

## Programme officiel

| Notions et contenus                                                                                                                                                                | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Premier principe de la thermodynamique :</p> $\Delta U + \Delta E_c = Q + W$                                                                                                    | <p>Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail <math>W</math> et transfert thermique <math>Q</math>.<br/>                     Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins.<br/>                     Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.<br/>                     Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.<br/>                     Calculer le transfert thermique <math>Q</math> sur un chemin donné connaissant le travail <math>W</math> et la variation de l'énergie interne <math>\Delta U</math>.</p> |
| <p>Enthalpie d'un système.<br/>                     Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.</p> | <p>Exprimer l'enthalpie <math>H_m(T)</math> du gaz parfait à partir de l'énergie interne.<br/>                     Justifier que l'enthalpie <math>H_m</math> d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable <math>T</math>.<br/>                     Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.<br/>                     Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.</p>                                               |
| <p>Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.</p>                                                    | <p>Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

## Plan

### 1 Conservation de l'énergie au cours d'une transformation thermodynamique

- 1.1 Énergie d'un système thermodynamique
- 1.2 Premier principe de la thermodynamique
- 1.3 Quelques exemples classiques

### 2 Fonction d'état enthalpie

- 2.1 Enthalpie d'un système thermodynamique
- 2.2 Capacité thermique à pression constante
- 2.3 Cas d'une transformation monobare et isobare
- 2.4 Enthalpie des systèmes modèles
- 2.5 Calorimétrie

## Vérification des connaissances

|                          | Connaissances                                                                                                                                                                                                        |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Premier principe de la thermodynamique : énoncé général avec énergie interne (transformation macroscopique et transformation infinitésimale).                                                                        |
| <input type="checkbox"/> | Distinguer les fonctions d'état et les termes d'échange dépendant du chemin suivi.                                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/> | Enthalpie : définition, expression pour un gaz parfait et pour une phase condensée incompressible et indilatable.                                                                                                    |
| <input type="checkbox"/> | Capacité thermique à pression constante : définition, signification physique, cas d'un gaz parfait (expression mathématique à démontrer reliant les capacités thermiques à volume constant et à pression constante). |
| <input type="checkbox"/> | Énoncé du premier principe avec l'enthalpie pour une transformation adaptée.                                                                                                                                         |
| <input type="checkbox"/> | Deuxième loi de Joule.                                                                                                                                                                                               |
| <input type="checkbox"/> | Rapport des capacités thermiques d'un gaz parfait.                                                                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/> | Relation de Mayer.                                                                                                                                                                                                   |
| <input type="checkbox"/> | Enthalpie de changement d'état.                                                                                                                                                                                      |

|                          | Capacités                                                                                                                                                    |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail $W$ et transfert thermique $Q$ .                         |
| <input type="checkbox"/> | Utiliser l'extensivité de l'énergie interne pour appliquer le premier principe à des systèmes plus complexes.                                                |
| <input type="checkbox"/> | Calculer un transfert thermique à partir du premier principe.                                                                                                |
| <input type="checkbox"/> | Réaliser des bilans énergétiques en utilisant la fonction enthalpie en prenant en compte des transitions de phase.                                           |
| <input type="checkbox"/> | Définir, pour une transformation donnée, un « chemin judicieux » (= transformation hypothétique) permettant le calcul des variations d'enthalpie du système. |

## Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons décrit les outils permettant de caractériser un système thermodynamique à l'équilibre. Dans le second, nous avons développé l'ensemble des différents types d'énergie pouvant s'échanger avec un système. L'objet de ce troisième chapitre est donc de réaliser des bilans d'énergie pour un système non isolé, c'est-à-dire qui peut échanger de l'énergie sous forme de travail et de transfert thermique. Le système thermodynamique va donc subir des transformations que nous pouvons modéliser :

★ **Transformation quelconque** : Lors d'une transformation quelconque, il peut ne pas y avoir d'équilibres intermédiaires, et on ne pourra alors pas définir les variables d'état ( $U$ ,  $P$ ,  $T$ , ...). On ne peut pas écrire d'équations pour décrire l'évolution du système, et on ne peut donc pas l'étudier. On a besoin d'hypothèses supplémentaires ...

★ **Transformation quasi-statique** : Il s'agit d'une transformation très lente, ce qui permet de considérer que le système passe à tout instant par des états d'équilibre. On retiendra donc qu'.....

..... Mais est-elle lente pour autant ? La constante de temps  $\tau$  de l'évolution du système doit être supérieure aux constantes de temps de relaxation thermique, mécanique et chimique du système.

Transfo QS  $\Rightarrow$

.....  
 .....  
 .....

★ **Transformation mécaniquement réversible** : Une transformation est mécaniquement réversible s'il n'y a pas de phénomènes non conservatifs (frottements, ...), ce qui est quasiment impossible avec un système thermodynamique réel. De manière idéale, on doit supposer que l'évolution est quasi-statique, et que le système est à tout instant à l'équilibre avec l'extérieur. L'équilibre mécanique est en général le plus rapide à s'établir.

Transfo MR  $\Rightarrow$

.....  
 .....  
 .....  
 .....

★ **Transformation réversible** : on suppose que la transformation est quasi-statique et que les deux équilibres sont atteints à chaque instant : mécanique et thermique (dans le cas où les échanges thermiques sont possibles).

Transfo Rev  $\Rightarrow$

.....  
 .....

**Remarque** : Dans le cas d'une transformation adiabatique, une transformation mécaniquement réversible est donc réversible puisque les échanges thermiques sont impossibles.

# 1 Conservation de l'énergie au cours d'une transformation thermodynamique

## 1.1 Énergie d'un système thermodynamique

On généralise la notion d'énergie vue au premier chapitre de thermodynamique à un système thermodynamique siège d'un éventuel mouvement à l'échelle macroscopique.



L'énergie (totale) d'un système thermodynamique est la somme de trois contributions :

- .....
- .....
- .....

$$E = \dots\dots\dots$$

**Remarque :** Quand la situation se présentera, l'énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur est dans la plupart des cas l'énergie potentielle de pesanteur (interaction avec la Terre), qui est  $E_{p,\text{ext}} = mgz_G$  où  $m$  est la masse du système et  $z_G$  est l'altitude du centre d'inertie du système avec un axe ( $Oz$ ) vertical ascendant.

## 1.2 Premier principe de la thermodynamique

### 1.2.1 Énoncé



.....  
.....  
.....

.....

$$\dots\dots\dots \implies \dots\dots\dots$$

#### Remarques :

- ↪ Le premier principe exprime la conservation de l'énergie du système étudié et pour une transformation donnée qu'il faudra bien définir.
- ↪ La notation  $\Delta X = X_f - X_i$  désigne la variation entre l'état initial et l'état final de la fonction d'état  $X$ .  $\Delta E$  ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final mais pas du chemin suivi entre ces deux états.
- ↪  $W$  et  $Q$  sont des grandeurs algébriques. Elles sont positives si le système reçoit effectivement de l'énergie de l'extérieur, négatives si c'est le système qui fournit l'énergie au milieu extérieur.
- ↪  $W$  et  $Q$  s'écrivent sans  $\Delta$  car il s'agit de grandeur échangée pendant la transformation et non d'une variation d'une fonction d'état (mettre un  $\Delta$  est une erreur grave, fortement sanctionnée aux concours). De plus, ils dépendent *a priori* du chemin suivi par le système entre l'état initial et l'état final.

### 1.2.2 Cas d'un système isolé

Un système isolé est un système fermé n'échangeant pas d'énergie avec l'extérieur. Un système isolé n'a pas d'interaction avec l'extérieur donc  $E_{p,\text{ext}} = 0$ . Son énergie s'écrit ainsi :  $E = U + E_c$ . De plus, l'absence d'échange d'énergie se traduit par  $Q = 0$  et  $W = 0$  lors de toute transformation du système. On retiendra donc

.....  
.....



### 1.3.3 Échauffement d'un gaz par compression

Un cylindre fermé par un piston étanche contient de l'air à la température  $T_i$ . On appuie brutalement sur le piston sur une longueur  $\ell$  en exerçant une force de norme  $F$  constante. D'autre part il s'exerce sur le piston qui se déplace, une force de frottement de norme  $F_f$  constante. Quelle est la température finale  $T_f$  de l'air dans le cylindre ?

$\Rightarrow$  Cet exemple illustre le fait que la température peut augmenter sans qu'il y ait un transfert thermique, quand le système reçoit l'énergie correspondante sous forme de travail.

Cette expérience est assez impressionnante, vous pouvez regarder ces vidéos :



<https://youtu.be/ttz-CzEDXwI>



<https://youtu.be/4qe1Ueifekg>

Essayons de calculer la température finale pour un tube comme dans les vidéos.

## 2 Fonction d'état enthalpie

Dans de nombreuses situations, en particulier lors de l'étude de phases condensées, l'utilisation de la fonction d'état énergie interne, n'est pas la plus astucieuse. On utilise plutôt l'enthalpie.

## 2.1 Enthalpie d'un système thermodynamique



.....

$$H = \dots\dots\dots$$

.....

.....

.....

.....

.....

## 2.2 Capacité thermique à pression constante



On appelle capacité thermique à pression constante d'un système fermé .....

.....

.....

$$dH = \dots\dots\dots$$

.....

Comme pour la capacité thermique à volume constant,  $C_V$ , la capacité thermique à pression constante  $C_P$  dépend *a priori* de la température  $T$ . Pour une transformation isobare d'un système thermodynamique où la température varie de  $T_i$  à l'état initial à  $T_f$  à l'état final, la variation de l'enthalpie du système s'écrit donc

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT$$

Dans le cas où  $C_P$  est indépendante de la température, on a

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

La capacité thermique à pression constante est aussi une grandeur extensive et additive. On peut aussi définir une grandeur massique et molaire :

- $C_{P_m}$  la capacité thermique molaire à pression constante telle que

$$nC_{P_m} = C_P \qquad C_{P_m} \text{ s'exprime alors en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- $c_P$  la capacité thermique massique à pression constante telle que

$$mc_P = C_P \qquad c_P \text{ s'exprime alors en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

## 2.3 Cas d'une transformation monobare et isobare

### 2.3.1 Transformation monobare avec équilibre mécanique

On étudie une transformation monobare d'un système thermodynamique à la pression extérieure constante  $P_{\text{ext}} = P_0$ . On caractérise l'état initial par les variables d'état habituelles :  $P_i$ ,  $T_i$ ,  $V_i$ . De la même façon l'état final est caractérisé par les variables d'état :  $P_f$ ,  $T_f$ ,  $V_f$ . On suppose que l'équilibre mécanique est établi avec l'extérieur dans l'état initial et final. Ainsi, on a  $P_i = P_f = P_0$

---

---

---

---

---

---

---

Pour un système subissant une transformation monobare, avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, le premier principe peut s'écrire sous la forme (premier principe sous forme enthalpique) :

.....

.....

Intérêt : .....  
.....  
.....  
.....

2.3.2 Transformation isobare sans énergie cinétique

Étudions à présent une transformation isobare entre l'état initial  $E_i$  et l'état final  $E_f$  d'un système de capacité thermique à pression constante  $C_P$  et pour laquelle, il n'y a pas de variation d'énergie cinétique, ni de travail d'autres forces que les forces de pression. Comment s'écrit le transfert thermique ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Bilan

.....

.....

- .....
- .....

.....

.....



.....

.....

.....

2.4 Enthalpie des systèmes modèles

2.4.1 Enthalpie d'un gaz parfait

Gaz parfait quelconque

.....

.....

.....

.....

.....

 Un gaz suit la ..... lorsque son enthalpie molaire ne dépend que de la température. On peut donc écrire :

.....

A partir de l'équation précédente, établir la relation de Mayer liant les capacités thermiques molaires.

---

---

---

---

---

**Relation de Mayer** .....

**Remarque** : Pour un GP,  $C_{P_m} > C_{V_m}$

 Pour un gaz parfait, on donne aussi souvent le rapport des capacités thermiques, noté  $\gamma$ , autrement appelé .....  
..... ou ..... :

$$\gamma = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

Les deux précédentes équations permettent d'exprimer les capacités thermiques en fonction de  $R$  et  $\gamma$  :

$$C_{V_m} = \dots\dots\dots \quad \text{et} \quad C_{P_m} = \dots\dots\dots$$

**Gaz parfait monoatomique** On a vu dans le premier chapitre que  $C_{V_m} = \dots\dots\dots$ , on déduit donc que :

$$C_{P_m} = \dots\dots\dots \quad \text{et} \quad \gamma = \dots\dots\dots$$

**Gaz parfait diatomique** On a aussi vu dans le premier chapitre que  $C_{V_m} = \dots\dots\dots$  pour un gaz diatomique ( $O_2$ ,  $N_2$ ), on en déduit donc que :

$$C_{P_m} = \dots\dots\dots \quad \text{et} \quad \gamma = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

**Remarque** : Dans le cas de l'atmosphère constituée de diazote  $N_2$  et de dioxygène  $O_2$ , on trouve expérimentalement que l'air vérifie la valeur de  $\gamma$  puisque, à  $P = 1013 \text{ hPa}$  et  $T = 300 \text{ K}$  :

- $c_P = 1005 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- $c_V = 718 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

et donc  $\gamma \simeq 1,4$  ! Cela a des conséquences très importantes pour la météorologie et pour les pilotes de vol à voile (planeur).

## 2.4.2 Enthalpie d'une phase condensée

Pour les solides et liquides incompressibles, on a vu que l'énergie interne molaire est fonction uniquement de la température. On ne peut pas dire la même chose de l'enthalpie molaire  $H_m = U_m(T) + PV_m$ , parce qu'elle dépend explicitement de la pression.

Cependant, la variation d'enthalpie molaire correspondant à une variation de pression  $\Delta P$ , égale à  $V_m \Delta P$ , est souvent négligeable parce que le volume molaire d'une phase condensée est très inférieur à celui d'un gaz. On considérera donc que  $H_m$  ne dépend que de  $T$ .

En plus, si la température varie de  $dT$ , la pression restant constante, le terme  $PV_m$  ne varie pas, puisque  $V_m$  est une constante, donc la variation de l'enthalpie molaire est  $dH_m = dU_m = C_{V_m}dT$ . Or par définition,  $dH_m = C_{P_m}dT$ , on a donc  $C_{P_m} = C_{V_m}$ . On retiendra que pour une phase condensée :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Dans la plupart des cas, on définira simplement la capacité thermique  $C$  d'une phase condensée telle que  $C = C_V = C_P$ . Par ailleurs, il faut connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide dont la valeur à température ambiante

$$c = 4,18 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

C'est une valeur très élevée, ce qui explique que l'eau est souvent utilisée comme fluide caloporteur (centrale nucléaire).

### 2.4.3 Enthalpie de changement d'état

On étudie un système diphasé constitué d'un corps pur dans deux phases différentes (A) et (B) : il peut donc s'agir d'un solide (S), d'un liquide (L) ou d'un gaz (G). On caractérise donc ce système par les variables d'état :

- .....
- .....
- .....

Pour déterminer complètement l'enthalpie du système, on a donc :

$$H = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

ou bien, en exprimant à l'aide des enthalpies massiques :

$$H = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$



On appelle enthalpie molaire de changement d'état  $\Delta_{A-B}H_m$ , exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état (A) à l'état (B) en un point du plan  $(P,T)$  où les phases (A) et (B) coexistent, soit :

$$\Delta_{A-B}H_m = \dots\dots\dots$$

On appelle enthalpie massique de changement d'état  $\Delta_{A-B}h$ , exprimée en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ , la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état (A) à l'état (B) en un point du plan  $(P,T)$  où les phases (A) et (B) coexistent, soit :

$$\Delta_{A-B}h = \dots\dots\dots$$

.....

.....

.....

$$S - L = \text{fus} \qquad L - G = \text{vap} \qquad S - G = \text{sub}$$

On retiendra donc que l'enthalpie d'un échantillon de corps pur diphasé, comportant les phases (A) et (B), peut se mettre sous les formes suivantes :

$$H = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

$$\Delta H = \dots\dots\dots$$

$$\Rightarrow \Delta H = \dots\dots\dots$$

$$Q = \dots\dots\dots$$
$$W = \dots \implies W = \dots$$

Exemple : Sous une pression  $P_0 = 2,00$  bar, on vaporise  $10,0$  kg d'eau liquide. Calculer le transfert thermique que l'on doit-on apporter? Calculer le travail des forces de pression et commenter le résultat. Dans les ouvrages de référence, on trouve que l'eau bout à  $393$  K sous la pression  $P_0$ . A cette température, on dispose des données suivantes :

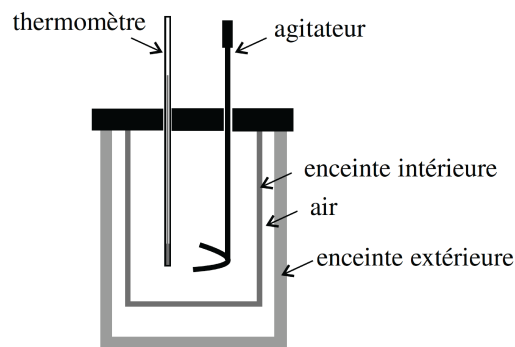
$$\Delta_{\text{vap}}h = 2201 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \qquad v_G = 885 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1} \qquad v_L = 1,06 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$$

## 2.5 Calorimétrie

### 2.5.1 Le calorimètre

Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et on peut négliger sur la durée d'une expérience de travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur.

Le système thermodynamique étudié sera le système calorimètre + son contenu. Pour appliquer le premier principe on devra tenir compte de la capacité thermique du calorimètre parce qu'elle n'est pas négligeable en général devant la capacité thermique de ce qu'il contient. Par habitude, au lieu de donner la capacité thermique du calorimètre, on donne la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que l'on appelle *valeur en eau du calorimètre*. Ainsi, un calorimètre ayant une valeur en eau  $\mu = 20$  g a une capacité thermique :  $C = 4,18 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3} = 84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . La valeur en eau du calorimètre tient compte de la capacité thermique de tous les instruments du calorimètre.



Les expériences dans un calorimètre se font à pression extérieure constante, le système étant en contact avec l'atmosphère par les petites ouvertures laissant passer le thermomètre et l'agitateur. Les transformations sont donc monobares. On utilisera donc l'enthalpie  $H$ , plutôt que l'énergie interne  $U$ , et le premier principe faisant intervenir l'enthalpie.

### 2.5.2 Détermination d'une capacité thermique massique

On souhaite déterminer la capacité thermique massique  $c_{\text{Fe}}$  d'un échantillon fer.

Le principe de l'expérience consiste à mesurer la température obtenue en mettant en contact thermique l'échantillon et une quantité connue d'eau, dont la capacité thermique à pression constante  $c_{\text{eau}}$  est connue. On réalise l'expérience dans un calorimètre pour avoir un système isolé thermiquement. La valeur en eau du calorimètre vaut  $\mu = 20$  g.

**Expérience :** On verse dans le calorimètre  $m_{\text{eau}} = 400$  g d'eau très froide et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants. On trouve  $\theta_0 = 2,0^\circ\text{C}$ . On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer, que l'on a préalablement pesé (sa masse est  $m_{\text{Fe}} = 200$  g) et qui est initialement à la température d'une étuve thermostatée,  $\theta_1 = 85,0^\circ\text{C}$ . On vérifie que l'échantillon est bien entièrement couvert d'eau. On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale  $\theta_F = 6,4^\circ\text{C}$ .

**Méthode de résolution :** Appliquer le premier principe au système constitué du calorimètre et de ses instruments, de l'eau et de l'échantillon en fer. Comme la transformation se fait au contact de l'atmosphère, elle est donc monobare. On utilise donc le premier principe en version enthalpique. L'utilisation d'un calorimètre permet de considérer le système comme isolé de l'extérieur : le transfert thermique est donc nul  $Q = 0$ . On finit ainsi par exprimer la capacité thermique massique du fer.

• **Définition du système :** .....





#### 2.5.4 Mesure de la valeur en eau d'un calorimètre

Pour réaliser les deux expériences précédentes, on doit préalablement déterminer la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre. Pour ce faire, on dispose d'une résistance électrique chauffante  $R = 10 \, \Omega$  alimentée par une alimentation continue. On va donc mesurer l'élévation de température du calorimètre contenant une masse d'eau connue lorsqu'on apporte une quantité d'énergie connue par le biais de la résistance.

**Expérience :** On remplit un calorimètre avec  $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$  d'eau. On place la résistance dans le calorimètre sans la connecter. On laisse l'équilibre thermique s'établir et on mesure la température initiale :  $\theta_0 = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ . On alimente ensuite la résistance sous une tension de  $12 \text{ V}$  pendant une durée  $\tau = 2 \text{ min}$ . Lorsque la température se stabilise, on lit la température finale :  $\theta_F = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ .

⇒ Déterminer la valeur en eau du calorimètre. Application numérique.