

Fiche de cours Premier principe

Transformations, travail des forces de pression, premier principe, enthalpie, transitions de phase, calorimétrie

définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

1 TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES : LE VOCABULAIRE

Définition. Une **transformation** fait passer un système fermé d'un état d'équilibre initial (E_1) à un état d'équilibre final (E_2), sous l'effet d'une modification des contraintes imposées par le milieu extérieur. Les états intermédiaires, eux, ne sont pas nécessairement des états d'équilibre.

Notation. Les grandeurs du système sont notées sans indice (P, T, V); celles du milieu extérieur portent l'indice « ext » ($P_{\text{ext}}, T_{\text{ext}}$). Le préfixe **iso-** porte sur une grandeur *du système*, le préfixe **mono-** sur une grandeur *du milieu extérieur*.

Transformation	Définition	Conséquence immédiate
isochore	$V = \text{cte}$	$W_{\text{pression}} = 0$
isotherme	T définie à chaque instant et constante	$\Delta U = 0$ et $\Delta H = 0$ pour un gaz parfait
monotherme	$T_{\text{ext}} = \text{cte}$ (un seul thermostat)	$T_1 = T_2 = T_{\text{ext}}$ si les états extrêmes sont des équilibres
isobare	P définie à chaque instant et constante	$W = -P \Delta V$
monobare	$P_{\text{ext}} = \text{cte}$	$W = -P_{\text{ext}} \Delta V$ quel que soit le chemin
adiabatique	$Q = 0$ (paroi calorifugée, ou évolution rapide)	$\Delta U = W$
cyclique	$(E_2) = (E_1)$	$\Delta U = 0$ et $\Delta H = 0$

Définition. Une transformation est **quasi statique** si le système passe par une suite continue d'états d'équilibre interne : son évolution est lente devant les temps de relaxation internes, de sorte que P et T y restent définies et uniformes. Elle est **réversible** si elle est quasi statique et si le système reste à chaque instant en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur ($P = P_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$) : l'évolution inverse, obtenue en renversant le film, est alors elle aussi physiquement possible.

✗ ATTENTION — les quatre implications à ne pas inverser

Monotherme et quasi statique $\implies$ isotherme. Monobare et quasi statique (mécaniquement) $\implies$ isobare. Les réciproques sont fausses, et **une transformation monobare n'est en général pas isobare** : lorsqu'on pose brutalement une masse sur un piston, la pression du gaz n'est définie ni uniforme pendant toute l'évolution, alors que P_{ext} est bien constante. Enfin **réversible $\implies$ quasi statique**, mais une transformation quasi statique avec frottements secs sur le piston n'est pas réversible.

2 TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

Théorème — expression du travail élémentaire. Un fluide est enfermé dans un cylindre de section S fermé par un piston, le milieu extérieur exerçant sur la face externe du piston la pression P_{ext} . Si le piston se déplace de dx vers l'extérieur, la force pressante extérieure $\vec{F} = P_{\text{ext}} S (-\vec{u}_x)$ fournit au système le travail $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = -P_{\text{ext}} S dx$. Comme $dV = S dx$:

$$\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}} dV} \quad \text{et donc} \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV \quad \text{le long du chemin suivi.}$$

Ce résultat, établi sur le piston, se généralise à une paroi déformable quelconque.

Remarque. Le signe se contrôle sans calcul : **en compression le système reçoit du travail** ($dV < 0$ donc $\delta W > 0$), **en détente il en cède** ($\delta W < 0$). La convention est celle du programme : *toute grandeur d'échange est comptée positivement si elle est reçue par le système.*

Propriété — les trois cas usuels.

- **Transformation isochore** : $dV = 0$ à chaque instant, donc $W = 0$.
- **Transformation monobare** ($P_{\text{ext}} = P_0$ constante) : P_0 sort de l'intégrale, donc

$$W = -P_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_0 (V_2 - V_1),$$

sans aucune hypothèse sur le chemin — c'est la force de ce cas.

- **Transformation quasi statique et mécaniquement réversible** : l'équilibre mécanique impose $P = P_{\text{ext}}$ à chaque instant, donc $\delta W = -P \, dV$ où P est la pression du système, que l'équation d'état exprime en fonction de V . Pour un gaz parfait à température constante, $P = nRT/V$ et

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \, dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Propriété — interprétation graphique. Pour une transformation quasi statique et mécaniquement réversible, et pour elle seule, le point représentatif décrit une courbe dans le **diagramme de Clapeyron** (V, P) et

$$W = -\mathcal{A}$$

où $\mathcal{A}$ est l'**aire algébrique sous la courbe**, comptée positivement si V croît. Pour un **cycle**, $W = -\mathcal{A}_{\text{cycle}}$ avec $\mathcal{A}_{\text{cycle}}$ l'aire intérieure comptée positivement si le cycle est parcouru dans le sens **horaire**; ainsi

cycle horaire $\Rightarrow W < 0$ (moteur), cycle antihoraire $\Rightarrow W > 0$ (récepteur).

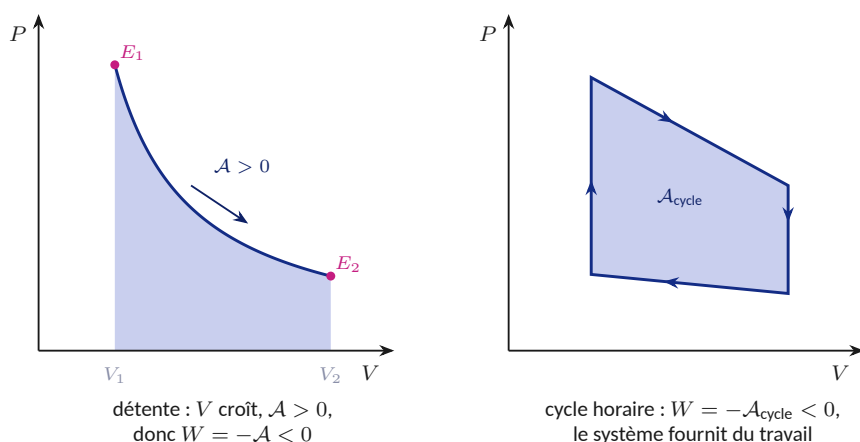


Figure 1 — Interprétation géométrique du travail des forces de pression dans le diagramme de Clapeyron, valable *uniquement* pour une transformation quasi statique et mécaniquement réversible. À gauche : $|W|$ est l'aire comprise entre la courbe et l'axe des volumes. À droite : sur un cycle, $|W|$ est l'aire intérieure, et le sens de parcours donne le signe.

✗ ATTENTION — le piège central du chapitre

$\delta W = -P_{\text{ext}} \, dV$ fait intervenir la pression **extérieure**, jamais celle du système. Écrire $W = -P \Delta V$ avec la pression du gaz n'est licite que si la transformation est **isobare**; écrire $W = -\int P \, dV$ avec la pression du gaz exige la **quasi-staticité mécanique**. Hors de ces cas, la pression du système peut même ne pas être définie, et la courbe n'existe pas dans le diagramme de Clapeyron : on ne la trace alors *pas*, on relie les deux points par un pointillé.

3 TRANSFERT THERMIQUE

Définition. Le **transfert thermique** Q est l'énergie échangée par le système avec l'extérieur *autrement* que par un travail macroscopique : à l'échelle microscopique, elle est transmise par l'agitation désordonnée des particules. Comme W , c'est une **grandeur d'échange**, comptée positivement si elle est reçue.

Propriété — les trois modes de transfert.

- **conduction** : transmission de proche en proche par l'agitation thermique, *sans* déplacement macroscopique de matière; seul mode possible dans un solide (cuillère dans une casserole);
- **convection** : transport par un *mouvement macroscopique* du fluide, naturel (air chaud qui monte au-dessus d'un radiateur) ou forcé (ventilateur, pompe); beaucoup plus efficace que la conduction dans les fluides;
- **rayonnement** : échange par ondes électromagnétiques, *sans support matériel*; seul mode possible à travers le vide (chaleur reçue du Soleil).

Définition. Un **thermostat** (ou source thermique) est un système dont la température reste uniforme et constante quels que soient les transferts thermiques qu'il échange : sa capacité thermique est très grande devant celle du système étudié. Exemples : l'atmosphère, la mer, un bain thermostaté, un mélange eau-glace à 0°C sous 1 bar.

✗ ATTENTION — adiabatique n'est pas isotherme

$Q = 0$ ne signifie pas $\Delta T = 0$: une compression adiabatique *échauffe* un gaz (le travail reçu augmente son énergie interne).

Réciproquement, une détente isotherme d'un gaz parfait a $\Delta U = 0$ donc $Q = -W > 0$: elle est tout sauf adiabatique. **Confondre les deux est l'erreur la plus coûteuse du chapitre.**

4 LE PREMIER PRINCIPE

Théorème — premier principe pour un système fermé. Il existe une fonction d'état extensive U , l'**énergie interne**, telle que pour tout système fermé macroscopiquement au repos dans les états initial et final,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

où W est le travail total reçu et Q le transfert thermique total reçu. Si le système est de plus animé d'un mouvement d'ensemble, $\Delta U + \Delta E_{c,macro} = W + Q$.

Propriété — forme entre deux états voisins. Entre deux états d'équilibre infiniment voisins,

$$dU = \delta W + \delta Q, \quad \text{soit} \quad dU = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q \text{ si seules les forces de pression travaillent.}$$

On écrit dU (différentielle d'une fonction d'état) mais δW et δQ (formes élémentaires qui ne sont pas des différentielles).

✖ **ATTENTION — statut de ΔU , statut de W et Q**

U est une **fonction d'état** : ΔU ne dépend que des états extrêmes, et peut donc se calculer sur *n'importe quel* chemin reliant ces deux états, en particulier un chemin fictif commode. W et Q , eux, dépendent du **chemin réellement suivi** : ce ne sont pas des fonctions d'état. On n'écrit donc jamais ΔW , jamais ΔQ , et on ne parle jamais de « la variation du travail ». Enfin W et Q ne sont pas « contenus » dans le système : seule leur somme est une variation de contenu.

Méthode — la méthode universelle du chapitre. (i) **définir le système** (fermé !) et recenser ses échanges ; (ii) préciser la nature de la transformation et en déduire les conditions imposées par l'extérieur, ce qui donne l'état final ; (iii) calculer ΔU (ou ΔH) *par la fonction d'état*, à partir des seuls états extrêmes ; (iv) calculer W *sur le chemin réel* ; (v) en déduire $Q = \Delta U - W$. Jamais l'inverse : Q est presque toujours l'inconnue du problème.

Propriété — extensivité. Si un système se décompose en sous-systèmes disjoints, $U = \sum_i U_i$ et $H = \sum_i H_i$. Un bilan sur le système total est donc la somme des bilans partiels : c'est ce qui permet de traiter un mélange, un corps pur diphasé, ou l'ensemble « contenu + calorimètre ».

5 ÉNERGIE INTERNE, ENTHALPIE, CAPACITÉS THERMIQUES

Définition. La **capacité thermique à volume constant** est $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ et la **capacité thermique à pression constante** $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$, toutes deux en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. On note $c = C/m$ (massique, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) et $C_m = C/n$ (molaire, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Définition. L'**enthalpie** d'un système est la fonction d'état extensive

$$H = U + PV$$

où P est la pression du système (définie dans les états d'équilibre considérés). Elle s'exprime en joules.

Théorème — bilan enthalpique en transformation monobare. Pour une transformation **monobare** ($P_{\text{ext}} = P_0$) telle que le système soit en **équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final** ($P_1 = P_2 = P_0$) :

$$\Delta H = Q_P$$

Démonstration. Le premier principe donne $\Delta U = W + Q$ avec, la transformation étant monobare, $W = -P_0(V_2 - V_1)$. Donc

$$Q = \Delta U + P_0(V_2 - V_1) = (U_2 + P_0V_2) - (U_1 + P_0V_1) = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = H_2 - H_1,$$

la troisième égalité utilisant $P_1 = P_2 = P_0$. C'est tout l'intérêt de H : elle transforme le transfert thermique, grandeur de chemin, en variation d'une fonction d'état.

Théorème — lois de Joule et conséquences pour le gaz parfait. Pour tout gaz parfait :

- **première loi de Joule** : U ne dépend que de T , donc $dU = C_V dT$ et $\Delta U = C_V \Delta T$ si C_V est constante ;
- **deuxième loi de Joule** : $H = U + PV = U(T) + nRT$ ne dépend que de T , donc $dH = C_P dT$ et $\Delta H = C_P \Delta T$ si C_P est constante.

En dérivant $H = U + nRT$ par rapport à T , on obtient la **relation de Mayer**

$$\boxed{C_P - C_V = nR} \quad C_{Pm} - C_{Vm} = R, \quad \text{et avec } \gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1 : \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}.$$

Gaz parfait	C_{Vm}	C_{Pm}	γ	$C_{Vm} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Exemples
monoatomique	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$5/3 \approx 1,67$	12,5	He, Ar, vapeurs métalliques
diatomique (usuel)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$7/5 = 1,40$	20,8	N ₂ , O ₂ , air, H ₂ , CO

Théorème — phase condensée incompressible et indilatable. Le volume est constant, donc U et H ne dépendent que de T , et

$$\boxed{dU \approx dH = m c dT, \quad C_P \approx C_V \equiv C = m c}$$

Justification pour H : $H = U + PV$ avec $V = \text{cte}$, donc $\Delta H = \Delta U + V \Delta P$. Pour 1 kg d'eau, $v = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$: une variation de pression de 1 bar donne $v \Delta P = 100 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, à comparer aux $c \Delta T = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ que coûte *un seul* kelvin. Le terme de pression est donc négligeable : **pour une phase condensée, $h \approx h(T)$ et il est inutile de distinguer c_P et c_V .**

★ **EXEMPLE — les capacités thermiques à connaître**

Eau liquide : $c = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ — **l'ordre de grandeur à citer**, remarquablement élevé, qui fait de l'eau le fluide caloporteur universel. Glace : $2,1 \times 10^3$; vapeur d'eau : $c_P \approx 2,0 \times 10^3$; air : $c_P \approx 1,0 \times 10^3$; métaux usuels : $0,13 \times 10^3$ à $0,90 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ (cuivre 385, fer 460, aluminium 900). Pour les solides, la **loi de Dulong et Petit** donne le repère $C_m \approx 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: c'est bien $c = 25/M$ qui explique le faible c massique des métaux lourds. Repère de calcul : chauffer 1 L d'eau de 20°C à 100°C demande $4,18 \times 10^3 \times 80 = 334 \text{ kJ}$, soit un peu plus de 5 min sous 1 kW.

6 TRANSITIONS DE PHASE

Définition. À la température T , sous la pression d'équilibre $P_{\text{sat}}(T)$, l'**enthalpie massique de changement d'état** $\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$ est la variation d'enthalpie par unité de masse lors du passage *complet* de la phase 1 à la phase 2, à T et P constantes. La transformation étant alors monobare, c'est aussi le transfert thermique massique à fournir :

$$\boxed{Q = m \Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)} \quad \Delta h_{2 \rightarrow 1} = -\Delta h_{1 \rightarrow 2}.$$

Valeurs à connaître pour l'eau : $\Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\Delta h_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}) = 2256 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 2,3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Au point triple, $\Delta h_{\text{sub}} = \Delta h_{\text{fus}} + \Delta h_{\text{vap}}$.

Propriété — enthalpie d'un système diphasé. L'enthalpie étant extensive, un système de masse m de titre en vapeur x_v vérifie $H = m_\ell h_\ell + m_v h_v$, soit

$$h = (1 - x_v) h_\ell + x_v h_v = h_\ell + x_v \Delta h_{\text{vap}},$$

où h_ℓ et h_v sont les enthalpies massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante à la température considérée.

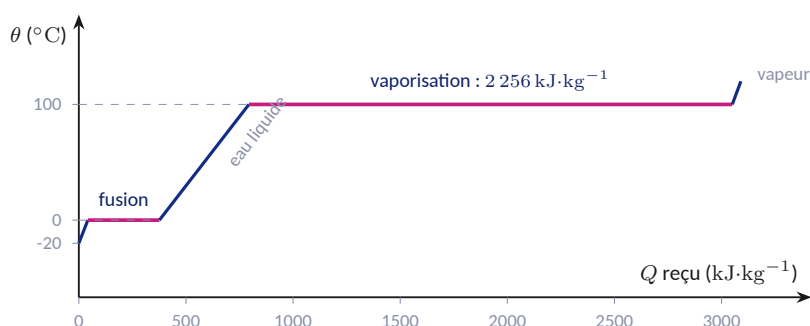


Figure 2 — Courbe de chauffage de 1 kg d'eau sous 1 bar, de -20°C à 120°C . Les **paliers** correspondent aux changements d'état : pendant toute leur durée, le système reçoit de l'énergie *sans que sa température varie*. Les longueurs relatives parlent d'elles-mêmes : réchauffer la glace coûte 42 kJ, la fondre 334 kJ, porter l'eau de 0°C à 100°C 418 kJ, et la vaporiser 2 256 kJ — soit *cinq fois* plus que le chauffage du liquide et *sept fois* plus que la fusion.

Méthode — bilan énergétique avec changement d'état. L'enthalpie étant une fonction d'état, on **décompose le chemin** en étapes élémentaires dont le bilan est connu, sans se préoccuper du chemin réel : paliers de chauffage ($\Delta H = m c \Delta T$, une phase à la fois, avec le c de cette phase) et paliers de changement d'état ($\Delta H = m \Delta h_{1 \rightarrow 2}$, à température constante). Puis on somme. **Il faut impérativement vérifier que chaque changement d'état va bien jusqu'à son terme** : si l'énergie disponible ne suffit pas, l'état final est diphasé et c'est la *masse convertie* qui est l'inconnue, la température restant celle du palier.

7 CALORIMÉTRIE

Définition. Un **calorimètre** est une enceinte **calorifugée** ($Q = 0$ pour l'ensemble de son contenu) dont l'intérieur est à la pression atmosphérique constante : la transformation subie par le contenu est donc à la fois **adiabatique et monobare**, ce qui donne, par le bilan enthalpique,

$$\Delta H_{\text{total}} = \sum_i \Delta H_i = 0$$

Le **vase calorimétrique et ses accessoires** (agitateur, thermomètre, résistance) participent aux échanges : on les caractérise par une capacité thermique globale C_{cal} , souvent donnée sous forme de **valeur en eau** μ définie par $C_{\text{cal}} = \mu c_{\text{eau}}$ — c'est la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique.

Méthode — méthode des mélanges. Le calorimètre, de capacité C_{cal} , contient une masse m_1 d'eau à l'équilibre thermique à T_1 ; on y introduit un corps de masse m_2 , de capacité massique c_2 , à la température T_2 . L'ensemble évolue vers l'équilibre à T_f , et $\Delta H_{\text{total}} = 0$ s'écrit

$$(m_1 c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})(T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0 \implies T_f = \frac{(m_1 c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}})T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}} + m_2 c_2}$$

T_f est une **moyenne pondérée** des températures initiales, les poids étant les capacités thermiques : elle est donc *toujours* comprise entre T_1 et T_2 — contrôle à faire systématiquement. Résolue en c_2 , la même relation mesure une capacité thermique massique ; résolue en C_{cal} avec deux masses d'eau, elle étalonne le calorimètre.

✗ ATTENTION — les trois fautes de calorimétrie

(i) **Oublier C_{cal}** : le calorimètre se met à la température finale lui aussi, et sa capacité n'est pas négligeable. (ii) **Oublier un palier de changement d'état** : introduire de la glace à 0°C , c'est apporter $m \Delta h_{\text{fus}}$ en plus du $m c_{\text{eau}}(T_f - 0)$. (iii) **Supposer la fusion totale sans la vérifier** : si le calcul donne $T_f < 0^\circ\text{C}$ alors qu'il reste de l'eau liquide, l'hypothèse est absurde et l'état final est en réalité le palier $T_f = 0^\circ\text{C}$ avec coexistence glace-eau.

8 COMPLÉMENT NUMÉRIQUE (PYTHON)

Remarque. Le programme ne prévoit *aucune* capacité numérique exigible dans cette partie. Les deux fonctions ci-dessous servent à contrôler un travail calculé par intégration et une température finale de calorimétrie.

```
1 import numpy as np
2 from scipy.optimize import brentq
3
4 def travail(Pext, V1, V2, N=20000):          # W = - integrale de Pext dV
5     V = np.linspace(V1, V2, N)              # Pext : fonction du volume
6     return -np.trapezoid(Pext(V), V)
7
8 n, R, T = 1.0, 8.314, 300.0
9 print(travail(lambda V: n*R*T/V, 1.0e-3, 5.0e-3)) # -> -4014 J = -nRT ln 5
10 print(travail(lambda V: 1.0e5 + 0*V, 1.0e-3, 5.0e-3)) # -> -400 J (monobare)
11
12 ceau, cfer, Lf = 4180.0, 460.0, 334.0e3
13 def bilan(Tf, mg=0.050, m1=0.300, Ccal=85.0, T1=293.15):
14     """Enthalpie totale : glace a 0 degC + eau a T1 + calorimetre."""
15     return (mg*Lf + mg*ceau*(Tf-273.15)) + (m1*ceau + Ccal)*(Tf-T1)
16
17 print(brentq(bilan, 250.0, 300.0) - 273.15)    # -> 6.5 degC
```

9 DÉMONSTRATIONS ET RÉSULTATS À SAVOIR REFAIRE

- **Travail élémentaire** $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$: force pressante sur le piston, projection sur son déplacement, $dV = S dx$.
- **Travail isotherme quasi statique d'un gaz parfait** $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$: équilibre mécanique $P = P_{\text{ext}}$, équation d'état, intégration.
- **Interprétation géométrique** du travail et signe sur un cycle selon le sens de parcours.
- **Bilan enthalpique monobare** $\Delta H = Q_P$: premier principe, $W = -P_0 \Delta V$, puis $P_1 = P_2 = P_0$.
- **Deuxième loi de Joule et relation de Mayer** : $H = U + nRT$ pour un gaz parfait, dérivation par rapport à T .
- **Négligeabilité du terme PV** pour une phase condensée, par comparaison numérique.
- **Bilan de calorimétrie** et expression de la température finale comme moyenne pondérée.

► SAVOIR-FAIRE

- Définir le système adapté à la question posée et exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.
- Classer une transformation (isochore, iso/monobare, iso/monotherme, adiabatique, quasi statique, réversible, cyclique) et en tirer les conséquences sur W , Q , ΔU , ΔH .
- Évaluer le travail des forces de pression par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné ; l'interpréter géométriquement dans le diagramme de Clapeyron.
- Distinguer qualitativement conduction, convection et rayonnement ; identifier un thermostat dans une situation expérimentale.
- Écrire le premier principe pour un système fermé, entre deux états quelconques ou entre deux états voisins ; distinguer le statut de ΔU de celui de W et de Q ; calculer Q connaissant W et ΔU .
- Écrire le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie pour une transformation monobare avec équilibre mécanique initial et final.
- Exprimer $U_m(T)$ et $H_m(T)$ pour un gaz parfait, justifier $h \approx h(T)$ pour une phase condensée, citer $c_{\text{eau}} \approx 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Exploiter l'extensivité de U et de H et mener un bilan énergétique comportant une ou plusieurs transitions de phase, en vérifiant qu'elles sont complètes.
- Mener un calcul de calorimétrie : température finale, capacité thermique massique, capacité thermique du calorimètre, enthalpie de fusion.

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- Travail : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$; isochore $W = 0$; monobare $W = -P_{\text{ext}} \Delta V$; quasi statique mécaniquement réversible $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$; isotherme quasi statique d'un gaz parfait $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$.
- Premier principe : $\Delta U = W + Q$; $dU = \delta W + \delta Q$; adiabatique $\Delta U = W$; cycle $\Delta U = 0$ donc $W = -Q$.
- Enthalpie : $H = U + PV$; monobare avec équilibre mécanique aux extrémités $\Delta H = Q_P$; isochore $\Delta U = Q_V$.
- Gaz parfait : $\Delta U = C_V \Delta T$, $\Delta H = C_P \Delta T$; $C_P - C_V = nR$; $\gamma = C_P/C_V$; $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$; $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$ et $\gamma = \frac{5}{3}$ (monoatomique), $\frac{5}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5}$ (diatomique).
- Phase condensée : $\Delta U \approx \Delta H = m c \Delta T$; $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $c_{\text{glace}} = 2,1 \times 10^3$, $c_P(\text{air}) = 1,0 \times 10^3$; Dulong et Petit $C_m \approx 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Transitions de phase : $Q_P = m \Delta h_{1 \rightarrow 2}$; $\Delta h_{\text{fus}}(\text{glace}) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\Delta h_{\text{vap}}(\text{eau}, 100^\circ \text{C}) = 2256 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $h = h_\ell + x_v \Delta h_{\text{vap}}$.
- Calorimétrie : $\sum_i \Delta H_i = 0$; $C_{\text{cal}} = \mu c_{\text{eau}}$; $T_f = \text{moyenne des } T_i \text{ pondérée par les capacités thermiques}$.

✗ PIÈGES

- Écrire $W = -P \Delta V$ avec la pression du système alors que la transformation n'est ni isobare ni quasi statique : c'est P_{ext} qui intervient dans $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$.
- Confondre **monobare** et **isobare**, **monotherme** et **isotherme** : « mono » parle de l'extérieur, « iso » du système.
- Confondre **adiabatique** et **isotherme** ; croire que $Q = 0$ entraîne $\Delta T = 0$, ou que $\Delta T = 0$ entraîne $Q = 0$.
- Traiter W ou Q comme des fonctions d'état : écrire ΔW , ΔQ , ou « le travail contenu dans le gaz ».
- Se tromper de signe du travail en compression : le système *reçoit* du travail, donc $W > 0$.
- Utiliser $\Delta H = Q$ hors transformation monobare (par exemple sur une transformation isochore, où c'est $\Delta U = Q_V$).
- Tracer dans le diagramme de Clapeyron une transformation brutale (détente dans le vide, masse posée d'un coup) : le chemin n'y existe pas, et l'aire sous une courbe inventée n'a aucun sens.
- Confondre C_P et C_V pour un gaz : l'écart nR n'est pas petit (40 % pour un gaz diatomique). Pour une phase condensée, en revanche, les distinguer est inutile.
- Utiliser $\Delta U = C_V \Delta T$ pour un gaz réel, ou $U = \frac{3}{2}nRT$ pour un gaz diatomique.
- Oublier la capacité thermique du calorimètre, ou un palier de changement d'état, ou ne pas vérifier que ce changement d'état est complet.
- Mélanger kelvins et degrés Celsius : les *écarts* de température sont identiques dans les deux échelles, mais toute formule contenant T seul (gaz parfait) exige des kelvins.