PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

I – Introduction

Un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur peut se faire sous deux formes :
- le travail (W), résultant de forces appliquées au système (énergie d'origine macroscopique).
- le chaleur (Q), résultant d'un contact thermique (énergie d'origine microscopique).

Convention de signe :

L'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur est :
W ou Q > 0 : l'énergie est reçue par le système
W ou Q < 0 : l'énergie est cédée par le système
(principe de l'égoïsme (ou du porte-monnaie) : ce qui est reçu est positif et ce qui est donné est négatif)
W et Q ne sont pas des fonctions d'état.

II – Energie interne et premier principe

1) Définition générale

L'énergie totale d'un système (E_{tot}) peut se décomposer en : $E_{tot} = U_{ext} + U_{int}$

U_{ext} : énergie externe. Elle ne dépend que du mouvement d'ensemble (mouvement macroscopique du système). Ex : bouteille de gaz en mouvement. $U_{ext} = 0$ si le système est au repos.
U_{int} : énergie interne. Elle ne dépend pas du mouvement d'ensemble. U_{int} ne dépend que de l'état physique du système (liée à l'énergie des molécules, énergie stockée dans le système. U_{int} est la somme des énergies cinétiques et potentielles de toutes les molécules.

2) Formulation macroscopique du 1er principe

Premier principe : A TOUT SYSTEME THERMODYNAMIQUE, ON PEUT ASSOCIER UNE FONCTION D'ETAT, NOTEE U ET APPELEE ENERGIE INTERNE. LA VARIATION DE U (ΔU) AU COURS D'UNE TRANSFORMATION EST EGALE A L'ENERGIE ECHANGEE ENTRE LE SYSTEME ET LE MILIEU EXTERIEUR.

$\Delta U = W + Q$ U, W et Q sont des énergies et s'expriment en Joules (J)

▫ U est une fonction d'état
▫ Le premier principe est un principe de conservation : variation d'énergie interne = énergie échangée.
▫ Il n'existe donc uniquement que deux formes d'échange d'énergie : le travail et la chaleur.

3) Propriété de l'énergie interne

- U est une grandeur intensive
- U est une fonction d'état → la ΔU ne dépend pas du chemin suivi mais que des états I et F.

$$\Delta U = U(F) - U(I)$$

- U est exprimée en Joules.
- Pour une transformation cyclique (EI = EF), ΔU = 0. Dans ce cas on a Q = – W. C'est le principe d'équivalence chaleur-travail. Un échange d'énergie sous forme macroscopique (W) est formellement identique à un échange d'origine microscopique (Q).

- Expression différentielle du premier principe :

On considère une transformation infinitésimale.

$$\begin{pmatrix} P \\ V \\ T \end{pmatrix} \xrightarrow{dt} \begin{pmatrix} P+dP \\ V+dV \\ T+dT \end{pmatrix}$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

dU : variation infinitésimal d'énergie en J
dW : échange infinitésimal d'énergie sous forme de travail en J
dQ : échange infinitésimal d'énergie sous forme de chaleur en J

dU est une différentielle totale exacte, δW et δQ n'en sont pas.

U est une fonction d'état ⇔ dU est une différentielle totale exacte

$$\Leftrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\Leftrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\Leftrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P}$$ (dérivées croisées égales)

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial P}$$

Remarque : P, V et T sont liés par une équation d'état donc il n'y a que deux variables indépendantes. Exemple : T et V avec P = nRT/V. Il y a trois couples de variables indépendantes : (P,V) (P,T) et (T,V).

- Le premier principe est valable pour toutes les transformations (réversibles ou pas).

III – Echanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur

1) Le travail (W)

a) *Rappels de mécanique du point*

Travail d'une force $\vec{F}$ lors d'un déplacement élementaire $d\vec{\ell}$.

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$

δW : travail élémentaire durant le déplacement dl en J
F : force appliquée au système en N
dl : déplacement élémentaire en m

$$W_{AB}\left(\vec{F}\right) = \int_A^B \delta W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$ travail global de A à B

W_{AB} dépend de A et B et du chemin suivi pour aller de A et B (si $\vec{F}$ est non conservative).

b) *Travail des forces de pression*

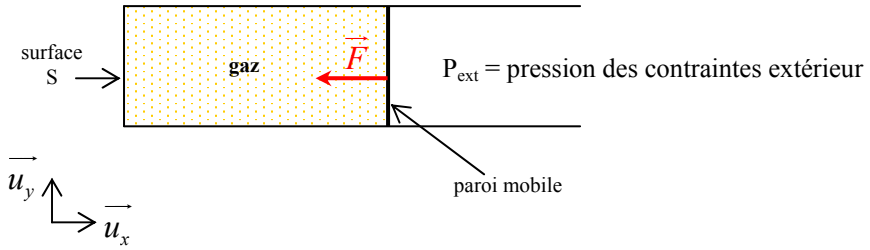


figure 1

On considère que toutes les forces appliquées au système se modélisent comme une force unique $\vec{F}$.

$d\vec{\ell}$: déplacement élémentaire de la paroi mobile $d\vec{\ell} = dx \cdot \vec{u_x}$ (dx algébrique)

$$\delta W = \vec{F_{ext}} \cdot d\vec{\ell} = -F_{ext}dx = -P_{ext}Sdx = -P_{ext}dV \qquad (F_{ext} = P_{ext}S)$$

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

- si dV > 0, δW < 0, le système cède du travail au milieu extérieur.
- si dV < 0, δW > 0, le système reçoit du travail.

Cas réversible ⇔ transformation quasi statique (P = P_{ext}, T = T_{ext}) donc $\delta W = -PdV$.

c) *Travail des forces de pression*

▪ Transformation isochore V = constante. dV = 0 donc δW = 0
si on va de A à B :

$W_{AB}\left(\vec{F}\right)=\int_A^B \delta W = 0$ l'échange sous forme de travail est nul

▪ Détente spontanée réversible :

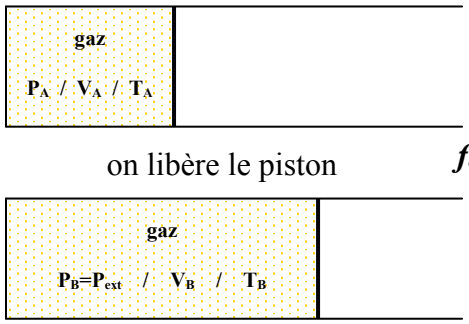


figure 2

Le piston est bloqué à l'état A. On le libère et le gaz se dilate si $P_A > P_{ext}$.

Le système évolue jusqu'à l'équilibre mécanique ($P_B = P_{ext}$).
La transformation est brutale donc non-quasi-statique. Elle est donc irreversible.

$\delta W = -P_{ext}dV \qquad W_{AB}=\int_A^B \delta W = -\int_A^B P_{ext}dV$

P_{ext} = constante donc $W_{AB}=-P_{ext}\int_A^B dV = -P_{ext}\left(V_B - V_A\right)$

$W_{AB}<0$ donc le système fournit de l'énergie (sous forme de travail).

d) Aspects graphiques

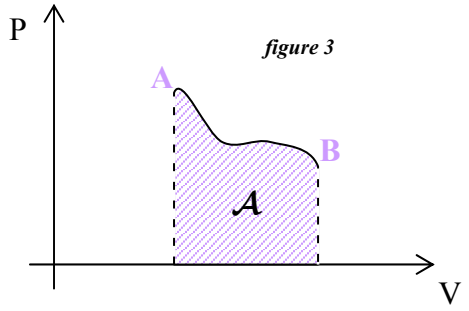


figure 3

La courbe P = f(V) est appelée diagramme de Clapeyron. On considère une transformation réversible de A à B :

$\delta W = -PdV$

$W_{AB}=-\int_A^B PdV = -\mathcal{A}$

$\mathcal{A}$ est l'aire algébrique sous la courbe (définition de l'intégrale).

▪ On considère deux chemins différents pour aller de A et B :

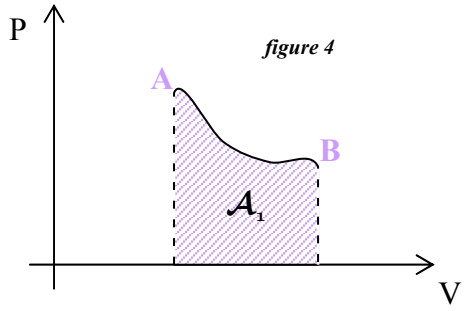


figure 4

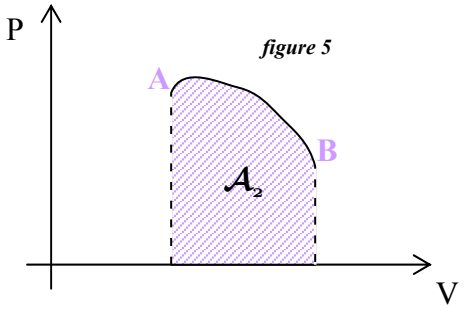
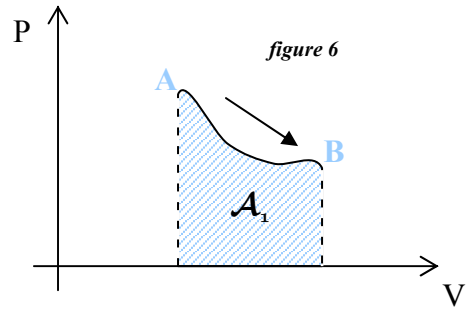
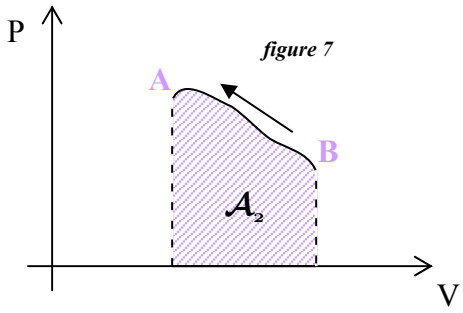


figure 5

On constate que $\mathcal{A}_1 \neq \mathcal{A}_2$ donc $W_{AB}^{(1)} = W_{AB}^{(2)}$. Le travail dépend donc du chemin suivi pour aller de A à B. W n'est pas une fonction d'état.

▪ Cas d'une transformation cyclique : A → B → A





Travail total lors du cycle ABA :

$W_{tot} = W_{AB} + W_{BA} = -\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2$ $\quad |\mathcal{A}_1| < |\mathcal{A}_2|$ $\quad$ W > 0 dans ce cas précis.

Si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique (anti-horaire), le travail total est positif. Le système a alors reçu du travail : c'est un cycle récepteur.
Exemple de cycle récepteur : réfrigérateur

Si le cycle est parcouru dans le sens horaire, le travail total est négatif. Le système a alors donné du travail : c'est un cycle moteur.
Exemple de cycle moteur : moteur de voiture

2) La chaleur (Q)

La chaleur **Q** est une quantité différente de la température. La chaleur est un échange d'énergie (donc il s'exprime en Joules) et n'est pas une fonction d'état (contrairement à la température).

a) Expression de la chaleur pour une transformation infinitésimale réversible

A priori, Q dépend des variations de P, V et T (dP, dV, dT). Or, P, V et T sont liés par une équation d'état donc il n'y a que deux variables indépendantes. On a trois couples de variables indépendantes : (P,V), (P,T) et (T,V) au choix. Il y a donc trois expressions de Q :

$$\begin{cases} \delta Q_{rev} = n\left(C_V dT + \ell dV\right) & (1) \\ \delta Q_{rev} = n\left(C_P dT + h dP\right) & (2) \\ \delta Q_{rev} = n\left(\mu dP + \lambda dV\right) & (3) \end{cases}$$

Remarque : pour un cas réversible, il n'y a pas de formule générale.

Les trois équations font ressortir 6 coefficients appelés coefficients thermodynamiques : C_V, ℓ, C_P, h, μ et λ. Ils sont des caractéristiques du système considéré. Ce sont des coefficients

molaires (relatifs à 1 mole). Il existe aussi des coefficients thermiques massiques (relatifs à 1g) :

$$\tilde{C}_V = \frac{C_V}{M} \qquad \tilde{\ell} = \frac{\ell}{M} \qquad \tilde{C}_P = \frac{C_P}{M} \qquad \tilde{h} = \frac{h}{M} \qquad \tilde{\mu} = \frac{\mu}{M} \qquad \tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{M}$$

$$\delta Q_{rev} = nC_V dT + n\ell dV = nM\tilde{C}_V dT + nM\tilde{\ell} dV = m\left(\tilde{C}_V dT + \tilde{\ell} dV\right)$$

b) *Signification physique des coefficients thermiques*

$\delta Q_{rev} = nC_V dT + n\ell dV$ prenons **n = 1 mole** pour simplifier les calculs

$\delta Q_{rev} = C_V dT$ si le volume est constant

donc $C_V = \frac{\delta Q_{rev}}{dT}$ pour une transformation isochore.

C_V est donc la chaleur échangée pour faire varier la température d'une mole de gaz à volume constant.
C_V : capacité thermique (ou calorifique) molaire à volume constant en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Par le même raisonnement, on peut retrouver tous les coefficients :

Coefficient	Unité	Nom
C_V	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	Capacité thermique (ou calorifique) molaire à volume constant
ℓ	$J.m^{-3}.mol^{-1}$	Chaleur latente molaire de détente (ou de dilatation) isotherme
C_P	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	Capacité thermique (ou calorifique) molaire à pression constante
h	$J.Pa^{-1}.mol^{-1}$	Chaleur latente molaire de compression isotherme
μ	$J.Pa^{-1}.mol^{-1}$	Chaleur latente molaire de compression isochore
λ	$J.m^{-3}.mol^{-1}$	Chaleur latente molaire de détente (ou de dilatation) isobare

c) *Relations entre les coefficients thermiques*

(2) $\delta Q_{rev} = C_P dT + h dP$ (n = 1)

Or P est une variable d'état ⇔ dP est une différentielle totale exacte

$$\Leftrightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

En remplaçant dans (2) : $dQ = C_P dT + h\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + h\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$

$$dQ = \underbrace{\left[C_P + h\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]}_{C_V} dT + \underbrace{h\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}_{\ell} dV$$

On a donc $\begin{cases} C_V - C_P = h\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \ell = h\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} h = (C_V - C_P)\cdot\dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = (C_V - C_P)\left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \ell = \underbrace{(C_V - C_P)\left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_V}_{\ell}\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{cases}$

Or $\left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1$ donc $\left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_P$

Finalement, on a :

$\begin{cases} h = -(C_P - C_V)\cdot\left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \ell = -(C_P - C_V)\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_P \end{cases}$ de manière analogue, on a : $\begin{cases} \mu = C_V \cdot \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ \lambda = C_P \cdot \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_P \end{cases}$

ℓ et h ne sont pas indépendant, on peut les calculer si on connaît C_P, C_V et l'équation d'état.

d) Relations entre les coefficients thermiques pour un gaz parfait

▪ Gaz parfait monoatomique :

D'après la théorie cinétique $U = \frac{3}{2}nRT$ et $dU = \frac{3}{2}nRdT$.
D'après le premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta W + \delta Q$

α) transformation isochore

$dV = 0 \qquad \delta W = 0 \qquad$ donc $\quad dU = \delta Q$
$\delta Q = nC_V dT + n\ell dV = nC_V dT$
$dU = \frac{3}{2}nRdT = nC_V dT \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_V = \frac{3}{2}R}$ pour un gaz parfait monoatomique.

β) transformation isobare

$\delta Q = nC_P dT + nhdP = nC_P dT$
$dU = \frac{3}{2}nRT \qquad \delta W = -PdV \qquad$ (réversible)

d'après le premier principe, $dU = \delta W + \delta Q$ donc $\frac{3}{2}nRdT = nC_P dT - PdV$

Pour un gaz parfait $PV = nRT \quad \Leftrightarrow \quad PdV + \underbrace{VdP}_{0} = nRdT$

$PdV = nRdT$, puis on a : $\frac{3}{2}nRdT = nC_P dT - nRdT$ donc enfin $\boxed{C_P = \frac{5}{2}R}$

γ) relation de Mayer

Pour un gaz parfait (monoatomique ou polyatomique), on a $\boxed{C_P - C_V = R}$

La valeur de C_V est liée au nombre de degrés de liberté (½R par degré de liberté).

Gaz parfait	Degrés de liberté	C_V	C_P
Monoatomique	**3** (3 translations)	3/2 R	5/2 R
Diatomique	**5** (3 translations et 2 rotations)	5/2 R	7/2 R
Diatomique avec vibration "Polyatomiques"	**7** (3 translations, 2 rotations, 2 vibrations)	7/2 R	9/2 R

δ) le coefficient γ

Définition $\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V}}$ on a aussi : $\begin{cases} C_P - C_V = R \\ \gamma = \frac{C_P}{C_V} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \end{cases}$

e) Expression de la chaleur pour le gaz parfait

$\ell = (C_P - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \qquad T = \frac{PV}{nR} \qquad \ell = \frac{(C_P - C_V)}{R}\frac{P}{n} \qquad \boxed{\ell = \frac{P}{n}}$

de même $h = -(C_P - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \qquad \boxed{h = \frac{-V}{n}}$

pour un gaz parfait :

$$\begin{cases} \delta Q_{rev} = nC_V dT + PdV \\ \delta Q_{rev} = nC_P dT - VdP \end{cases}$$

3) Exemples de calcul de Q

a) Transformation isotherme réversible

$$\begin{pmatrix} T_A \\ P_A \\ V_A \end{pmatrix} \xrightarrow[rev]{[T]} \begin{pmatrix} T_B = T_A \\ P_B \\ V_B \end{pmatrix} \qquad \delta Q = nC_V dT + n\ell dV$$

Pour un gaz parfait $\ell = \frac{P}{n}$ et $PV = nRT$

$$Q_{AB} = \int_A^B PdV = \int_A^B nRT\frac{dV}{V} = nRT_A\int_A^B \frac{dV}{V} \quad \text{d'où } Q_{AB} = nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$Q_{AB} \neq 0$ la température est constante et pourtant le système échange de la chaleur.

b) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

La transformation est adiabatique donc $\delta Q = 0$. Elle est aussi irréversible donc on peut écrire :

$$\begin{cases} \delta Q_{rév} = nC_V dT + n\ell dV = 0 \\ \delta Q_{rév} = nC_P dT + nhdP = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} nC_V dT = -n\ell dV & (1) \\ nC_P dT + = -nhdP & (2) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} nC_V dT = -n\ell dV & (1) \\ nC_P dT + = -nhdP & (2) \end{cases}$$

$$\frac{(2)}{(1)} \Leftrightarrow \frac{C_P}{C_V} = \frac{h}{\ell}\frac{dP}{dV} \quad \text{or} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \text{donc } \gamma = \frac{h}{\ell}\frac{dP}{dV} \quad (3)$$

Pour un gaz parfait, on a : $\ell = \frac{P}{n}$ et $h = \frac{-V}{n}$

▪ Dans (3) : $\gamma = \frac{-VdP}{PdV} \Leftrightarrow \gamma\frac{dV}{V} = \frac{-dP}{P}$ γ est constant donc on peut intégrer :

$\gamma \ln V = -\ln P + C \Leftrightarrow \ln V^\gamma - \ln P = C = \ln C' \Leftrightarrow \ln PV^\gamma = \ln C'$ donc $\boxed{PV^\gamma = cste}$

La quantité PV^γ est constante au cours d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait. En particulier : $P_I V_I^\gamma = P_F V_F^\gamma$.

▪ On peut aussi trouver une relation entre V et T :

On sait que $PV^\gamma = C'$ et que $PV = nRT$ donc $\frac{nRT}{V}V^\gamma = C' \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = \frac{C'}{nR} = C''$

Donc $\boxed{TV^{\gamma-1} = cste}$ au cours de cette même transformation.

▪ Enfin, on peut encore trouver une relation en P et T :

On sait que $PV^{\gamma} = C'$ et que $V = \frac{nRT}{P}$ donc $P\left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma} = C' \Leftrightarrow P^{1-\gamma}T^{\gamma} = \frac{C'}{(nR)^{\gamma}} = C'''$

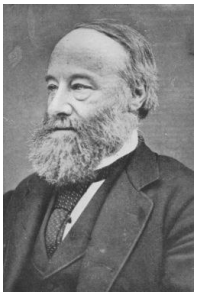
On a donc $\boxed{P^{1-\gamma}T^{\gamma} = cste}$ pour cette transformation.

▪ Loi de Laplace :

Au cours d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, les quantités suivantes sont constantes : PV^{γ} $TV^{\gamma-1}$ et $P^{1-\gamma}T^{\gamma}$

IV – Lois de Joule

James Prescott Joule
Physicien anglais (Salford, 1818 - Sale, 1889)



Directeur d'une fabrique de bière, James Prescott Joule décide de quitter l'entreprise familiale afin de se consacrer pleinement à l'étude des sciences. Il devient alors l 'élève du physicien John Dalton et l'aide dans ses recherches sur les gaz. Puis, il entame une série de recherches sur l'électromagnétisme et imagine un moteur électrique dès 1838. En 1840, à l'âge de vingt-deux ans, il découvre le phénomène de saturation magnétique.

Mais Joule est surtout célèbre pour ces travaux concernant l'énergie. En 1841, il formule la loi régissant les dégagements de chaleur provoqués par le passage du courant électrique dans un conducteur. Cette loi, connue sous le nom de loi de Joule, indique que la quantité de chaleur produite chaque seconde dans un conducteur par le passage du courant électrique est proportionnelle à la résistance du conducteur et au carré du courant électrique. L'année suivante, il vérifie expérimentalement la conservation de l'énergie et l'équivalence entre l'énergie mécanique et l'énergie thermique. En mesurant l'augmentation de température dans un calorimètre à eau dans lequel tournent des palettes entraînées par la chute de deux poids, il détermine la relation numérique entre ces deux formes d'énergie. Il perfectionnera sa découverte jusqu'en 1849 en multipliant les expériences. En 1852, Joule collabore avec le physicien William Thomson. Ensemble, ils mettent en évidence que lorsqu'un gaz réel se dilate, sa température décroît légèrement. Cet effet porte aujourd'hui le nom d'effet Joule-Thomson. Membre de la Royal Society dès 1850, Joule publiera de nombreux textes réunis en 1884 sous le titre de Scientific Papers.

1) Première loi de Joule

L'ENERGIE INTERNE D'UN GAZ PARFAIT NE DEPEND QUE DE SA TEMPERATURE T : $\boxed{dU = nC_V dT}$
Cette relation est valable pour toutes les transformations (réversibles ou pas).

a) Transformation isotherme réversible d'un gaz parfait

Transformation isotherme donc dT = 0. Pour un gaz parfait, on a dU = 0. D'après le premier principe, on a donc : $dU = 0 = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad \delta Q = -\delta W$

Or $\delta W_{rev} = -PdV$ et $\delta Q_{rev} = nC_V dT + n\ell dV$ donc $PdV = n\ell dV$

Pour un gaz parfait, on a donc remontré que $\ell = \frac{P}{n}$

b) Transformation quelconque entre T_1 et T_2 d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait, on a $dU = nC_V dT$.

$$\Delta U = \int dU = nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_V \left(T_2 - T_1\right)$$

c) *Détente de Joule-Gay-Lussac*

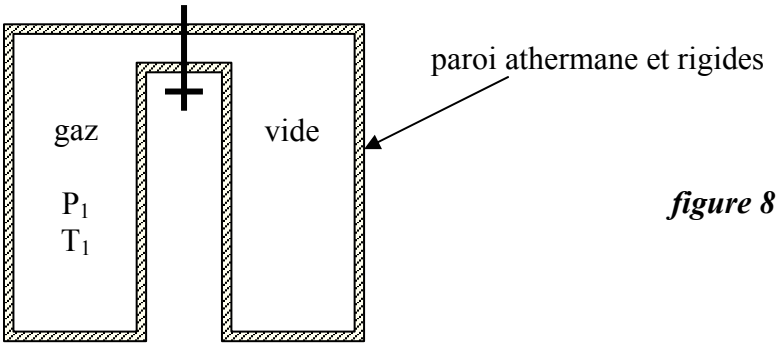


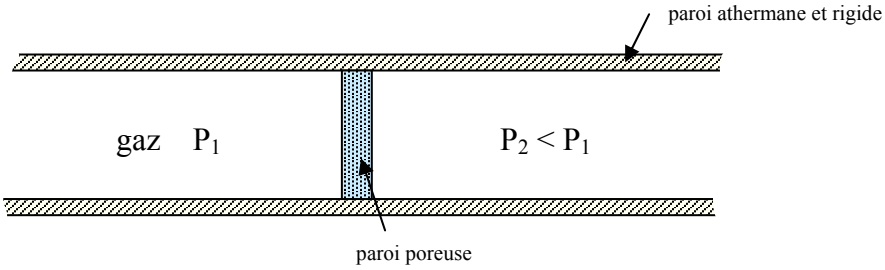
figure 8

On ouvre le robinet et le gaz se détend. La transformation est brutale et donc non quasi-statique. Elle est irréversible. Les parois sont athermanes et rigides donc Q = 0 et W = 0. D'après le premier principe, ΔU = Q + W = 0.

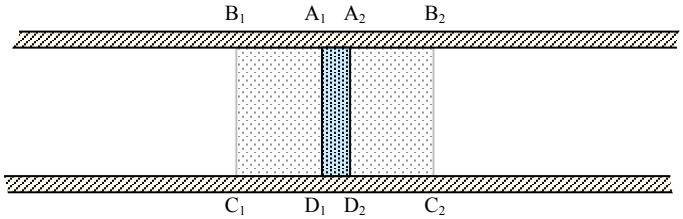
La transformation de Joule-Gay-Lussac (ou détente dans le vide) est à énergie interne constante pour tous les gaz. Si on a un gaz parfait, $\Delta U = nC_V \Delta T$ donc $\Delta T = 0$. La détente de Joule-Gay-Lussac est isotherme pour un gaz parfait.

2) Deuxième loi de Joule

a) *Détente de Joule-Thomson*



On considère une tranche de gaz ABCD passant à travers la paroi du côté 1 au côté 2.



1ère étape : le système est la tranche de gaz $A_1B_1C_1D_1$ à la pression $P_1 = P_{ext}$:

La transformation est là aussi irréversible et adiabatique (Q = 0). Le volume passe de V_1 à 0.
$\delta W = -P_{ext} dV = -P_1 dV$

$$W_1 = \int_{V_1}^{0} -P_1 dV = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1$$

2ème étape : le système est devenu la tranche $A_2B_2C_2D_2$. Le volume passe de 0 à V_2 à $P_{ext} = P_2$.

$$W_2 = \int_{0_1}^{V_2} -P_2 dV = -P_2 V_2$$

Donc au final, on peut écrire $W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

b) *L'enthalpie*

D'après le premier principe, $\Delta U = Q + W = W$ pour cette transformation adiabatique.
$U_2 - U_1 = W = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad \Leftrightarrow \quad U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$
On remarque donc que la quantité $U + PV$ se conserve lors d'une transformation de Joule-Thomson.

On définit ainsi l'**enthalpie** du système :

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

H : enthalpie du système en J
L'enthalpie est une fonction d'état.

La détente de Joule-Thomson est à enthalpie constante pour tous les gaz, on dit qu'elle est isenthalpique.

c) *Deuxième loi de Joule*

L'ENTHALPIE D'UN GAZ PARFAIT NE DEPEND QUE DE SA TEMPERATURE T : $\boxed{dH = nC_P dT}$

d) *Nouvelle définition d'un gaz parfait*

On dit d'un gaz qu'il est parfait s'il suit les deux lois de Joule précédemment énoncées.

$$\begin{cases} dU = nC_V dT \\ dH = nC_P dT \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad gaz\ \ parfait$$

V – Conséquences du premier principe

Aux origines de la thermodynamique, au cours du XIXème siècles, les scientifiques cherchaient à concevoir des machines thermiques (échangeant de la chaleur et du travail) qui produiraient du travail sans aucun apport du milieu extérieur (mouvement perpétuel).

D'après le premier principe une machine à fonctionnement cyclique ($\Delta U = 0$) ne peut pas donner du travail ($W < 0$) et ne rien emprunter au milieu extérieur ($Q < 0$ ou $Q = 0$).

Si par contre la transformation n'est pas cyclique, $W < 0$ et $Q \leq 0$ impliquent que $\Delta U < 0$. Donc un tel système ne serait pas éternel car il dispose d'une quantité d'énergie interne finie.

Le premier principe interdit donc les mouvements perpétuels de première espèce. Le premier principe reflète uniquement le principe de conservation de l'énergie : celle-ci ne peut être créée de nulle part.