

THERMODYNAMIQUE

chapitre 5

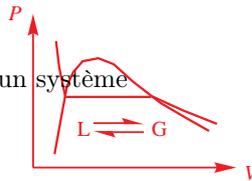
Premier principe de la thermodynamique Énergie interne et enthalpie

Les échanges énergétiques entre le système et le milieu extérieur, qu'il s'agisse de travail ou de chaleur, modifie l'énergie du système. Cette énergie peut se décomposer en des termes macroscopiques et des termes moléculaires. Le premier principe de la thermodynamique postule une relation entre la variation de l'énergie du système et les échanges énergétiques avec le monde extérieur.

En thermodynamique classique, la variation d'énergie d'un système peut être mesurée à l'aide de plusieurs fonctions d'état différentes, dont deux sont au programme de première année : énergie interne et enthalpie. Le choix de l'une ou l'autre de ces fonctions dépend de la nature de la transformation subie par le système.

Plan du chapitre.

1. Énergie d'un système ; énergie interne
 - 1.1 Différentes contributions à l'énergie d'un système
 - 1.2 Énergie interne
 - 1.3 Énergie interne d'un gaz parfait
2. Premier principe de la thermodynamique
 - 2.1 Premier énoncé
 - 2.2 Second énoncé
 - 2.3 Troisième énoncé ; équivalence entre travail et chaleur
3. Transformations isochores et isobares ; enthalpie
 - 3.1 Transformation isochore
 - 3.2 Transformation isobare ; enthalpie
 - 3.3 Enthalpie de changement d'état
 - 3.4 Enthalpie d'un gaz parfait



certains droits réservés
à l'achat et revendu

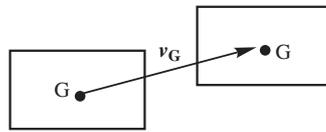
1 Énergie d'un système ; énergie interne.

1.1 Différentes contributions à l'énergie d'un système.

Considérons un système constitué d'une collection de particules, et soit G son centre de masse. Ce système possède une énergie totale qu'on peut séparer en 4 contributions.

Une particule du système est en déplacement par rapport au centre de masse du système : mouvement de translation, de rotation sur elle-même, et éventuellement de vibration (cas des solides). Chaque particule a donc une énergie cinétique d'agitation. On appelle **énergie cinétique microscopique** l'énergie cinétique d'agitation de toutes les particules. Si E_{cj} est l'énergie cinétique d'agitation de la particule j , et si N est le nombre total de particules, on a donc :

$$E_{c\text{ micro}} = \sum_{j=1}^N E_{cj} \quad (1)$$



BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

D'autre part, le système peut être le siège d'un mouvement d'ensemble, c'est-à-dire que son centre de masse G est animé d'une vitesse \vec{v}_G . On montrera en mécanique que l'**énergie cinétique macroscopique** associée à ce mouvement d'ensemble s'écrit :

$$E_{c\text{ macro}} = \frac{m v_G^2}{2} \quad (2)$$

Ces deux contributions sont de nature différente. La première est toujours présente, alors que la seconde n'existe que si un mouvement d'ensemble a lieu ; on verra également en mécanique que ceci dépend du référentiel d'étude. Par exemple, dans une goutte d'eau, les particules sont en agitation permanente à l'échelle moléculaire (énergie cinétique microscopique), même si la goutte est au repos. S'il s'agit d'une goutte de pluie en mouvement de chute, il y a *en plus* un mouvement d'ensemble, donc une énergie cinétique macroscopique.

ne peut pas être vendu

Les particules dans le système sont en interaction les unes avec les autres, du fait d'interactions attractive (type Van der Waals par exemple) et répulsives. L'énergie associée est l'**énergie potentielle microscopique** $E_{p\text{ micro}}$. Enfin, les particules dans leur ensemble peuvent subir des interactions dont l'origine est extérieure au système. C'est le cas de la pesanteur, ou d'une force de Coulomb si les particules sont chargées et qu'il existe un champ électrique. L'énergie associée à ces interactions est l'**énergie potentielle macroscopique** $E_{p\text{ macro}}$.

Le système comporte en réalité d'autres formes d'énergie microscopique, en particulier de l'énergie chimique (énergie des liaisons covalentes par exemple) et de l'énergie nucléaire (énergie de cohésion des noyaux atomiques). Dans la plupart des cas qu'on est amené à étudier en physique, il n'y a ni réaction chimique ni réaction nucléaire, ce qui justifie que ces formes d'énergie n'interviennent pas (leur valeur reste constante). Cependant, en thermodynamique chimique ou dans l'étude du manteau terrestre, siège de nombreuses désintégrations radioactives, il faut les prendre en compte.

1.2 Énergie interne.

L'énergie totale du système est la somme des 4 contributions précédemment décrites. La partie macroscopique est l'**énergie mécanique** macroscopique du système ; la partie microscopique est l'**énergie interne**, notée U :

$$E = \underbrace{E_{c\text{ macro}} + E_{p\text{ macro}}}_{E_m} + \underbrace{E_{c\text{ micro}} + E_{p\text{ micro}}}_U \quad (3)$$

Dans le cas où le système est au repos (pas de mouvement d'ensemble) et où on peut négliger les forces extérieures, l'énergie mécanique macroscopique est nulle ou négligeable ; l'énergie du système se réduit alors à

son énergie interne. Dans le cadre du cours de thermodynamique de première année, on assimilera l'énergie totale du système à son énergie interne. En seconde année, lors de l'étude des transferts de matière, la contribution macroscopique sera prise en compte.

Dans l'étude des systèmes mécaniques, c'est-à-dire des systèmes animés d'un mouvement d'ensemble, on fait l'hypothèse inverse : on néglige l'énergie interne et on ne considère que l'énergie mécanique.

L'énergie interne est une **fonction d'état** ; sa variation ne dépend que des états extrêmes :

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (4)$$

1.3 Énergie interne d'un gaz parfait.

Dans un gaz parfait, les particules sont sans interaction les unes avec les autres. Le terme d'énergie potentielle microscopique est alors nul, et l'énergie interne se réduit à l'énergie cinétique microscopique du système :

$$U = E_{c\text{micro}} \quad (5)$$

Or l'énergie cinétique d'agitation des particules est mesurée par la température T du système. On en déduit la **première loi de Joule** :

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de T .

On admet cette année que pour n moles d'un gaz parfait, dont les particules sont ponctuelles, l'énergie interne a pour expression :

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (6)$$

Cette expression montre de façon évidente que l'énergie interne est une grandeur extensive. On peut définir l'énergie interne molaire, qui est intensive :

$$U_m = \frac{3}{2} RT \quad (7)$$

Cette formule est convenable lorsqu'on étudie un gaz réel monoatomique, c'est-à-dire dont chaque molécule est constituée d'un seul atome, comme les gaz inertes (He, Ne...). Pour les **gaz réels diatomiques** assimilables à des gaz parfaits, comme O_2 ou N_2 à basse pression (gaz parfois qualifiés de « gaz parfaits diatomiques »), la loi de Joule reste approximativement valable, mais l'expression de l'énergie interne dépend de la gamme de température :

basse T	T intermédiaire (y compris T ambiante)	haute T
$U_m = \frac{3}{2} RT$	$U_m = \frac{5}{2} RT$	$U_m = \frac{7}{2} RT$

Pour des gaz d'atomicité supérieure, l'expression de U est encore différente et dépend de la géométrie de la molécule (linéaire ou non). Pour le dioxyde de carbone CO_2 , qui est linéaire, $U_m = 3RT$.

2 Premier principe de la thermodynamique.

Un principe, en physique, est un énoncé qui n'est pas démontré, mais dont la validité est corroborée par l'expérience, et qui permet de bâtir une théorie à la fois explicative et prédictive. La thermodynamique classique est basée sur deux principes fondamentaux, auxquels on a adjoint un troisième principe. Le mot « principe » est donc équivalent au mot « axiome » qu'on utilise pour énoncer les fondements de la géométrie euclidienne, ou au mot « postulat » qu'on utilise pour la théorie classique d'électromagnétisme (postulats de Maxwell).

2.1 Premier énoncé.

On postule que, pour un **système isolé**, l'énergie est **conservative**, c'est-à-dire que :

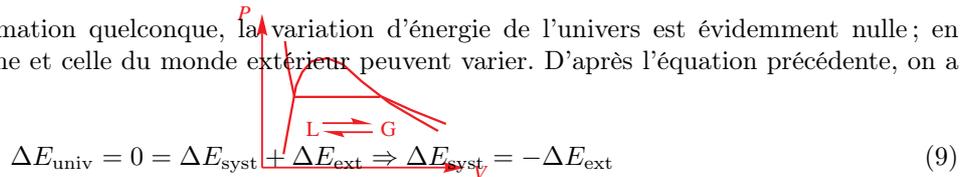
L'énergie E d'un système isolé est constante.

Le seul système réellement isolé qu'on connaisse est l'univers entier. En effet, il ne peut échanger ni matière ni énergie avec un monde qui lui soit extérieur. Le premier principe implique donc que l'énergie de l'univers soit constante.

Considérons maintenant un système quelconque. L'univers peut se décomposer en ce système et le monde extérieur à ce système : $\{\text{univers}\} = \{\text{système}\} \cup \{\text{extérieur}\}$. Il s'ensuit que l'énergie de l'univers est la somme de deux contributions :

$$E_{\text{univ}} = E_{\text{syst}} + E_{\text{ext}} \quad (8)$$

Au cours d'une transformation quelconque, la variation d'énergie de l'univers est évidemment nulle; en revanche, l'énergie du système et celle du monde extérieur peuvent varier. D'après l'équation précédente, on a alors :


$$\Delta E_{\text{univ}} = 0 = \Delta E_{\text{syst}} + \Delta E_{\text{ext}} \Rightarrow \Delta E_{\text{syst}} = -\Delta E_{\text{ext}} \quad (9)$$

2.2 Second énoncé.

L'équation précédente suggère évidemment que si l'énergie totale est restée constante, en revanche sa répartition a changé au sein de l'univers : il y a eu un transfert d'énergie entre le monde extérieur et le système. On sait que les échanges d'énergie peuvent se faire sous deux formes : le travail et la chaleur. Au cours d'une transformation quelconque, on peut donc écrire :

$$\Delta E_{\text{syst}} = W_{\text{reçu}} + Q_{\text{reçue}} \quad (10)$$

Les conventions de signe sont ici totalement explicitées. Un travail reçu et une chaleur reçue positifs induisent une augmentation de l'énergie du système, ce qui correspond à un transfert d'énergie du monde extérieur vers le système.

L'énergie étant une grandeur extensive, on sait que, dans le cas le plus général, sa variation au cours d'une transformation est due à des phénomènes de transfert et des phénomènes de création :

$$\Delta E = E_e + E_{cr} \quad (11)$$

Le travail et la chaleur échangés avec le milieu extérieur constituent le terme d'échange E_e . Dans la mesure où on postule que l'énergie est conservative, il n'y a pas de terme de création. Cependant, l'énergie peut revêtir différentes formes : chimique, nucléaire, cinétique potentielle, etc, et peut être convertie d'une forme à une autre, ce qui peut donner l'illusion (fausse) qu'il y a création d'énergie.

Si le système est macroscopiquement immobile (pas de mouvement d'ensemble) et qu'on néglige l'énergie potentielle macroscopique, on obtient l'**énoncé pratique du premier principe**. La variation d'énergie interne d'un système au cours d'une transformation est :

$$\Delta U = U_f - U_i = W_{\text{recu}} + Q_{\text{recue}} \quad (12)$$

Pour une transformation infinitésimale, l'énoncé du premier principe devient :

$$dU = \delta W_{\text{recu}} + \delta Q_{\text{recue}} \quad (13)$$

L'intérêt du premier principe est de pouvoir calculer les transferts thermiques au cours d'une transformation, pourvu qu'on connaisse la variation d'énergie interne du système et les travaux mis en jeu. En effet, ces deux dernières grandeurs sont généralement plus faciles à évaluer que la première.

2.3 Troisième énoncé ; équivalence entre travail et chaleur.

Considérons un système qui effectue une transformation cyclique, qui le ramène donc à son état initial ; la variation d'énergie interne au cours de la transformation est alors nulle :

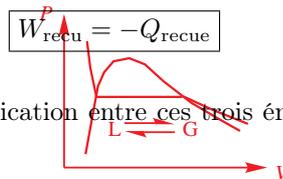
$$U_f = U_i \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (14)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

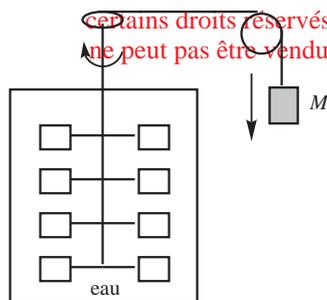
D'après la relation (11), on en déduit qu'au cours d'une **transformation cyclique** :

$$W_{\text{recu}} = -Q_{\text{recue}} \quad (15)$$

Même si on a montré des relations d'implication entre ces trois énoncés, on peut établir qu'ils sont en fait tous les trois équivalents.



Historiquement, c'est sous cette troisième forme que le premier principe a été approché pour la première fois. Il est issu de l'expérience de Joule et Mayer, qui a montré l'équivalence entre le travail et la chaleur.



Dans cette expérience, la chute d'une masse M connue entraîne la rotation d'un axe muni d'ailettes au contact d'un liquide (eau). La chute de la masse M fournit un travail à l'eau, dont la température augmente. Le liquide restitue ensuite l'énergie à l'extérieur sous forme de chaleur, et revient à son état initial. Dans le processus, l'eau reçoit un travail positif (elle le reçoit réellement), et reçoit une chaleur négative (elle la cède en réalité).

Cette expérience est d'une importance capitale, puisqu'elle a permis de montrer l'équivalence entre le travail et la chaleur, qui constituent deux modes de transfert d'une même grandeur (l'énergie). Le premier principe est d'ailleurs aussi connu sous le nom de **principe d'équivalence**.

3 Transformations isochores et isobares ; enthalpie.

3.1 Transformation isochore.

Pour une transformation isochore, le travail des forces pressantes est nul. Si on note W^* le travail des forces autre que les forces pressantes, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = Q_{\text{recue}} + W^* \quad (16)$$

On pourra utiliser sans démonstration le résultat suivant, à condition d'avoir soigneusement vérifié que les hypothèses nécessaires sont vérifiées.

Pour une **transformation isochore** sans travail autre que celui des forces pressante :

$$\Delta U = Q_{\text{recue}} = Q_v \quad (17)$$

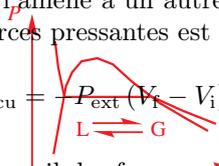
où on note Q_v la chaleur reçue à volume constant.

3.2 Transformation isobare ; enthalpie.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Considérons un système initialement à l'équilibre mécanique avec le milieu extérieur, soit $P_i = P_{\text{ext}}$. On lui fait subir une transformation monobare, qui l'amène à un autre état d'équilibre, pour lequel $P_f = P_{\text{ext}}$. La transformation étant monobare, le travail des forces pressantes est :

$$W_{p \text{ recu}} = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) \quad (18)$$



Écrivons le premier principe en séparant le travail des forces pressantes $W_{p \text{ recu}}$ des autres travaux W_{recu}^* :

$$\Delta U = U_f - U_i = W_{p \text{ recu}} + W_{\text{recu}}^* + Q_{\text{recue}} = -P_{\text{ext}} V_f + P_{\text{ext}} V_i + W_{\text{recu}}^* + Q_{\text{recue}} \quad (19)$$

Réarrangeons cette expression en se rappelant que $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$:

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = W_{\text{recu}}^* + Q_{\text{recue}} \quad (20)$$

Le terme $U_f + P_f V_f$ ne dépend que de l'état final, alors que le terme $U_i + P_i V_i$ ne dépend que de l'état initial. Le membre de gauche s'interprète donc comme la variation entre l'état initial et l'état final de la grandeur $U + PV$, homogène à une énergie et appelé **enthalpie**.

On appelle **enthalpie** du système la **fonction d'état** :

$$H = U + PV \quad (21)$$

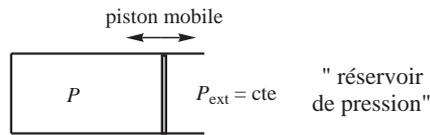
La relation (20), établie dans le cas d'une transformation monobare, devient alors :

$$\Delta H = H_f - H_i = W_{\text{recu}}^* + Q_{\text{recue}} \quad (22)$$

L'intérêt de la fonction enthalpie est de s'affranchir du travail des forces pressantes. En effet, la relation précédente n'est qu'une variante du premier principe, dans laquelle le travail des forces pressantes n'apparaît pas (il est caché dans l'enthalpie).

Considérons maintenant une transformation isobare, c'est-à-dire telle que la pression du système soit la même à tout instant de la transformation. En pratique, cela est réalisable si l'enceinte du système n'est pas

rigide; elle doit au contraire comprendre au moins un élément mobile (un piston par exemple), susceptible de permettre une évolution du volume intérieur.



Si la pression du système a tendance à augmenter, le piston se déplace de sorte à augmenter le volume intérieur, et inversement si la pression du système a tendance à diminuer. Dans tous les cas, il s'immobilise à la position telle que $P = P_{\text{ext}}$. Pour que la pression du système soit maintenue constante, il faut que la pression extérieure reste constante. Une transformation isobare est donc un cas particulier d'une transformation monobare avec équilibre de pression entre l'intérieur et l'extérieur à l'état initial et à l'état final. La relation (22) est donc valable pour les transformations isobares, et on pourra utiliser sans démonstration le résultat suivant :

Pour une **transformation isobare** sans travail autre que celui des forces pressantes :

$$\Delta H = Q_{\text{recue}} = Q_p \quad (23)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

où Q_p est la chaleur reçue à pression constante. Dans le cas général, la chaleur reçue par un système à pression constante et à volume constant n'est pas identique ($Q_p \neq Q_v$).

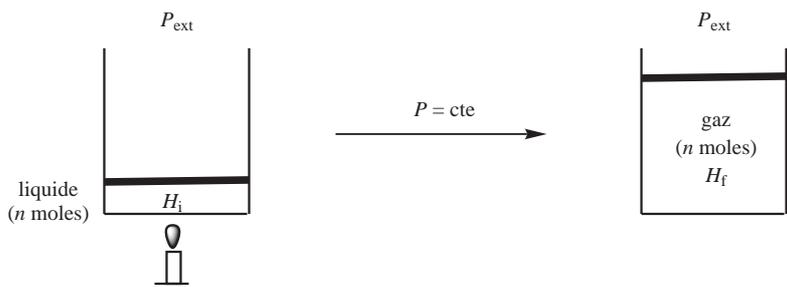
3.3 Enthalpie de changement d'état.

Au cours du changement d'état d'un corps pur, on opère la plupart du temps en chauffant au contact avec l'atmosphère, avec laquelle le système est à l'équilibre. La transformation est alors isobare et monobare. Comme le changement d'état ne fait intervenir aucun travail autre que celui des forces pressantes, on est dans le cas de la relation (23).

La **chaleur latente molaire** de changement d'état est l'énergie à fournir pour réaliser le changement d'état à pression constante d'une mole du corps pur étudié. Si le changement d'état est réalisé par chauffage, cette énergie est transférée au système sous forme de chaleur. C'est donc la chaleur reçue par le système à pression constante lors du changement d'état. On en déduit que la chaleur latente molaire n'est autre que la variation d'enthalpie d'une mole du système au cours du changement d'état, autrement dit la variation d'enthalpie molaire du système :

$$L_m = \Delta H_m \quad \Rightarrow \quad \Delta H = n L_m \quad (24)$$

Considérons par exemple n moles d'un liquide pur enfermé dans un cylindre fermé par un piston sans masse pouvant coulisser sans frottement, et au contact de l'atmosphère. On chauffe le contenu du cylindre afin de provoquer la vaporisation. Le piston se soulève petit à petit de sorte que l'équilibre de pression soit toujours réalisé entre l'intérieur et l'extérieur; la transformation est donc isobare.



Dans ce cas, la variation d'enthalpie du système au cours du changement d'état est proportionnelle à la chaleur latente de vaporisation :

$$\Delta H = H_f - H_i = n L_m \text{ vap} \quad (25)$$

La notation historique L_m pour la chaleur latente, est de plus en plus fréquemment remplacée par la notation ΔH_m , appelée abusivement **enthalpie molaire de changement d'état** (c'est en réalité une variation d'enthalpie). C'est en particulier le cas en thermochimie, où on utilise les notations suivantes :

$$L_m \text{ fus} = \Delta_{\text{fus}} H \quad ; \quad L_m \text{ vap} = \Delta_{\text{vap}} H \quad ; \quad L_m \text{ sub} = \Delta_{\text{sub}} H \quad (26)$$

L'indice m est fréquemment omis dans les notations de thermochimie, mais il s'agit bien d'enthalpies molaires. En cas de doute, l'unité permet de trancher entre enthalpie (extensive, en J) et enthalpie molaire (intensive, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

On définit également les enthalpies massiques de changement d'état h , qui sont égales aux chaleurs latentes massiques ℓ :

$$\Delta H = m \ell \Rightarrow \ell = \frac{\Delta H}{m} = \Delta h \quad (27)$$

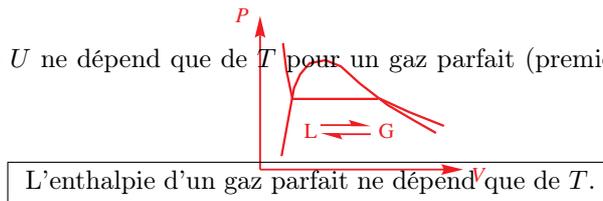
3.4 Enthalpie d'un gaz parfait.

BCPST1 Fenelon
 Nicolas Clatin 2007

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut écrire :

$$H = U + PV = U + nRT \quad (28)$$

Comme on a déjà vu que U ne dépend que de T pour un gaz parfait (première loi de Joule), on en déduit la **deuxième loi de Joule** :



Pour un **gaz parfait** ou un **gaz réel monoatomique** à température peu élevée, l'enthalpie molaire est :

$$H_m = U_m + RT = \frac{3}{2} RT + RT \Rightarrow H_m = \frac{5}{2} RT \quad (29)$$

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Pour un gaz réel diatomique, la deuxième loi de Joule est approximativement vérifiée, et on peut dresser un tableau directement issu de celui du paragraphe 1.3 :

basse T	T intermédiaire (y compris T ambiante)	haute T
$H_m = \frac{5}{2} RT$	$H_m = \frac{7}{2} RT$	$H_m = \frac{9}{2} RT$