

Chapitre 3

Bilans d'énergie : le premier principe de la thermodynamique

3.1. Les différentes formes d'énergie ; la notion d'énergie interne

3.1.1. Les énergies

3.1.1.1. Exemple 1

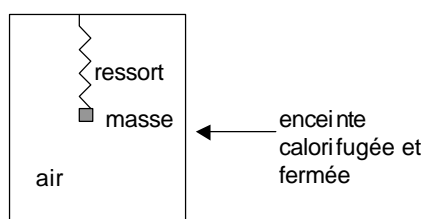


Fig. 3.1.

Considérons une masse accrochée au bout d'un ressort, le tout placé dans une enceinte remplie d'air (voir schéma 3.1). L'enceinte est fermée (pas d'échange de matière avec l'extérieur) et isolée (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur ; la paroi de l'enceinte est donc parfaitement calorifugée). Le système étudié est l'ensemble (ressort + masse M + air).

Un mouvement initial est donné à la masse M . Son énergie cinétique au départ est Ec_0 , et son énergie potentielle est Ep_0 . L'énergie mécanique de M est définie comme étant $Em = Ec + Ep$. Or, du fait de la présence de l'air, il y a une force de frottement lors du mouvement de la masse qui aura donc un mouvement amorti, jusqu'à s'immobiliser dans sa position d'équilibre. L'énergie mécanique de la masse a diminué au cours du temps à cause de la force de frottement qui est une force non conservative. Mais qu'est devenue l'énergie mécanique perdue ? A-t-elle disparue ou s'est-elle seulement transformée ?

Une fois l'expérience terminée, la température de l'air est mesurée précisément : on remarque qu'elle a augmenté. L'énergie mécanique perdue par M a donc été récupérée par le gaz sous forme d'énergie interne. Le premier principe est tout simplement un principe de conservation de l'énergie : celle-ci ne peut pas disparaître, mais seulement se transmettre sous

diverses formes. Dans le cas présent, ce sont les chocs entre la masse en mouvement et les particules constituant l'air qui ont transféré l'énergie cinétique d'ensemble de la masse M en énergie cinétique microscopique (énergie d'agitation thermique) des particules.

Bilan des énergies intervenant ici :

- $E_{c_{macro}}$ de la masse

- $E_{p_{macro}}$ énergie potentielle des forces extérieures (de pesanteur de la masse) ;

- $E_{c_{micro}} = \sum ec$ somme de l'énergie cinétique de chaque particule de l'air ;

- $E_{p_{micro}}$ énergie potentielle d'interaction entre les particules (si l'air est remplacé par un gaz non parfait).

L'énergie mécanique (macroscopique) est : $Em = E_{c_{macro}} + E_{p_{macro}}$

L'énergie dite interne (microscopique) est : $U = E_{c_{micro}} + E_{p_{micro}}$.

Remarque 3.1 *Les énergies cinétiques dites macroscopiques font référence à des mouvements d'ensemble : toutes les particules (atomes) constituant la masse M ont un même mouvement ; ils se déplacent "en bloc".*

Les énergies cinétiques dites microscopiques font référence à des mouvements "désordonnés" : les particules "vont dans tous les sens", mais en gardant une position moyenne constante.

En réalité, la masse M aussi voit sa température augmenter ; cela est lié au fait que les particules constituant la masse M , bien que "fixées" proche d'une position d'équilibre, peuvent vibrer autour de cette dernière. L'énergie cinétique microscopique d'agitation thermique est cette énergie de vibration autour de la position d'équilibre.

3.1.1.2. Exemple 2

Soit une masse m de gaz s'écoulant dans un tuyau. Le but est d'effectuer un bilan de l'énergie totale du gaz. Le centre de gravité de l'ensemble des particules du gaz est noté G .

D'un point macroscopique, l'ensemble du gaz s'écoule à la vitesse \vec{v}_G . Une observation microscopique d'une seule particule permet constater qu'en réalité le mouvement de celle-ci n'est pas uniforme et égal à \vec{v}_G , mais tout à fait désordonné. C'est seulement la moyenne de la vitesse de toutes les particules qui donne l'écoulement d'ensemble \vec{v}_G . Différentes formes d'énergie sont alors définies :

- $E_{c_{macro}} = \frac{1}{2}mv_G^2$ énergie cinétique de l'écoulement

- $E_{p_{macro}}$ énergie potentielle des forces extérieures (pesanteur) ;

- $E_{c_{micro}} = \sum ec^*$ somme de l'énergie cinétique de chaque particule du gaz dans le référentiel barycentrique ;

- $E_{p_{micro}}$ énergie potentielle d'interaction entre les particules (si le gaz n'est pas parfait).

3.1.1.3. Conclusion

En conclusion, quel que soit le système étudié, 4 formes d'énergie sont distinguées :

- $E_{c_{macro}} = \frac{1}{2}mv_G^2$ énergie cinétique macroscopique (**d'ensemble**) ; avec m masse totale et G centre de gravité

- $E_{p_{macro}}$ énergie potentielle des forces **extérieures** ;

- $E_{c_{micro}} = \sum ec^*$ somme de l'énergie cinétique de chaque particule **dans le référentiel barycentrique** ;

- $E_{p_{micro}}$ énergie potentielle d'interaction entre les particules.

L'énergie mécanique (ou macroscopique) est : $Em = E_{c_{macro}} + E_{p_{macro}}$

L'énergie interne (ou microscopique) est : $U = E_{c_{micro}} + E_{p_{micro}}$.

La somme de l'énergie mécanique et de l'énergie interne d'un système est son énergie totale.

Remarque 3.2 *Il faudrait également ajouter dans l'énergie interne U toutes les autres formes d'énergie microscopique, comme les énergies de liaison au sein d'une molécule, ou les énergies d'interaction nucléaire dans un noyau. Ce chapitre exclue l'étude de réactions chimiques et de réactions nucléaires; ces énergies précédemment citées restent donc constantes et ne participent à aucun échange. Ils ne seront pas pris en compte dans le cours de thermodynamique physique de math sup.*

3.1.2. Les échanges d'énergie

L'énergie peut s'échanger par divers moyens que nous allons ici résumer : le travail des forces et le transfert calorifique.

3.1.2.1. Transfert par le travail W d'une force

En mécanique, nous avons vu que le travail d'une force (noté W) était à l'origine d'une variation d'énergie cinétique (théorème de l'énergie cinétique) :

$$W = \int \delta W = \int \vec{F} \cdot \vec{dl}.$$

3.1.2.2. Transfert calorifique

Le transfert calorifique est appelé aussi transfert thermique ou "chaleur", ce dernier terme étant à éviter.

La mise en contact de deux gaz de températures différentes modifie ces dernières jusqu'à ce qu'elles deviennent égales l'une à l'autre. Il y a donc eu un transfert calorifique du plus chaud vers le plus froid que l'on va noter Q par la suite. Le transfert calorifique élémentaire, c'est à dire ayant eu lieu pendant un court instant dt , est noté δQ .

Remarque 3.3 *Il est important de distinguer les notions de chaleur, transfert calorifique et température. Le terme "chaleur" en particulier est très ambiguë et doit être évité. En effet, la notion de chaleur est généralement reliée à la notion de température dans le langage courant. Ne dit-on pas "quelle chaleur !" quand la température est élevée ? Alors que le terme chaleur, en physique, représenterait plutôt un transfert calorifique, c'est à dire un transfert d'énergie d'un système vers un autre pendant la durée de l'expérience. Dire que la chaleur d'un système vaut telle valeur n'a aucun sens, contrairement à la température. On dit plutôt que la "chaleur" échangée (c'est à dire le transfert calorifique) lors d'une expérience entre un système 1 et un système 2 vaut tant. En résumé, le transfert calorifique et la chaleur sont deux termes équivalents en thermodynamique, mais l'utilisation du mot "chaleur" doit être évitée.*

Enfin, les notions de transfert calorifique et températures sont tout à fait différentes. On peut "chauffer" un système, c'est à dire lui apporter de l'énergie sous forme calorifique sans pour autant que la température du système augmente. Par exemple, le chauffage d'eau en ébullition n'augmente pas la température, mais transforme tout simplement le liquide en vapeur.

3.2. Le travail des forces de pression

3.2.1. Pression extérieure et pression dans un fluide

3.2.1.1. Exemple 1

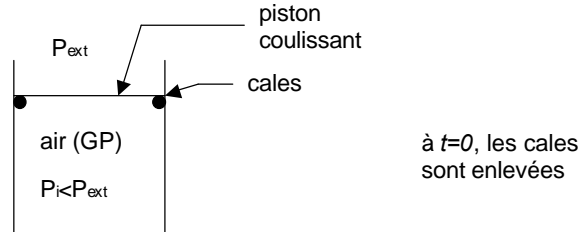


Fig.3.2.

Soit un système (S') constitué d'air enfermé dans un récipient (voir schéma 3.2), dont la partie supérieure est fermée par un piston de section S et coulissant. Au départ, la pression extérieure est P_{ext} et la pression à l'intérieur du récipient $P_i < P_{ext}$. Le piston est bloqué par deux cales. A début de l'expérience, les cales sont enlevées. La pression extérieure pousse donc sur le piston qui descend jusqu'à l'équilibre. Ce dernier est atteint quand la pression du système (l'air à l'intérieur) est $P_f = P_{ext}$.

Entre les deux états d'équilibre, l'air extérieur reste toujours à P_{ext} , tandis que le système (air intérieur) varie progressivement de P_i à P_f . A un instant quelconque intermédiaire, la pression à l'intérieur n'a aucune raison d'être égale à la pression à l'extérieur.

3.2.1.2. Exemple 2

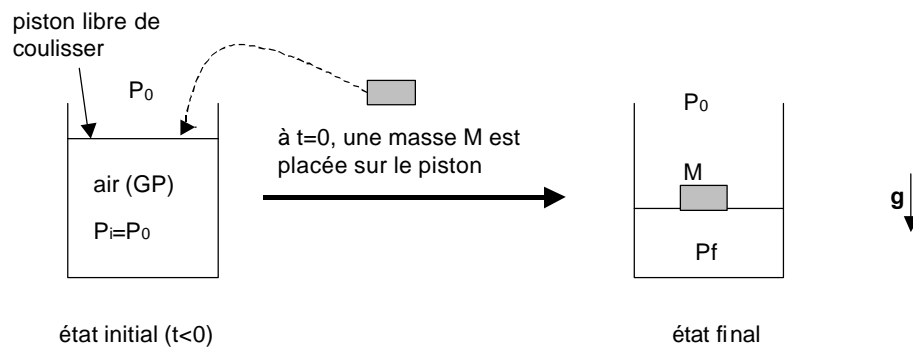


Fig.3.3.

Une expérience quasi similaire est ici réalisée. Le piston est laissé libre de coulisser (voir schéma 3.3). La pression du système au départ est donc $P_i = P_0$. A $t = 0$, on place une

masse M sur le piston : ce dernier descend et s'immobilise quand les forces appliquées sur ce piston s'égalisent : $P_f = P_0 + Mg/S$. Pendant toute la transformation, la pression s'exerçant à l'extérieur du piston est $P_{ext} = P_f$, alors que la pression à l'intérieur varie de P_0 au départ à P_f à la fin. A un instant t intermédiaire quelconque, la pression du système est inconnue et en tout cas différente de la pression à l'extérieur, et n'est d'ailleurs même pas nécessairement homogène dans tout le système !

En conclusion de ces deux exemples, il paraît nécessaire de bien **distinguer pression du système et pression extérieure**, cette dernière étant la pression de ce qui entoure le système et "poussant" sur celui-ci.

3.2.2. Le travail élémentaire des forces de pression (transformation élémentaire)

L'exemple 2 du paragraphe précédent est ici repris. Le système étudié est l'air intérieur au récipient.

Le but est de calculer le travail des forces extérieures de pression. Ces forces s'appliquent sur toutes les parois délimitant le système choisi. Seule le piston bouge, donc seules les forces de pression s'appliquant sur le piston travaillent.

Entre des instants t et $t + dt$ intermédiaires au cours de l'expérience, le travail élémentaire de la force de pression extérieure s'appliquant sur le système est :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl} = (-P_{ext} S \vec{u}_z) \vec{dl} = -P_{ext} S dx$$

dx étant le déplacement élémentaire du piston. Le travail de la force de pression est donc :

$$\delta W = -P_{ext} dV.$$

Il est important de remarquer que c'est **la pression extérieure** qui applique une force sur le système ; c'est donc P_{ext} qui doit être prise en compte dans le calcul du travail de la force de pression, et non la pression du système qui, comme nous l'avons vu, peut être différente. dV représente la variation de volume du système (de l'air enfermé dans le récipient).

3.2.3. Le travail au cours d'une transformation non élémentaire

Lors d'une expérience, le travail élémentaire des forces de pression entre deux instants très proches t et $t + dt$ est $\delta W = -P_{ext} dV$. Lors de l'expérience complète, il suffit de sommer tous les travaux élémentaires du début de l'expérience à la fin de l'expérience :

$$W = \int_{début}^{fin} \delta W = - \int P_{ext} dV.$$

3.2.4. Le cas des transformations quasi-statiques réversibles

Nous avons vu que lors de l'expérience 2, la pression extérieure à un instant quelconque est différente de la pression du système. En prenant certaines précautions, il est possible de réaliser des évolutions dites quasi-statiques au cours desquelles la pression extérieure reste toujours égale à la pression interne.

Exemple 3

Réalisons l'expérience 2 de manière quasi-statique réversible, c'est à dire qu'au lieu de mettre une masse m sur le piston et le lâcher subitement, nous allons mettre progressivement et délicatement sur le piston de minuscules masses dm les unes après les autres, en attendant entre chaque masse que l'équilibre soit établi entre l'extérieur et le système. L'expérience est arrêtée quand la somme de toutes les petites masses dm est égale à la masse m de l'expérience 2. Pour chaque instant intermédiaire de l'expérience, il y a équilibre entre l'extérieur et l'intérieur : $P = P_{ext}$ en notant P la pression du système. On a alors pour une transformation élémentaire :

$$\delta W = -PdV$$

et pour la transformation globale

$$W = \int \delta W = - \int PdV$$

P étant la pression du système (car cette dernière est égale à la pression extérieure).

3.2.5. Exemples de calculs de travail de force de pression

3.2.5.1. Evolution isochore ($V = cte$)

Pour une évolution infinitésimale : $\delta W = -P_{ext}dV = 0$ car $dV = 0$.

Lors d'une évolution isochore, les forces de pression ne travaillent pas.

3.2.5.2. Evolution avec $P_{ext} = cte$

C'est le cas des exemples 1 et 2. Pour l'exemple 1 : $P_{ext} = P_f$; pour l'exemple 2 : $P_{ext} = P_0 + mg/S = P_f$. Le système est le gaz intérieur au récipient.

Son état initial est noté : P_i, V_i, T_i ; son état final est : $P_f = P_{ext}, V_f, T_f$.

Le travail est, compte tenu que P_{ext} est constante :

$$W = - \int P_{ext}dV = -P_{ext} \int dV = -P_f (V_f - V_i).$$

3.2.5.3. Evolution quasi-statique isotherme d'un gaz parfait

Quasi-statique signifie que l'expérience est effectuée suffisamment lentement pour qu'il y ait toujours équilibre, à tout instant intermédiaire de l'expérience : donc $P_{ext} = P$. De plus s'il s'agit d'un gaz parfait : $PV = nRT$. Enfin, la transformation est isotherme : $T = cte$. On peut donc écrire :

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV$$

avec

$$P = \frac{nRT}{V},$$

soit

$$\delta W = -nRT \frac{dV}{V}$$

qui s'intègre en :

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

car $P_f V_f = P_i V_i$ (la température est constante).

3.2.6. Le diagramme de Clapeyron

Rédaction ultérieure

3.3. Le premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique est tout simplement un principe de conservation de l'énergie : cette dernière ne peut pas disparaître ou se créer mais seulement s'échanger. Comme tout principe, il ne se démontre pas mais reste posé tant qu'aucune expérience ne l'a mise en défaut.

3.3.1. Enoncé

La variation de l'énergie totale (énergie mécanique et énergie interne) d'un système thermodynamique **fermé** est la somme des transferts calorifiques Q et du travail des forces extérieures W de pression :

$$\Delta(E_m + U) = W + Q.$$

En d'autres termes, la variation de l'énergie d'un système ne peut être que le résultat d'un échange avec l'extérieur, soit par transfert calorifique, soit par l'intermédiaire du travail d'une force.

Remarque 3.4 $E_m = E_{m_{macro}} + E_{c_{macro}}$, avec $E_{c_{macro}} = 1/2mv_G^2$, G étant le centre de gravité du système. L'énergie cinétique macroscopique est celle du mouvement d'ensemble du fluide. La vitesse d'écoulement est généralement très lente devant la vitesse individuelle des particules ; l'énergie cinétique macroscopique est donc tout à fait négligeable devant l'énergie cinétique microscopique. Si l'on peut négliger également les variations d'énergie potentielle macroscopique, ce qui est souvent le cas, le premier principe de la thermodynamique peut se simplifier sous la forme suivante :

$$\Delta U = W + Q. \quad (1)$$

Par la suite, la relation simplifiée (1) sera utilisée, mais il faut bien garder à l'esprit que (1) est une égalité qui n'est valable que quand l'énergie mécanique reste constante.

Remarque 3.5 Un système recevant de l'énergie de l'extérieur voit évidemment son énergie U augmenter. Les conventions de signe sont donc les suivantes : W et Q sont **positifs** si le système **reçoit** de l'extérieur, et **négatifs** si le système donne de l'énergie à l'extérieur.

Remarque 3.6 Dans le cas d'un système fermé et isolé, il n'y a ni force (donc pas de travail), ni transfert calorifique : $W = 0$, $Q = 0$, et donc $\Delta U = 0$.

Remarque 3.7 Pour une évolution isochore : $V = cte$ donc $W = 0$, soit $\Delta U = Q$.

Remarque 3.8 Si le système n'est pas fermé, il faut ajouter l'énergie des particules entrantes dans le système, et enlever l'énergie des particules sortantes du système. Mais ce cas

de figure n'est pas au programme : on s'arrangera alors toujours pour se ramener à des systèmes fermés, quitte "à suivre" le fluide s'il est en mouvement.

Le premier principe (1) peut s'écrire également pour une évolution élémentaire (entre 2 états très proches) :

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (2)$$

3.3.2. Exemple de la détente de Joule-Gay Lussac

3.3.2.1. Position du problème

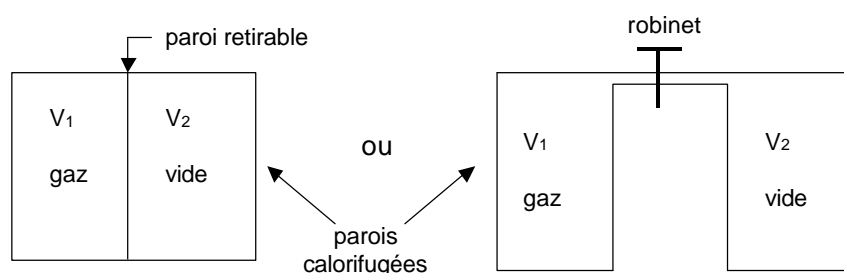


Fig.3.4. Représentation des deux configurations possibles dans l'expérience de Joule (états initiaux des compartiments)

L'expérience qui suit, que l'on appelle détente de Joule-Gay Lussac (ou simplement détente de Joule), a été réalisée au XIX^{ème} siècle par Joule, Gay Lussac et Hirn.

Elle consiste à séparer une enceinte calorifugée en deux compartiments (1) de volume V_1 et (2) de volume V_2 soit par une paroi amovible, soit par un robinet (voir figure 3.4). Le compartiment (1) est rempli de gaz à la pression P_i alors que le compartiment (2) est initialement vide. La séparation entre les deux compartiments est ensuite enlevée (ou le robinet ouvert) : la diffusion du gaz s'effectue dans tout le volume ($V_1 + V_2$) jusqu'à l'équilibre.

3.3.2.2. Résolution du problème

Le système considéré est le gaz.

La pression extérieure s'appliquant sur ce gaz étant nul, il vient : $W = 0$ (l'extérieur est vide).

Les parois sont adiabatiques (calorifugées) : le transfert calorifique est donc nul : $Q = 0$.

Enfin $\Delta U = W + Q = 0$: **l'énergie interne du gaz reste constante lors d'une détente de Joule-Gay Lussac.**

3.3.2.3. Détente de Joule d'un gaz parfait

Si le gaz est parfait, comme l'énergie interne reste constante, alors la température reste également constante (1^{ère} loi de Joule : U ne dépend que de T). La détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait est **isotherme**.

Remarque 3.9 L'expérience de la détente de Joule permet de vérifier la première de Joule :

si la température du gaz varie lors de cette expérience, la première loi de Joule n'est pas vérifiée : le gaz n'est donc pas un gaz parfait.

3.3.2.4. Détente de Joule d'un gaz de Van-der-Waals

L'énergie interne d'un gaz de Van-der-Waals est

$$U = nC_{V_m}T - \frac{n^2a}{V}. \quad (3)$$

Lors d'une détente de Joule, l'énergie interne reste constante. Notant T_i et T_f les températures initiales et finales, et V_i , V_f les volumes correspondants, l'équation (3) donne :

$$nC_{V_m}(T_f - T_i) = n^2a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right).$$

$V_f > V_i$, donc $T_f < T_i$: lors de la détente d'un gaz de Van-der-Waals, la température baisse. La mesure de ces températures permet d'estimer expérimentalement le coefficient a .

L'interprétation physique de ce phénomène s'explique comme suit : le gaz occupe un volume plus important à la fin de la détente : la distance inter-particulaire moyenne augmente donc. L'énergie d'interaction entre les molécules (négative pour un gaz de Van-der-Waals) se rapproche donc un peu plus de 0. Or l'énergie interne reste constante : l'énergie cinétique microscopique (et donc la température) baisse ($U = cte = E_{c_{micro}} + E_{p_{int}}$).

3.3.3. Calculs de transfert thermique

Nous ne disposons encore d'aucune formule qui permettrait de calculer directement Q . Ce calcul peut toutefois s'effectuer de manière indirecte sachant que $Q = \Delta U - W$.

Exemple 1 : la transformation réversible isotherme d'un gaz parfait.

$\Delta U = 0$ (car $T = cte$) donc $Q = -W = nRT \ln(V_f/V_i)$.

Exemple 2 : l'évolution isochore.

Comme le volume est constant, le travail des forces de pression est nul : $W = 0$, donc $Q = \Delta U = nC_{V_m}(T_f - T_i)$.

Exemple 3 : la compression à pression extérieure P_{ext} constante.

Pour un gaz parfait : $dU = nC_{V_m}dT$ soit $\Delta U = nC_{V_m}(T_f - T_i)$. de plus $W = -\int P_{ext}dV = -P_{ext}(V_f - V_i)$. Finalement $Q = \Delta U - W = nC_{V_m}(T_f - T_i) + P_{ext}(V_f - V_i)$. Cette dernière écriture peut être simplifiée : cela constitue l'objet de la partie qui suit.

3.4. L'enthalpie ; les capacités thermiques (ou calorifiques)

3.4.1. Introduction de l'enthalpie

De très nombreuses réaction thermodynamiques s'effectuent en contact avec l'atmosphère, donc à pression constante. Par exemple la réalisation de réaction chimique (qui est une transformation thermodynamique) par mélange de deux réactifs (état initial) dont résulte un ou des produit(s) (état final) est fréquemment réalisé à "l'air libre", c'est à dire que la pression reste constante et égale à la pression atmosphérique. Le volume par contre peut varier.

On peut alors écrire $P_{ext} = P_0$ de l'atmosphère, donc

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

soit

$$W = -P_0(V_f - V_i).$$

Le transfert calorifique avec l'extérieur lors de l'évolution est donc :

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U - W = U_f - U_i + P_0V_f - P_0V_i \\ &= (U_f + P_0V_f) - (U_i + P_0V_i) \\ &= \Delta(U + PV). \end{aligned}$$

Le transfert calorifique Q est la variation de $(U + PV)$ entre l'état initial et l'état final. Une nouvelle fonction H appelée **enthalpie** est introduite avec

$$H = U + PV.$$

On a donc, lors d'une évolution à **pression constante** :

$$Q = \Delta H,$$

et pour une évolution infinitésimale : $\delta Q = dH$.

Rappel : à **volume constant**, $W = 0$ donc :

$$Q = \Delta U,$$

et pour une évolution infinitésimale : $\delta Q = dU$.

Remarque 3.10 U est une fonction d'état (dépendant des paramètres d'état); P et V sont des paramètres d'état, donc l'enthalpie $H = U + PV$ est également une fonction d'état.

3.4.2. Les capacités thermiques

3.4.2.1. La capacité thermique à pression constante

Dans un premier temps, un système est chauffé à **pression constante**.

La capacité thermique à pression constante notée C_P est l'énergie Q à apporter sous forme thermique pour augmenter la température du système de $1K$:

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

car $\delta Q = dH$ à pression constante. C_P est donc facile à déterminer expérimentalement : le système est chauffé sous pression constante ; c'est l'énergie de chauffage apportée pour obtenir une élévation de température de $1K$.

3.4.2.2. La capacité thermique à volume constant

Dans un second temps, le système est chauffé à **volume constant**.

La capacité thermique à volume constant notée C_V est l'énergie Q à apporter sous forme thermique pour augmenter la température du système de $1K$:

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

car $\delta Q = dU$ à pression constante. C_V est donc facile à déterminer expérimentalement : le système est chauffé dans un récipient fermé de parois rigides de manière à ce que le volume reste constant (par exemple autocuiseur) ; c'est l'énergie de chauffage apportée pour obtenir une élévation de température de $1K$.

3.4.2.3. Les capacités molaires et massiques

On peut définir également :

-la capacité thermique massique à pression constante : $c_p = C_P/m$ (m masse du système) ;

-la capacité thermique massique à volume constant : $c_v = C_V/m$;

ou encore :

-la capacité thermique molaire à pression constante : $C_{pm} = C_P/n$ (m quantité de matière) ;

-la capacité thermique molaire à volume constant : $C_{vm} = C_V/n$.

3.4.2.4. Exemple du gaz parfait : la relation de Mayer

U ne dépend que de la température, donc

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

soit

$$U_{GP} = C_V T.$$

La constante d'intégration est nulle, car U ne contient que l'énergie cinétique pour un gaz parfait ($E_{p_{micro}} = 0$, pas d'interaction inter-moléculaire), donc quand il n'y a pas d'agitation thermique ($T = 0$) : $U = 0$.

D'autre part :

$$H = U + PV = C_V T + nRT = (C_V + nR) T.$$

Or

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

donc, pour un gaz parfait

$$C_P = C_V + nR,$$

qui s'écrit également en fonction des capacités molaires :

$$C_{pm} = C_{vm} + R$$

C'est la **relation de Mayer**.

D'autre part, le coefficient γ est défini par :

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

En résumé, pour un gaz parfait $U_{GP} = C_V T$ et $H_{GP} = C_P T$, avec :

	C_V	C_P	γ
GP monoatomique	$(3/2) nR$	$(5/2) nR$	$5/3$
GP diatomique	$(5/2) nR$	$(7/2) nR$	$7/5 \simeq 1,4$

3.4.2.5. Les autres gaz

Si le gaz n'est pas un gaz parfait :

- à volume constant $\Delta U = Q$ reste valable ;
- à pression constante $\Delta H = Q$ reste valable.

Par contre $\Delta U = C_V \Delta T$ et $\Delta H = C_P \Delta T$ ne restent pas valables ! D'ailleurs, l'énergie et l'enthalpie ne dépendent à priori plus uniquement de la température !

3.4.2.6. Phase condensée

Si le système est une phase condensée (liquide ou solide), on peut considérer en première approximation que le volume reste constant (systèmes incompressibles). Un chauffage à pression constante se fera donc également à volume constant : les deux capacités thermiques sont donc quasiment identiques : $C_V \simeq C_P$ et sont souvent notées tout simplement C .

3.4.3. Exemple de la détente de Joule Thomson

3.4.3.1. Position du problème

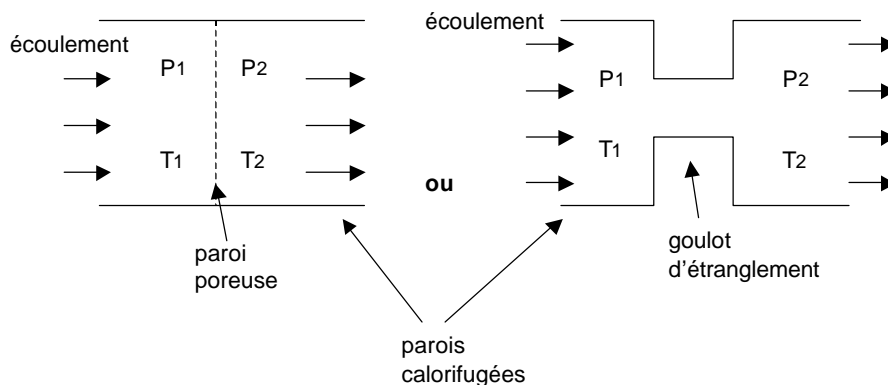


Fig.3.5. Détente de Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin) : un fluide s'écoule dans un conduit aux parois calorifugées ; la pression et la température se trouvent modifiées par la présence d'une paroi poreuse entravant l'écoulement (figure de gauche), ou par la présence d'un étranglement (figure de droite).

Un fluide s'écoule dans un conduit dont les parois sont calorifugées (voir figure 3.5). Les propriétés du fluide (pression et température) sont modifiées par la présence d'une paroi

poreuse ou d'un goulot d'étranglement qui vient entraver l'écoulement. La pression (notée P_1) en entrée est alors plus importante que la pression P_2 en sortie.

3.4.3.2. Résolution du problème

Afin de simplifier le raisonnement, nous allons considérer le dispositif de gauche de la figure 3.5, et supposer que la pression P_1 et la température T_1 sont à peu près uniforme à gauche de la paroi poreuse d'une part, et que P_2 et T_2 sont également à peu près uniformes du côté droit de la paroi poreuse d'autre part.

Le premier principe tel qu'il a été posé en équation (2) n'est valable que pour un système fermé. Il faut donc choisir ici un système fermé. Prenons une partie du fluide $ABCD$ à l'instant t et suivons le : à $t + dt$ il se trouve en $A'B'C'D'$ (voir figure 3.6).

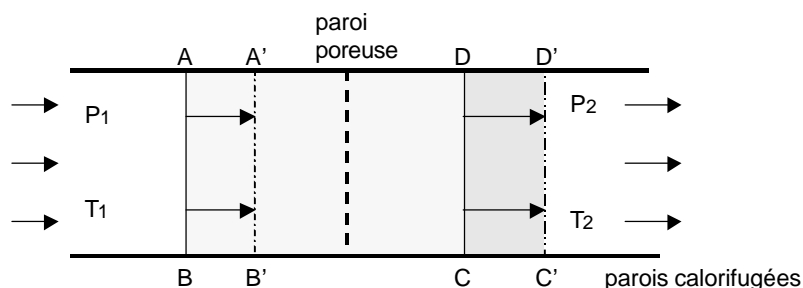


Fig.3.6.

Appliquons le premier principe de la thermodynamique au système défini précédemment :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ U_{A'B'C'D'} - U_{ABCD} &= \delta W + \delta Q. \end{aligned} \quad (4)$$

Or l'énergie interne est une grandeur extensive (donc additive) :

$$U_{A'B'C'D'} = U_{A'B'CD} + U_{CC'D'D} \quad (5)$$

$$U_{ABCD} = U_{ABB'A'} + U_{A'B'CD}. \quad (6)$$

De plus $\delta Q = 0$ car les parois sont adiabatiques. Reste à exprimer δW . C'est le travail des forces de pression s'exerçant sur le gauche à gauche (pression P_1) et à droite (P_2) :

$$\delta W = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2, \quad (7)$$

avec $dV_1 = -V_{ABB'A'}$ (signe négatif car le volume diminue à gauche) et $dV_2 = V_{CC'D'D}$. En injectant les relations (5), (6) et (7) dans le premier principe (4), il vient :

$$U_{CC'D'D} - U_{ABB'A'} = P_1 V_{ABB'A'} - P_2 V_{CC'D'D}$$

soit

$$\begin{aligned} U_{CC'D'D} + P_2 V_{CC'D'D} &= U_{ABB'A'} + P_1 V_{ABB'A'} \\ H_{CC'D'D} &= H_{ABB'A'}. \end{aligned} \quad (8)$$

L'enthalpie de $ABB'A'$ est la même que l'enthalpie de $CC'D'D$.

Or, par principe de conservation de la matière, la matière qui a été "perdue" à gauche ($ABB'A'$) est égale à la matière qui a été "gagnée" à droite ($CC'D'D$) : $m_{ABB'A'} = m_{CC'D'D}$. En divisant la relation (8) par cette masse, il vient :

$$\frac{H_{CC'D'D}}{m_{CC'D'D}} = \frac{H_{ABB'A'}}{m_{ABB'A'}}$$

soit

$$h_2 = h_1.$$

L'enthalpie massique lors d'une détente de Joule-Thomson est conservée.

3.4.3.3. Détente de Joule-Thomson pour un gaz parfait

Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température (Rappel : $\Delta H = C_P \Delta T$). L'enthalpie étant constante, la température reste constante lors de la détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait : $T_1 = T_2$. Cette expérience permet de vérifier la deuxième loi de Joule.

Remarque 3.11 *Si le gaz n'est pas parfait, par exemple pour un gaz de Van-der-Waals, alors la détente de Joule-Thomson est toujours isenthalpique, mais par contre la température est susceptible de varier.*

3.4.3.4. Conclusion sur les détentes de Joule

Le gaz parfait a été défini dans le premier chapitre de thermodynamique comme un gaz dont les particules sont ponctuelles, et sans interaction interne. C'est une définition cinétique du gaz parfait. Le gaz parfait peut être également défini de la manière suivante par les thermodynamiciens : c'est un gaz qui vérifie les deux lois de Joule : U ne dépend que de la température, et H ne dépend que de la température.

Les deux détentes de Joule-Gay Lussac et de Joule-Thomson permettent de vérifier si un gaz est parfait. Si la température reste constante lors d'une détente de Joule-Gay Lussac, alors cela signifie que ce gaz vérifie la premier loi de Joule. Si la température reste constante lors d'une détente de Joule-Thomson, alors cela signifie que la deuxième loi de Joule est vérifiée. Si le gaz vérifie les deux lois de Joule, c'est qu'il est parfait. Inversement, il suffit que la température varie lors d'une seule de ces deux expériences pour conclure que le gaz n'est pas parfait.