantes sont :

- fer : $C_{V,m} = 24{,}9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- aluminium : $C_{V,m} = 24{,}2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- cuivre : $C_{V,m} = 24{,}5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

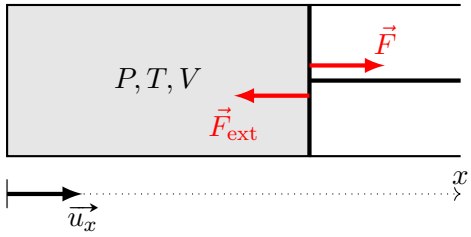
Les capacités thermiques molaires des métaux valent toutes environ $3R$.

2 Le travail des forces de pression

La force exercée par un fluide sous pression peut être utilisée pour propulser le piston d'un cylindre, et indirectement le rotor d'un moteur. Inversement, un compresseur peut fournir un travail à un fluide, ce qui est utilisé dans le fonctionnement d'un réfrigérateur.

2.1 Expression générale du travail des forces de pression

Considérons le système composé du volume V ci-dessous délimité par un piston mobile.



On note :

- $\vec{F} = PS\vec{u_x}$ la force exercée par le gaz sur le piston
- $\overrightarrow{F_{\text{ext}}} = -P_{\text{ext}}S\vec{u_x}$ les forces extérieures agissant sur le piston. Attention, P_{ext} ne désigne pas forcément la pression du gaz à droite du piston ! C'est simplement le rapport de la force exercée sur le piston par la surface.

Le travail élémentaire des forces de pression extérieures est :

$$\begin{aligned}\delta W &= \overrightarrow{F_{\text{ext}}} \cdot \mathrm{d}\overrightarrow{\mathrm{OM}} = -P_{\text{ext}}S \times \mathrm{d}x \\ &= -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V\end{aligned}$$

Où $\mathrm{d}V = S \times \mathrm{d}x$ est la variation élémentaire du volume correspondant au déplacement $\mathrm{d}x$. On retiendra donc :

Le travail fourni par l'extérieur par l'application d'une pression externe P_{ext} entre un état initial de volume V_i et un état final de volume V_f est :

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$$

Remarque. Lors d'une détente V croît, soit $\mathrm{d}V > 0$: le travail fourni par l'extérieur sur le système est négatif, autrement dit le système fournit un travail mécanique à l'extérieur : on dit qu'il est **moteur**. Inversement dans le cas d'une compression, le travail reçu est positif, le système est dit **récepteur**.

2.2 Quelques cas particuliers

Transformation isochore. Le volume est constant donc $\mathrm{d}V = 0$.

$$\boxed{W = 0}$$

Transformation monobare. La pression extérieure est constante donc on peut la sortir de l'intégrale :

$$W = -P_{\text{ext}}\int_{V_i}^{V_f}\mathrm{d}V \qquad \text{donc} \qquad \boxed{W = P_{\text{ext}}\left(V_i - V_f\right)}$$

2.3 La transformation quasi-statique

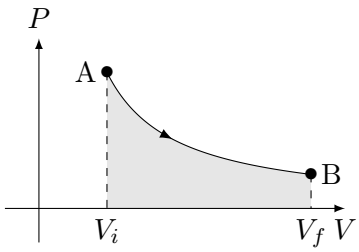
Définition. Une **transformation quasi-statique** est une transformation où l'équilibre mécanique est réalisé en chaque instant : $P_{\text{ext}} = P$.

Dans le cas d'une transformation quasi-statique, le travail des forces de pression est :

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\mathrm{d}V$$

Définition. Le **diagramme de Watt** est la représentation de la pression P en fonction du volume V au cours de la transformation.

Le travail peut facilement être visualisé dans un diagramme de Watt :



$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\mathrm{d}V$$

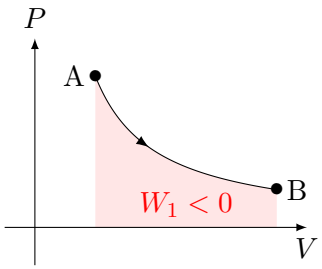
$|W|$ est l'aire sous la courbe $P(V)$.

Bilan.

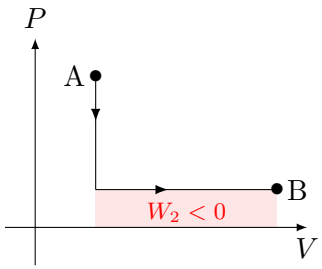
— La valeur absolue du travail est l'aire sous la courbe dans le diagramme (P, V).

— Le travail ne dépend pas que de l'état initial et de l'état final, mais aussi du « chemin » suivi pour aller de l'un à l'autre.

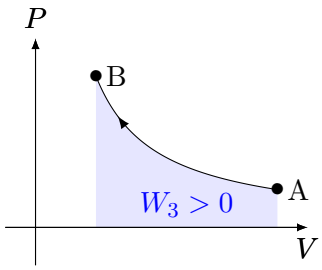
Exemple



Détente $W_1 < 0$



Détente $W_2 \neq W_1$



Compression $W_3 > 0$

Exemple de la transformation quasistatique isotherme d'un gaz parfait. Si la température du système est maintenue constante :

$$T = T_0$$

Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT_0 \qquad \text{donc} \qquad P = \frac{nRT_0}{V}$$

Le travail est donc :

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V=V_i}^{V_f} \frac{nRT_0}{V}\mathrm{d}V \\ &= -nRT_0 \left[\ln(V)\right]_{V=V_i}^{V_f} \\ &= -nRT_0 \left(\ln(V_f) - \ln(V_i)\right) \\ &= nRT_0 \left(\ln(V_i) - \ln(V_f)\right) \end{aligned}$$

Soit :

$$\boxed{W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)}$$

Il faut savoir refaire ce raisonnement en exercice en écrivant les hypothèses aux bons moments.

Application

Cycle de Lenoir. Le cycle que suit le gaz (diatomique) est le suivant :

— On part d'une mole de gaz parfait à $P_A = 2 \times 10^5$ Pa et $V_A = 14$ L (état initial) ;

— on fait subir à ce gaz une chauffage isochore, qui double sa pression $P_B = 4 \times 10^5$ Pa ;

— puis une détente isotherme, qui double son volume $V_C = 28$ L ;

— enfin un refroidissement isobare, qui le ramène à l'état initial.

❶ Calculer la pression, le volume et la température pour chacune des étapes A, B et C.

Pour l'état A, nous connaissons $\boxed{P_A = 2 \times 10^5 \text{ Pa}}$, $\boxed{V_A = 1{,}4 \times 10^{-2} \text{ m}^3}$ et $n = 1$ mol. Ainsi :

$$\boxed{T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = 337 \text{ K}}$$

Pour l'état B, la transformation est isochore : $\boxed{V_B = 1{,}4 \times 10^{-2} \text{ m}^3}$, puis $\boxed{P_B = 4 \times 10^5 \text{ Pa}}$. Ainsi :

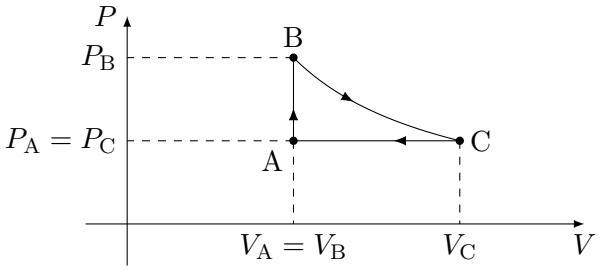
$$\boxed{T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = 674 \text{ K}}$$

Pour l'état C, la transformation est isotherme : $\boxed{T_C = 674 \text{ K}}$, puis $\boxed{V_C = 2{,}8 \times 10^{-2} \text{ m}^3}$. Ainsi :

$$\boxed{P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

On retrouve logiquement P_A.

❷ Tracer ce cycle dans le diagramme de Watt.



❸ Calculer les travaux associés aux transformations AB, BC et CA, puis sur le cycle.

Je ne redémontre pas les formules (voir ci-dessus – il faut le faire en exercice).

— La transformation AB est une transformation isochore :

$$\boxed{W_{AB} = 0}$$

— La transformation BC est une transformation isotherme et quasi-statique d'un gaz parfait :

$$\boxed{W_{BC} = nRT_B \ln\left(\frac{V_B}{V_C}\right) = -3{,}88 \text{ kJ}}$$

— La transformation CA est une transformation isobare :

$$\boxed{W_{\mathrm{CA}} = P_{\mathrm{C}}\left(V_{\mathrm{A}} - V_{\mathrm{C}}\right) = 2{,}8 \text{ kJ}}$$

$$\boxed{W_{\mathrm{cycle}} = W_{\mathrm{AB}} + W_{\mathrm{BC}} + W_{\mathrm{CA}} = -1{,}08 \text{ kJ}}$$

Le fluide reçoit un travail négatif, autrement dit il donne du travail mécanique à l'extérieur : c'est un cycle moteur.

2.4 Travail électrique

On peut apporter du travail à un système thermodynamique autre que mécanique. Par exemple, le travail électrique est :

$$W = \int u(t)i(t)\mathrm{d}t$$

Par exemple, pour une résistance électrique parcourue par un courant constant I : $W = RI^2\Delta t$.

3 Les transferts thermiques

3.1 Définition

Observation À l'équilibre thermique, une tasse de café est à température ambiante. Son énergie interne a donc diminué. Il y a eu un transfert de l'énergie cinétique microscopique des molécules d'eau de la tasse vers l'environnement.

Définition. Le transfert thermique est la quantité d'énergie reçue au niveau microscopique (c'est une grandeur algébrique). On la note Q.

Remarque. Comme le travail, le transfert thermique dépend du chemin suivi par la transformation.

3.2 Les différents types de transferts thermiques

Conduction thermique : C'est un mode de transfert d'énergie sans déplacement de matière, des zones aux températures les plus élevées, vers les zones de températures les plus basses.

Exemple

- ▷ Lorsqu'un tisonnier est dans le feu, un transfert thermique se fait le long du tisonnier.
- ▷ C'est la cause des pertes thermiques à travers le vitrage et les murs d'une habitation.
- ▷ La « sensation de froid » lorsque l'on touche du métal est liée à sa grande conductivité thermique.

Convection : C'est un mode de transfert d'énergie caractéristique des fluides, dû à leur déplacement. En se déplaçant, la matière transporte avec elle son énergie interne.

Exemple

- ▷ Un courant d'air froid.
- ▷ Un mélange.
- ▷ Convection naturelle dans une casserole chauffée par le bas (des rouleaux apparaissent).

Rayonnement : C'est un mode de transfert d'énergie via une onde électromagnétique. L'onde en se propageant transport de l'énergie, qui peut être absorbée et transformée en énergie d'agitation thermique.

Remarque. Un corps chaud émet des ondes électromagnétiques : il peut ainsi céder à distance de l'énergie à un corps plus froid.

Exemple

- ▷ Transfert thermique du Soleil vers la Terre.
- ▷ Application : les couvertures de survie réfléchissent le rayonnement émis par le corps et permettent de limiter les pertes thermiques.

3.3 Quelques cas particuliers

Les transformations adiabatiques.

Définition. Une transformation est dite **adiabatique** lorsqu'il n'y a pas de transfert thermique au cours de celle-ci.

$$Q = 0$$

Pour s'assurer qu'une transformation est adiabatique, on peut **calorifuger** le système. Par exemple, dans une bouteille thermos ou un calorimètre :

- ▷ Une pellicule de vide entre le vase intérieur et le vase extérieur permet d'éviter la convection et la conduction.
- ▷ Une surface réfléchissante limite les transferts thermiques par rayonnement.

De façon générale, une transformation pourra être **considérée adiabatique si elle est plus rapide que la durée nécessaire aux échanges thermiques**. Ce critère dépend donc de la « qualité » de l'isolation thermique. Pour une transformation très brève, on pourra considérer l'adiabaticité même en l'absence d'isolation spécifique.

Les échanges avec un thermostat

Définition. En thermodynamique, un **thermostat** est un système fermé qui peut échanger de l'énergie thermique tout en gardant une température constante et uniforme à chaque instant.
Un thermostat n'échange pas d'énergie sous forme de travail.

Exemple

- ▷ Thermostat d'un four.
- ▷ Bain-marie.
- ▷ Seau d'eau utilisé pour refroidir une pièce métallique chaude.

De façon générale, une transformation pourra être **considérée isotherme si elle est assez lente pour que les échanges thermiques avec le thermostat aient lieu**. On utilise en général la structure d'un radiateur pour optimiser les échanges thermiques.

3.4 Cas des transformations adiabatiques : loi de Laplace

Rappelons que lors d'une transformation quasistatique, l'état du système varie suffisamment lentement pour que l'équilibre thermodynamique soit réalisé à chaque instant.

Lois de Laplace. Pour une transformation **adiabatique** et **quasi-statique** d'un **gaz parfait**, on a :

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

γ est une constante qui dépend du gaz, nous en reparlerons plus loin dans le chapitre.

Application

Soit 20 L de gaz à $T_i = 293$ K et à 1 bar. On comprime ce gaz de façon adiabatique et quasi-statique jusqu'à un volume de 10 L. On donne $\gamma = 1{,}4$. Calculer la pression et la température.

Le produit PV^γ est constant lors d'une transformation adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait. Ainsi :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$P_f = P_i \frac{V_i^\gamma}{V_f^\gamma}$$

$$\boxed{P_f = 2{,}64 \text{ bar}}$$

Le produit $TV^{\gamma-1}$ est constant lors d'une transformation adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait. Ainsi :

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$T_f = T_i \frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}}$$

$$\boxed{T_f = 387 \text{ K}}$$

Remarque.

1. il est important de **mémoriser** et **citer** les trois hypothèses d'application de la loi de Laplace :
   - ▷ adiabatique ($Q = 0$) ;
   - ▷ quasi-statique (l'équilibre mécanique est atteint à chaque instant) ;
   - ▷ gaz parfait.

2. il ne suffit d'en apprendre qu'une seule, par exemple $PV^\gamma = \text{cte}$:

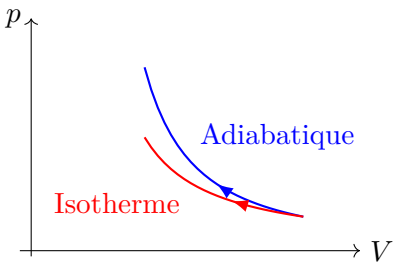
$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{donc} \quad \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cte}$$

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cte}}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{donc} \quad P\left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = \text{cte}$$

$$\boxed{P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cte}}$$

3. dans le diagramme de Clapeyron, l'adiabatique est une fonction $1/V^\gamma$, avec $\gamma > 1$, tandis que l'isotherme est en $1/V$: les adiabatiques sont plus raides que les isotherme :



C'est logique :

- dans une compression isotherme, le volume diminue mais la température reste constante
- dans une compression adiabatique, le volume diminue mais, en plus, la température augmente, donc la pression augmente davantage.

4 Premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie d'un système peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = E_{\text{échangée}}$$

Cela veut dire que si l'énergie d'un système varie, cela ne peut être que par échange avec l'extérieur : $E_{\text{échangée}}$ est l'énergie **reçue** par le système.

L'énergie d'un système est définie comme :

$$E = E_c + E_p + U$$

- E_c et E_p désignent les énergies cinétique et potentielle à l'échelle macroscopique ;
- U désigne l'énergie interne, qui englobe les énergies cinétique et potentielle au niveau microscopique.

Comme on l'a vu, l'échange d'énergie ne peut se faire que sous deux formes :

- *via* des forces macroscopiques, comme les forces de pression : c'est le travail W ;
- au niveau microscopique : c'est le transfert thermique Q.

Premier principe de la thermodynamique. La variation d'énergie totale d'un système est :

$$\Delta\left(U + E_m\right) = W + Q$$

Remarque.

1. U et E sont des fonctions d'états : ils ne dépendent que de l'état du système.
2. W et Q sont définis pour une transformation précise : ce ne sont pas des fonctions d'état. Ils dépendent des états initial et final mais également du chemin parcouru entre les deux.
3. On écrira souvent (système au repos) :
$$\Delta U = W + Q$$

Application

Cycle de Lenoir.

❹ Calculer les transferts thermiques associés aux transformations AB, BC et CA, puis sur le cycle.

Il faut commencer par calculer les ΔU (gaz parfait diatomique) :

$$\Delta U_{\mathrm{AB}} = \frac{5}{2} nR\left(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}\right) = 7{,}0 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{\mathrm{BC}} = \frac{5}{2} nR\left(T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{B}}\right) = 0$$

$$\Delta U_{\mathrm{CA}} = \frac{5}{2} nR\left(T_{\mathrm{A}} - T_{\mathrm{C}}\right) = -7{,}0 \text{ kJ}$$

D'où les transferts thermiques :

$$Q_{\mathrm{AB}} = \Delta U_{\mathrm{AB}} - W_{\mathrm{AB}} = 7{,}0 \text{ kJ}$$

$$Q_{\mathrm{BC}} = \Delta U_{\mathrm{BC}} - W_{\mathrm{BC}} = 3{,}88 \text{ kJ}$$

$$Q_{\mathrm{CA}} = \Delta U_{\mathrm{CA}} - W_{\mathrm{CA}} = -9{,}8 \text{ kJ}$$

$$\boxed{Q_{\mathrm{cycle}} = +1{,}08 \text{ kJ}}$$

Le fluide reçoit un transfert thermique positif, autrement dit il convertit un transfert thermique en travail mécanique. C'est un moteur.

5 Transformation monobare et enthalpie d'un système

5.1 Premier principe pour les transformations monobares

Beaucoup de transformations thermodynamiques ont lieu au contact de l'air donc sous une pression extérieure **constante** P_0. Nous allons voir une version du premier principe pour ces transformations.

Démonstration. Partons du premier principe, en l'absence de travail autres que celui des forces de pression :

$$\Delta U = W + Q$$

Puis exprimons le travail sur cette transformation avec $P_{\mathrm{ext}} = P_0$:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_0 \mathrm{d}V = -P_0\left(V_2 - V_1\right)$$

Réinjectons dans le premier principe :

$$U_2 - U_1 = -P_0 V_2 + P_0 V_1 + Q$$

Au début et à la fin de la transformation, on est à l'équilibre thermodynamique : $P_1 = P_2 = P_0$:

$$U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 = Q$$

On définit alors :

Définition. L'enthalpie d'un système à la pression P et de volume V est :

$$H = U + PV$$

- L'enthalpie est une fonction d'état.
- Elle s'exprime en joules (J).

Ainsi :

Lors d'une transformation monobare, si $W_{\text{élec}} = 0$, le transfert thermique reçu par le système est :

$$\Delta H = Q$$

Remarque. L'enthalpie est extensive. On peut donc définir :

▷ l'enthalpie massique :

$$h = \frac{H}{m}$$

▷ l'enthalpie molaire :

$$H_m = \frac{H}{n}$$

5.2 Capacité thermique à pression constante

Définition. La capacité thermique à pression constante est :

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T}$$

C'est la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température.

Remarque. C_V indique l'augmentation de T résultant d'un transfert thermique effectué à volume constant. En effet, pour une transformation isochore :

$$Q = \Delta U$$

C_P indique l'augmentation résultant de T d'un transfert thermique effectué à pression constante. En effet, pour une transformation isobare :

$$Q = \Delta H$$

5.2.1 Cas du gaz parfait

Définition. On appelle coefficient adiabatique d'un fluide et on note γ le rapport :

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

Remarque. C'est le γ que nous avons introduit pour les lois de Laplace à la partie 3.4.

Expressions des capacités thermiques en fonction de γ Dans le cas du gaz parfait $PV = nRT$ donc :

$$H = U + nRT$$

On dérive :

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR$$

On reconnait les définitions de C_P et C_V :

$$C_P - C_V = nR$$

Cette relation est appelée relation de Mayer. On a ainsi deux équations pour deux inconnues, C_P et C_V :

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

Donc :

$$\gamma C_V - C_V = nR$$

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

Expressions des capacités thermiques en fonction de γ.

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

Exemple

— Gaz parfait monoatomique : $C_V = \frac{3}{2}nR$ et $C_P = \frac{3}{2}nR + nR = \frac{5}{2}nR$ donc $\boxed{\gamma = 5/3 \approx 1{,}67}$

— Gaz parfait diatomique : $C_V = \frac{5}{2}nR$ et $C_P = \frac{5}{2}nR + nR = \frac{7}{2}nR$ donc $\boxed{\gamma = 7/5 = 1{,}4}$

5.2.2 Cas des phases condensées

Ordres de grandeur Pour l'eau :

$$\frac{U}{m} = cT = 4185 \times 293 = 1{,}2 \times 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{PV}{m} = \frac{P}{\rho} = \frac{10^5}{10^3} = 100 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

On voit donc que, pour une phase condensée :

$$U \gg PV$$

L'enthalpie d'une phase condensée est à peu près égale à son énergie interne. Sa capacité thermique à **pression** constante est donc égale à sa capacité thermique à **volume** constant :

$$C_P = C_V = C$$

On la note C et on l'appelle capacité thermique du liquide ou du solide. Ce sont les valeurs déjà vues.

On pourra alors retenir :

Pour une phase condensée :

$$\Delta U \approx \Delta H = mc\Delta T$$

où m est la masse de l'échantillon et c la capacité thermique massique du matériau.

Application

Dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique $C = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, on place $m_1 = 150$ g d'eau à $T_1 = 298$ K. On ajoute $m_2 = 100$ g de cuivre à $T_2 = 353$ K. On cherche la température d'équilibre T_f. On donne $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Exprimer ΔH_{eau} en fonction de m_1, c_{eau}, T_1 et T_f.
2. Exprimer ΔH_{Cu} en fonction de m_2, c_{Cu}, T_2 et T_f.
3. Exprimer ΔH_{calo} en fonction de C, T_1 et T_f.
4. Justifier que $\Delta H_{\text{tot}} = 0$.
5. En déduire T_f.

1. La capacité thermique de l'eau est $m_1 c_{\text{eau}}$ donc :

$$\boxed{\Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)}$$

2. La capacité thermique du morceau de cuivre est $m_2 c_{\text{Cu}}$ donc :

$$\boxed{\Delta H_{\text{Cu}} = m_2 c_{\text{Cu}} (T_f - T_2)}$$

3. La capacité thermique du calorimètre est C donc :

$$\boxed{\Delta H_{\text{calo}} = C\,(T_f - T_1)}$$

4. On suppose le calorimètre parfaitement isolé thermiquement donc :

$$Q = 0$$

Dans un calorimètre, la transformation est monobare donc :

$$\Delta H_{\text{tot}} = Q$$

Ainsi :

$$\boxed{\Delta H_{\text{tot}} = 0}$$

5. Ainsi :

$$m_1 c_{\text{eau}}\,(T_f - T_1) + m_2 c_{\text{Cu}}\,(T_f - T_2) + C\,(T_f - T_1) = 0$$

Il reste à isoler T_f :

$$m_1 c_{\text{eau}} T_f - m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_f - m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_f - C T_1 = 0$$

$$m_1 c_{\text{eau}} T_f + m_2 c_{\text{Cu}} T_f + C T_f = m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_1$$

$$\boxed{T_f = \frac{m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_1}{m_1 c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}} + C} = 300{,}8 \text{ K}}$$