

4 – TRAVAIL, ENTHALPIE, BILANS D'ÉNERGIE.

LA NOTION D'ÉNERGIE est assez délicate à définir. On constate qu'il existe certaines grandeurs qui se conservent au cours des processus physiques. C'est le cas de l'énergie est également globalement invariante; cependant elle peut revêtir de nombreuses formes, entre lesquelles elle peut se répartir.

La notion d'énergie cinétique a mis du temps à émerger. Il est facile de constater qu'un objet en mouvement qui heurte un obstacle peut endommager celui-ci, ce qui revient à dire que des liaisons chimiques ont été rompues; cela signifie que l'objet en mouvement était porteur d'énergie. Le premier à avoir approché le concept d'énergie cinétique est le Gottfried LEIBNITZ, qui avait défini la « force vive » mv^2 comme une grandeur qui se conserve au cours du mouvement impliquant plusieurs corps. La définition définitive de l'énergie cinétique est due à Gustave CORIOLIS et Jean-Victor PONCELET.

Soumis à une interaction susceptible de les mettre en mouvement, les systèmes possèdent également de l'énergie dite potentielle, dont la définition a été énoncée pour la première fois par le physicien allemand Johannes HELMHOLTZ, qui a également énoncé la conservation de l'énergie, et qui s'est illustré dans de nombreux domaines de la thermodynamique. HELMHOLTZ était à l'origine un physiologiste; il a été un des premiers à modéliser du point de vue physique l'influx nerveux, la vision des couleurs et l'acoustique musicale. La fonction thermodynamique *enthalpie* a été notée H en son honneur.

Les échanges d'énergie associés à un déplacement d'ensemble (ce qui est le cas des systèmes mécaniques) se font sous forme de travail, notion introduite par CORIOLIS, qui est également à l'origine du terme. Le lien entre les lois de la mécanique, qui se réfèrent à des mouvements macroscopiques de systèmes usuellement de grande taille, et les lois de la thermodynamique, qui décrivent des systèmes à l'échelle moléculaire, n'est pas évident, mais peut être fait.



Gaspard-Gustave de CORIOLIS (1792 - 1843)
physicien français



source : Macmillan and co

Hermann von HELMHOLTZ (1821 - 1894)
physicien allemand

Plan du chapitre

1 Transfert d'énergie sous forme de travail	3
1.1 Forme ordonnée des échanges d'énergie : le travail W	3
1.2 Expression du travail	3
1.3 Travail des forces pressantes	4
1.4 Application du premier principe	9
1.5 Travail autre que les forces pressantes	9
2 La fonction enthalpie ; premier principe en termes enthalpiques	9
2.1 Position du problème	9
2.2 La fonction d'état enthalpie	9
2.3 Bilan enthalpique	11
2.4 Enthalpie de changement d'état	12
3 Bilans d'énergie	12
3.1 Méthode	12
3.2 Calculs de transfert thermique	13
3.3 Calorimétrie	13
3.4 Énergie mise en jeu lors d'un changement d'état	14

Programme officiel – Premier semestre – **Thème E – énergie : conversion et transfert**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
E.2. Bilan d'énergie pour un système thermodynamique Travail. Travail des forces de pression.	Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable. Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Watt ou de Clapeyron.
Fonction d'état enthalpie. Fonction d'état enthalpie ; capacité thermique à pression constante d'un gaz parfait et d'une phase condensée. Variation d'enthalpie associée à un changement d'état.	Exprimer le premier principe de la thermodynamique sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final. Exprimer l'enthalpie du gaz parfait à partir de l'énergie interne. Exprimer la variation d'enthalpie d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible en fonction de la variation de température. Citer la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide. Exploiter l'extensivité de l'enthalpie. Réaliser un bilan énergétique en prenant en compte des changements d'état. Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion, etc).

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Transfert d'énergie sous forme de travail

1.1 Forme ordonnée des échanges d'énergie : le travail W

Le **travail** consiste en un échange d'énergie **associé à des modifications macroscopiques** du système, qui déplacent en bloc l'édifice moléculaire. L'exemple historique est celui d'un gaz en surpression qui déplace un piston, par augmentation du volume macroscopique du gaz.

De même, si on transfère de l'énergie à un dipôle électrique en le soumettant à une tension u pendant une durée dt , il est traversé par un flux de charges δq . Ce flux correspond bien à un phénomène ordonné, puisqu'il s'agit d'un mouvement d'ensemble d'électrons.

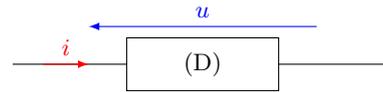
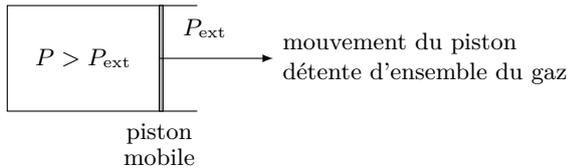


FIGURE 2 – Mouvement d'ensemble de charges.

FIGURE 1 – Mouvement d'ensemble d'un piston.

Il s'agit d'un **échange ordonné d'énergie**; l'énergie libérée par un système sous forme de travail est utilisable¹. Le travail est qualifié de **forme utile de l'énergie**.

1.2 Expression du travail

D'une façon générale, le travail élémentaire reçu par un système au cours d'une transformation s'écrit sous la forme : $\delta W_{\text{reçu}} = \pm y \cdot dX$, où :

- y la grandeur intensive responsable de la transformation (donc appliquée au système),
- X la grandeur extensive (paramètre du système) qui varie sous l'effet de y .

Un dipôle électrique soumis à une tension u (paramètre intensif) pendant une durée dt , est traversé par un flux de charges δq (paramètre extensif). Le travail élémentaire reçu par le dipôle est :

$$\delta W_{\text{reçu}} = u \cdot dq = u \cdot i \, dt$$

On admet qu'un système mécanique solide soumis à une force \vec{F} et en mouvement selon un vecteur déplacement élémentaire $d\vec{\ell}$ (il s'agit donc bien d'un mouvement d'ensemble) reçoit un travail élémentaire :

$$\delta W_{\text{reçu}} = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$

Le travail est une grandeur d'échange. C'est la raison pour laquelle on a noté avec le signe δ le travail élémentaire reçu, qui correspond à une **petite quantité** d'énergie transférée entre le système et le monde extérieur. Cette notation s'oppose par exemple à dU qui est la petite variation d'énergie interne du système.

La puissance reçue par le système est le travail reçu par unité de temps² :

$$\mathcal{P}_{W_{\text{reçu}}} = \frac{\delta W_{\text{reçu}}}{dt}$$

Dans le cas du travail électrique, la puissance associée est : $\mathcal{P} = ui \, dt / dt = ui$.

1. La détente ordonnée d'un gaz peut ainsi entraîner un mouvement de translation du piston, qui peut aisément être converti en mouvement de rotation. C'est le principe d'un moteur de voiture.

2. Cette notion est différente de celle de travail, et n'a pas du tout la même signification. En effet, il est très différent de fournir un même travail en 1 h ou en 1 s. Ainsi, pour soulever un objet lourd, on fournit un travail important pendant un temps très court ; fournir le même travail pendant un temps plus long ne permet pas de soulever l'objet. De même, gagner le 100 m nécessite de fournir un travail important pendant 10 s ; un athlète qui ne consent à fournir ce même travail qu'étalé sur 1 min se ridiculise.

1.3 Travail des forces pressantes

1.3.1 Formule générale

Un cas particulier est celui des forces pressantes, qui ont une importance particulière. D'une part, elles s'appliquent à n'importe quel système au contact de l'atmosphère, et sont donc responsables d'un travail inévitable. D'autre part, de nombreuses applications techniques utilisent le travail des forces pressantes. Une force pressante qui s'exerce sur un système tend à en faire varier le volume ; ainsi, lorsqu'on gonfle une chambre à air à une pression supérieure à la pression atmosphérique, les forces pressantes exercées par le gaz intérieur sont plus importantes que celles exercées par l'air extérieur, et le volume de la chambre à air augmente.

Considérons un système constitué d'un gaz enfermé dans un cylindre de longueur L , fermé par un piston de surface S , mobile selon la direction \vec{u}_x . Soit \vec{F}_{ext} la force totale exercée par le monde extérieur sur le système et qui tend à faire varier le volume du système ; dans le cas du cylindre fermé par un piston, c'est la force totale qui s'exerce sur le piston mobile. Supposons pour simplifier qu'elle soit colinéaire à \vec{u}_x : $\vec{F}_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \vec{u}_x$.

Le piston effectue un déplacement élémentaire $dx \vec{u}_x$, par exemple dans le sens de la compression (mais le raisonnement est identique dans l'autre sens). Le travail de la force pressante lors de ce déplacement élémentaire s'écrit :

$$\delta W = F_{\text{ext}} \vec{u}_x \cdot dx \vec{u}_x = F_{\text{ext}} dx$$

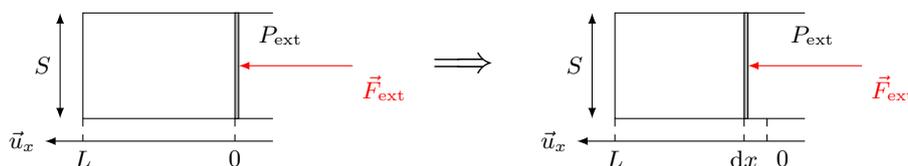


FIGURE 3 – Déplacement d'un piston sous l'effet de la pression extérieure.

Le travail est effectué par la force extérieure qui s'applique sur le gaz (par l'intermédiaire du piston). C'est donc un travail **reçu par le système**. Ce travail est cependant une grandeur algébrique ; en effet, son signe dépend de celui de dx donc du sens de déplacement du piston.

- Si $dx > 0$, le système est modifié sous l'action de la force \vec{F}_{ext} . Il y a alors transfert d'énergie du monde extérieur vers le système, qui reçoit donc réellement un travail ; le travail reçu est positif.
- Si $dx < 0$, ce n'est clairement pas la force \vec{F}_{ext} qui est responsable de la transformation. Au contraire, \vec{F}_{ext} s'oppose à la transformation. Le système doit donc fournir de l'énergie pour vaincre \vec{F}_{ext} ; ce qui correspond à un travail reçu négatif.

Le terme dx dans l'expression du travail reçu par le système est relié à la variation élémentaire de volume au cours de la transformation. Celle-ci vaut en effet : $dV = V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}} = S(L - dx) - SL = -S dx$. Par conséquent, le travail élémentaire reçu par le système est :

$$\delta W_{p \text{ reçu}} = F_{\text{ext}} \times \frac{-dV}{S} = -\frac{F_{\text{ext}}}{S} \times dV$$

Le terme F_{ext}/S est une force par unité de surface, autrement dit une pression ; c'est la pression associée à l'ensemble des forces qui s'exercent sur le piston (force pressante atmosphérique, force exercée par la manipulation qui appuie, etc). Ce terme a été P_{ext} dans le chapitre précédent, et représente donc la pression équivalente totale subie par le piston³. En définitive, le travail élémentaire reçu par le système sous l'action des forces pressantes extérieures lors d'une variation de son volume dV est :

$$\delta W_{p \text{ reçu}} = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{avec} \quad P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S} \quad (1)$$

3. Attention ! il ne s'agit pas *a priori* de la pression atmosphérique, à moins que la seule force exercée sur le piston soit la force pressante de l'atmosphère.

L'intérêt de la formulation du travail des forces pressantes avec la pression et le volume, plutôt qu'avec la force et le déplacement, est de pouvoir facilement relier le travail aux paramètres d'état du fluide.

On retrouve bien que cette expression est le produit d'un paramètre intensif imposé au système (la pression exercée par le monde extérieur sur le système) et de la variation d'un paramètre extensif du système (variation du volume du système). Bien que démontrée dans un cas particulier (volume qui n'évolue que selon une direction et force colinéaire à cette direction), cette formule est totalement générale, et s'applique quelle que soit la forme du volume du système et sa nature (solide, liquide ou gazeux) et l'orientation de la force totale qui s'exerce.

Le travail total reçu lors d'une transformation macroscopique menant le système d'un volume V_{ini} à un volume V_{fin} est obtenu par intégration :

$$W_{p \text{ reçu}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P_{\text{ext}} dV \quad (2)$$

Notons que la grandeur macroscopique travail s'écrit simplement avec la lettre W qui se lit « quantité totale » d'énergie échangée sous forme de travail. Cette notation s'oppose par exemple à la grandeur ΔU , qui est calculée par l'intégration de dU et qui se lit « variation macroscopique » de l'énergie interne.

La méthode générale pour calculer le travail des forces pressantes, à faire dans l'ordre le plus commode, consiste à :

- déterminer V_{ini} et V_{fin} ;
- déterminer ce que représente P_{ext} en fonction de toutes les forces appliquées sur la partie mobile du système ;
- exprimer P_{ext} comme une fonction du volume du système V ;
- faire l'intégration $W_{p \text{ reçu}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P_{\text{ext}} dV$.

Dans le cas d'une transformation quelconque, le travail des forces pressantes peut être difficile, voire impossible, à calculer théoriquement. Dans certains cas simples, le calcul est revanche possible : le modèle de la transformation monobare, celui de la transformation isotherme en quasi-équilibre mécanique d'un gaz parfait, et celui de la transformation adiabatique en en quasi-équilibre mécanique d'un gaz parfait⁴.

1.3.2 Travail reçu lors d'une transformation monobare (sous pression extérieure constante)

Pour une transformation monobare, donc telle que le système soit soumis à une pression extérieure constante, le calcul du travail reçu est trivial :

$$W_{p \text{ reçu}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} dV \Rightarrow \boxed{W_{p \text{ reçu}} = -P_{\text{ext}} \times (V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})} \quad (3)$$

Considérons un cylindre vertical de section $S = 10 \text{ cm}^2$ et de hauteur $H = 40 \text{ cm}$. Le cylindre est ouvert, et l'air qui s'y trouve est à l'équilibre avec l'atmosphère $P_{\text{atm}} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. On ferme le cylindre par un piston de masse $m = 1 \text{ kg}$, et on laisse évoluer le système jusqu'à l'équilibre. Les parois sont diathermanes. On cherche le travail des forces pressantes reçu par le gaz.

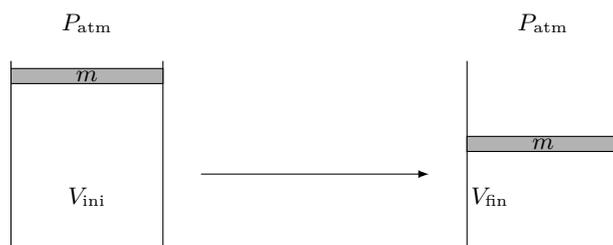


FIGURE 4 – Compression monobare

4. Ce dernier cas est à la limite du programme.

La transformation commence lorsqu'on ferme le cylindre. Le volume occupé par le gaz est alors : $V_{\text{ini}} = S \times H = 400 \text{ cm}^3 = 400 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. À l'état final, le système est à l'équilibre thermique avec l'extérieur puisque les parois sont diathermanes, soit $T_{\text{fin}} = T_0$. À l'état final, le système est également à l'équilibre mécanique avec l'extérieur, soit :

$$P_{\text{fin}} = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

On peut alors calculer le volume final par application de la loi de Boyle-Mariotte entre l'état initial et l'état final, puisque ceux-ci sont à la même température :

$$V_{\text{fin}} = V_{\text{ini}} \times \frac{P_{\text{ini}}}{P_{\text{fin}}} = V_{\text{ini}} \times \frac{P_{\text{atm}}}{P_{\text{atm}} + mg/S} = 364 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Une fois posé le piston, la pression extérieure qui s'exerce sur lui ne change pas durant toute la transformation, et vaut $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + mg/S$, qui est indépendante du volume du gaz. Le travail est donc :

$$W_{p_{\text{reçu}}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \times (V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}}) = - \left(P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S} \right) \times (V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$$

L'application numérique donne : $W_{p_{\text{reçu}}} = 3,6 \text{ J}$. Cette valeur est positive, car le gaz a effectivement reçu de l'énergie au cours du processus. C'est tout-à-fait évident : si on enlève la masse m , le gaz va soulever spontanément le piston, ce qui montre bien qu'il a emmagasiné de l'énergie.

1.3.3 Travail reçu lors d'une transformation isotherme en quasi-équilibre mécanique

Un second cas modèle pour lequel le calcul explicite du travail des forces pressantes est facile est celui d'une transformation d'un gaz parfait qui satisfait aux conditions suivantes :

- le transformation est isotherme, c'est-à-dire que la température du système reste constante égale à T_0 durant toute la transformation,
- ET la transformation est en quasi-équilibre mécanique durant toute la transformation, c'est-à-dire que la pression du système est égale à la pression extérieure à tout instant de la transformation.

Comme on le verra dans le chapitre suivant, ces deux conditions reviennent à dire qu'on modifie lentement la pression du système au contact thermique d'un monde extérieur de température constante via des parois diathermanes.

Le calcul du travail se fait alors en utilisant les deux conditions. D'une part, puisque $P = P_{\text{ext}}$ à tout instant puisque la transformation est en quasi-équilibre mécanique :

$$\delta W_{p_{\text{reçu}}} = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$$

dans lequel P est la température du système. D'autre part, si le système est un gaz parfait, alors la pression du système s'exprime en fonction de son volume :

$$\delta W_{p_{\text{reçu}}} = -\frac{nRT_0}{V} dV$$

Il reste à réaliser l'intégration pour avoir le travail total reçu sur la transformation globale :

$$W_{p_{\text{reçu}}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{p_{\text{reçu}}} = -nRT_0 \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}} \quad (4)$$

À quoi une telle transformation correspond-elle concrètement ? Partant d'un gaz parfait enfermé dans un cylindre aux parois diathermanes et muni d'un piston, un opérateur appuie lentement sur le piston (ou au contraire tire lentement sur le piston). Le fait d'opérer lentement permet d'une part que le gaz soit à l'équilibre mécanique avec l'extérieur et d'autre part que le système ait le temps de parvenir à l'équilibre thermique avec

l'extérieur à tout instant. Dans le cas de la compression, la pression du système augmente progressivement, et l'opérateur doit appuyer de plus en plus fort s'il veut comprimer davantage, autrement dit P_{ext} n'est pas constante, mais elle augmente progressivement tout au long de la transformation. On n'est donc pas dans le cas monobare. Dans une transformation quelconque, l'augmentation de P_{ext} n'est *a priori* pas connue, et on ne sait pas exprimer la fonction qui donne P_{ext} en fonction du volume du système. Dans le cas particulier du quasi-équilibre mécanique, alors $P_{\text{ext}} = P$, ce qui permet de relier la variation de P_{ext} à celle du volume du système. On retiendra le point clé de cette situation :

Une compression ou une détente d'un gaz enfermé dans une enceinte, effectuée en situation de quasi-équilibre (transformation quasi-statique) est telle que la pression P du gaz est égale à la pression extérieure à chaque instant : $P = P_{\text{ext}}$.

Considérons un cylindre vertical de section $S = 10 \text{ cm}^2$ et de hauteur $H = 40 \text{ cm}$, fermé par un piston sans masse. L'air qui s'y trouve est à l'équilibre avec l'atmosphère $P_{\text{atm}} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $T_0 = 25^\circ\text{C}$. On ajoute de façon très progressive des petites masses jusqu'à atteindre la masse totale $m = 1 \text{ kg}$. Les parois sont diathermanes. On cherche le travail des forces pressantes reçu par le gaz.

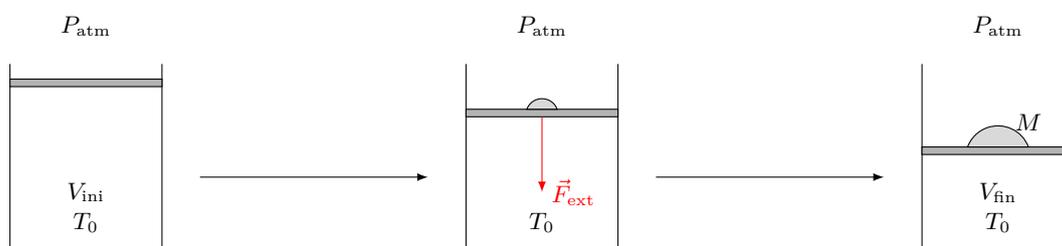


FIGURE 5 – Compression isotherme en quasi-équilibre mécanique

Le volume occupé par le gaz est alors : $V_{\text{ini}} = S \times H = 400 \text{ cm}^3 = 400 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. À l'état final, le système est à l'équilibre thermique avec l'extérieur puisque les parois sont diathermanes, soit $T_{\text{fin}} = T_0$. À l'état final, le système est également à l'équilibre mécanique avec l'extérieur, soit :

$$P_{\text{fin}} = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

On peut alors calculer le volume final par application de la loi de Boyle-Mariotte entre l'état initial et l'état final, puisque ceux-ci sont à la même température :

$$V_{\text{fin}} = V_{\text{ini}} \times \frac{P_{\text{ini}}}{P_{\text{fin}}} = V_{\text{ini}} \times \frac{P_{\text{atm}}}{P_{\text{atm}} + mg/S} = 364 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Remarquons que les états final et initial sont les mêmes que dans l'exemple de la transformation monobare du paragraphe précédent, ce qui est logique puisqu'on a en définitive posé la même masse sur le piston, et qu'on atteint l'équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur à l'état final. En revanche, contrairement au cas précédent, la pression n'est pas constante durant toute la transformation, puisqu'on pose la masse progressivement. En situation de quasi-équilibre mécanique, soit $P = P_{\text{ext}}$ à tout instant, et isotherme, soit $T = T_0$ à tout instant :

$$P_{\text{ext}} = P = \frac{nRT_0}{V}$$

Le travail total reçu au cours de la transformation est :

$$W_{p \text{ reçu}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} nRT_0 \frac{dV}{V} = -nRT_0 \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}}$$

Il reste à calculer la quantité de matière, ou alternativement le terme nRT_0 . En utilisant l'équation des gaz parfaits à l'état initial, on a : $nRT_0 = P_{\text{ini}}V_{\text{ini}} = P_{\text{atm}} \times SH = 40 \text{ J}$. L'application numérique donne finalement : $W_{p\text{reçu}} = 3,8 \text{ J}$. Cette valeur est positive, puisque la compression implique que c'est l'action du monde extérieur qui a fait descendre le piston ; si on enlève la masse m sur le piston, la gaz sous pression le fait remonter, ce qui montre bien qu'il a emmagasiné de l'énergie.

Il est intéressant de remarquer que le travail reçu par le gaz lors de la transformation monobare et lors de la transformation isotherme en quasi-équilibre mécanique menant du même état initial ($400 \text{ cm}^3, 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$) au même état final ($364 \text{ cm}^3, 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$) ne se fait pas avec la même quantité d'énergie échangée sous forme de travail. Le travail n'est pas une fonction d'état : sa quantité ne dépend simplement des états extrêmes de la transformation, mais aussi de la manière concrète de la réaliser.

1.3.4 Travail reçu lors d'une transformation adiabatique en quasi-équilibre mécanique

Ce cas est analogue au précédent en ce que l'opérateur agit progressivement sur le volume du système, de sorte que $P = P_{\text{ext}}$ à chaque instant. Cependant, comme les parois sont athermanes pour assurer l'adiabaticité de la transformation, le système n'atteint pas l'équilibre thermique avec l'extérieur, et la température du système n'est pas constante (elle augmente pour une compression et elle diminue pour une détente). L'expression de P_{ext} en fonction du volume du système ne peut donc pas être obtenue par l'équation des gaz parfaits puisque $P_{\text{ext}} = P = nRT/V$, avec T et V qui varient.

La résolution de ce cas nécessite d'admettre que, pour une transformation adiabatique en quasi-équilibre mécanique, un gaz parfait obéit à la loi de Laplace⁵ : le produit PV^γ est constant au cours de la transformation, avec γ une constante caractéristique du gaz. Ceci revient à dire qu'à n'importe quel moment de la transformation : $PV^\gamma = P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}^\gamma$.

Le calcul du travail des forces pressantes peut alors être réalisé de deux façons. On peut faire le calcul du travail par intégration. Puisqu'on est en quasi-équilibre mécanique, alors $P_{\text{ext}} = P$ à tout instant, et puisque la loi de Laplace s'applique, on a :

$$P_{\text{ext}} = P = \frac{P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}^\gamma}{V^\gamma}$$

ce qui permet d'exprimer P_{ext} en fonction du volume du système. Alors :

$$\delta W_{p\text{reçu}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$

Il reste à réaliser l'intégration pour avoir le travail total reçu sur la transformation globale :

$$W_{p\text{reçu}} = -P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}^\gamma \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}^\gamma}{\gamma - 1} \times \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} = \frac{P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}^\gamma}{\gamma - 1} \times \left[\frac{1}{V_{\text{fin}}^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_{\text{ini}}^{\gamma-1}} \right]$$

La seconde méthode utilise le premier principe, et ne nécessite pas de calcul d'intégration. En effet, puisque la transformation est adiabatique, et en l'absence de travail autre que les forces pressante, le premier principe s'écrit :

$$W_{p\text{reçu}} + W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçu}} = \Delta U \Rightarrow W_{p\text{reçu}} = \Delta U = nC_{vm} (T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}})$$

Même si ce n'est pas évident de prime abord, les deux relations sont égales, ce qu'on peut démontrer en utilisant la relation des gaz parfaits, la loi de Laplace et le lien entre C_{vm} et γ pour un gaz parfait.

Considérons un gaz parfait pour lequel $C_{vm} = 5R/2$ et $\gamma = 7/5$. Il est initialement à la température $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, sous la pression $P_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et dans un cylindre de volume $V_{\text{ini}} = 400 \text{ cm}^3 = 400 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. On le

5. Cette loi n'est pas au programme et doit être fournie avec ses conditions d'application.

comprime très lentement jusqu'à $V_{\text{fin}} = 364 \text{ cm}^3 = 364 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, les parois étant athermanes. La transformation est donc bien adiabatique en quasi-équilibre mécanique.

Le calcul direct du travail des forces pressantes donne :

$$W_{p \text{ reçu}} = \frac{P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}^\gamma}{\gamma - 1} \left[\frac{1}{V_{\text{fin}}^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_{\text{ini}}^{\gamma-1}} \right] = \frac{1 \cdot 10^5 \times (400 \cdot 10^{-6})^{7/5}}{2/5} \times \left[\frac{1}{(364 \cdot 10^{-6})^{2/5}} - \frac{1}{(400 \cdot 10^{-6})^{\gamma-1}} \right]$$

dont le résultat est $W_{p \text{ reçu}} = 3,85 \text{ J}$. La seconde méthode implique de calcul préalablement la température finale. Par application de la loi de Laplace, on a la pression finale :

$$P_{\text{fin}} = P_{\text{ini}} \times \left(\frac{V_{\text{ini}}}{V_{\text{fin}}} \right)^\gamma = 1,14 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Connaissant la quantité de matière du gaz : $n = P_{\text{ini}} V_{\text{ini}} / RT_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, on obtient la température finale : $T_{\text{fin}} = P_{\text{fin}} V_{\text{fin}} / nR = 310 \text{ K}$. Le travail reçu est alors :

$$W_{p \text{ reçu}} = n C_{vm} (T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}}) = 3,84 \text{ J}$$

Les deux valeurs sont égales aux arrondis de calcul près.

1.3.5 Interprétation graphique du travail

Dans le cas où la transformation se fait en quasi-équilibre mécanique, on a $P_{\text{ext}} = P$, et le travail des forces pressantes s'exprime comme l'intégrale de la fonction $P(V)$, où P est la pression du système :

$$W_{p \text{ reçu}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P \, dV$$

Or l'intégrale d'une fonction correspond à l'aire sous la courbe représentative de la fonction. Le travail des forces pressantes s'interprète donc graphiquement comme l'aire sous la courbe donnant P en coordonnées de Clapeyron.

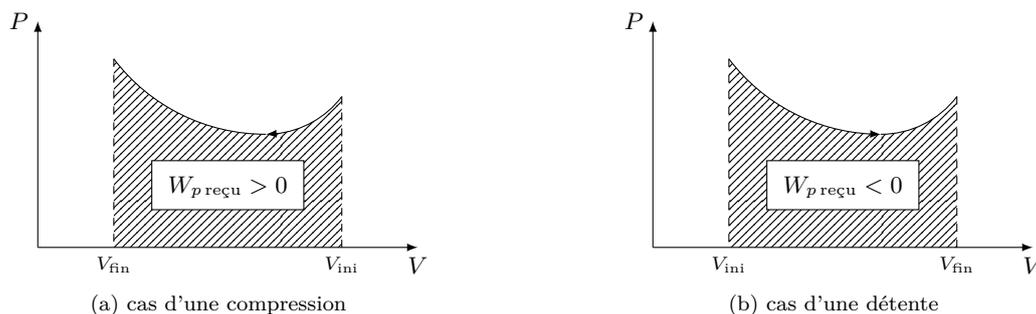


FIGURE 6 – Représentation graphique du travail des forces pressantes.

Le travail reçu pouvant être négatif ou positif, il faut compléter cette analyse avec une discussion sur le signe. On peut raisonner physiquement en considérant que l'aire sous la courbe est la valeur absolue du travail reçu, soit $|W_{p \text{ reçu}}|$, puis discuter du signe par des considérations physiques : lors d'une compression, c'est l'opérateur qui agit et le travail reçu par le gaz est positif, alors que c'est l'inverse pour une détente.

On peut cependant avoir une réponse complètement mathématique, en utilisant les propriétés de l'intégrale, on peut définir une aire algébrique. Pour une fonction positive, ce qui est le cas de la pression :

- si $a < b$, alors $\int_a^b f(x) \, dx > 0$,

- si $a > b$, alors $\int_a^b f(x) dx < 0$.

En n'oubliant pas le signe négatif devant l'intégrale donnant le travail des forces pressantes, on obtient que pour une compression, soit $V_{\text{ini}} > V_{\text{fin}}$, alors :

$$\int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P dV < 0 \Rightarrow W_{p \text{ reçu}} > 0$$

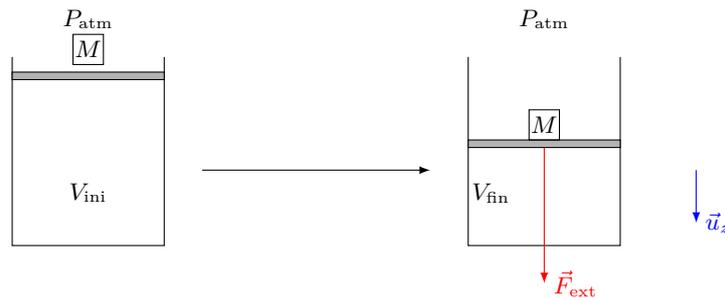
et le résultat opposé pour une détente.

1.4 Application du premier principe

Connaissant le travail des forces pressantes, l'application du premier principe permet de déterminer le transfert thermique au cours de la transformation. En l'absence de mouvement d'ensemble ($\Delta E_c = \Delta E_p = 0$) et de travail autre que celui des forces pressantes ($W_{\text{reçu}}^* = 0$), le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = W_{p \text{ reçu}} + Q_{\text{reçue}} \Rightarrow Q_{\text{reçue}} = \Delta U - W_{p \text{ reçu}}$$

Soit une quantité de matière n d'un gaz enfermé dans un cylindre de volume initial V_{ini} par un piston mobile de surface S et de masse négligeable. Les parois du cylindre sont diathermanes, et l'ensemble est à l'équilibre. On pose sur le piston une masse M ; le piston descend brusquement puis s'immobilise ; lorsque l'équilibre est atteint, le volume final du gaz dans le cylindre est V_{fin} . Durant toute la transformation, la température du monde extérieur est $T_{\text{ext}} = 20^\circ\text{C}$. On cherche le transfert thermique reçu par le gaz pendant la transformation.



La résolution nécessite de calculer le travail des forces pressantes. Dans le cas proposé, il s'agit du travail d'une transformation monobare, qui est calculable explicitement, comme on l'a vu précédemment. Par ailleurs, il faut calculer la variation d'énergie interne. Or, le système est à l'équilibre thermique avec le monde extérieur au début et à la fin de la transformation, puisque les parois sont diathermanes. Comme la température extérieure reste constante, on en déduit que $T_{\text{ini}} = T_{\text{fin}}$. D'après la première loi de Joule, on a alors $\Delta U = 0$, et donc $Q_{\text{reçue}} = -W_{p \text{ reçu}}$. Concrètement, le gaz reçoit de l'énergie sous forme de travail durant la compression, et restitue au monde extérieur la même quantité d'énergie sous forme d'énergie thermique. Un tel dispositif est particulièrement inutile, puisqu'on dépense de l'énergie pour faire bouger un piston, et on récupère de l'énergie thermique. Une telle opération peut être réalisée bien plus simplement en alimentant une résistance qui convertit du travail électrique en énergie thermique.

1.5 Travail autre que les forces pressantes

Le travail des forces pressantes atmosphériques est inévitable, incontrôlable et souvent difficile à calculer. D'autre part, le travail des forces pressantes contrôlées par le manipulateur est à la base d'un grand nombre de dispositifs techniques (moteur, vérins, etc). Le travail des forces pressantes revêt donc une importance particulière pour l'étude des échanges énergétiques. Cela justifie de décomposer le travail reçu par le système en deux termes :

- $W_{p \text{ reçu}}$ le travail des forces pressantes,
- W^* les autres travaux.

Dans presque tous les cas, il sera utile d'écrire :

$$W_{\text{reçu}} = W_{p \text{ reçu}} + W_{\text{reçu}}^* \quad (5)$$

Lorsque le seul travail des forces pressantes est celui de l'atmosphère, le terme W^* est qualifié de **travail utile**, celui qui est du ressort du manipulateur : travail électrique qu'il fournit au système en branchant des câbles électriques, travail d'une hélice qui agite un liquide ou un gaz, ou travail que le manipulateur reçoit du système (par exemple dans le cas d'un moteur).

2 La fonction enthalpie ; premier principe en termes enthalpiques

2.1 Position du problème

Dans beaucoup de situations de la vie courante, il est très important de pouvoir évaluer les transferts thermiques au cours des transformations. On peut par exemple évaluer la quantité d'énergie thermique qui est dissipée par un liquide chaud qui circule dans un tuyau pour déterminer s'il est pertinent d'isoler celui-ci, et si oui comment. Dans l'industrie chimique, les réacteurs où se déroulent des réactions exothermiques doivent au contraire être conçu de sorte à dissiper suffisamment d'énergie thermique, sous peine d'un échauffement interne qui peut s'avérer dangereux.

Pour une transformation isochore, le travail des forces pressantes est nul, et en l'absence de mouvement d'ensemble, le principe s'écrit : $\Delta U = W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçu}}$. Le travail utile étant généralement bien contrôlé, le transfert thermique s'en déduit.

Malheureusement, il est très difficile de faire des manipulations à volume constant. En effet, la moindre variation de température entraîne une variation de volume, puisque tous les corps physiques ont une masse volumique qui dépend de la température. Pour des systèmes gazeux, cette variation de volume est souvent importante ; pour des phases condensées, elle est très petite si la variation de température est faible, mais elle est suffisamment importante pour être mesurable et fausser des mesures précises.

En conséquence, et dans la mesure où la plupart des manipulations se font au contact de l'atmosphère c'est-à-dire sous la pression atmosphérique, il y aura toujours un terme de travail des forces pressantes. Dans le cas des phases condensées, pour lesquelles la variation de volume est faible, il est parfois difficile de l'évaluer précisément. Le premier principe comporte donc un terme inévitable et incontrôlé par le manipulateur⁶.

Ce problème peut être résolu en remarquant que, si les transformations se font rarement (voire jamais) à volume constant, il est en revanche fréquent qu'elles se déroulent à pression constante. C'est par exemple le cas si un système subit une transformation au contact direct de l'atmosphère : la pression du système est alors régulée par la pression atmosphérique, puisque l'équilibre mécanique est rapidement atteint. L'idée est alors de trouver moyen d'écrire le premier principe sous une forme permettant des calculs faciles d'échanges d'énergie pour des transformations isobares ; c'est ce qui a motivé l'introduction de la fonction thermodynamique enthalpie.

2.2 La fonction d'état enthalpie

2.2.1 Définition et propriétés

Pour un système donné, d'énergie interne U , de pression P et de volume V ,

on appelle **enthalpie** du système la **fonction d'état extensive** homogène à une énergie :

$$H = U + PV \quad (6)$$

6. C'est en particulier le cas lors de l'étude des échanges d'énergie au cours des réactions chimiques, qui se font rarement à volume constant. Ce point sera revu en seconde année.

Les propriétés de l'enthalpie sont identiques à celle de l'énergie interne. L'enthalpie est une **fonction d'état** ; sa variation ne dépend que des états extrêmes :

$$\Delta H = H_{\text{fin}} - H_{\text{ini}}$$

L'enthalpie est une **grandeur extensive**, et elle est donc additive. L'enthalpie d'un système est la somme des enthalpies de ses sous-systèmes : $H = H_1 + H_2 + \dots$

Pour un système comportant une quantité de matière n et de masse m , on peut définir :

- l'**enthalpie molaire** $H_m = H/n$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- l'**enthalpie massique** $h = H/m$ en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$,

qui sont reliées par la double égalité : $H = n \times H_m = m \times h$

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut écrire : $H = U + PV = U + nRT$. Comme on a déjà vu que U ne dépend que de T pour un gaz parfait (première loi de Joule), on en déduit la

seconde loi de Joule :
l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de T .

On admet que, pour une phase condensée supposée indilatable et incompressible, H ne dépend également que de T .

2.2.2 Variation de l'enthalpie d'un système ; capacité thermique à pression constant

Le facteur de proportionnalité entre la variation de U et la variation de T est la capacité thermique à volume constant. Une grandeur analogue a été définie pour l'enthalpie. Pour une variation de température $\Delta T = T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}}$:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (7)$$

Pour une variation infinitésimale de température dT :

$$dH = C_p dT \quad (8)$$

avec C_p est la **capacité thermique à pression constante**. Pour une quantité de matière n ou une masse m :

$$C_p = n \times C_{pm} = m \times c_p$$

avec C_{pm} la **capacité thermique molaire à pression constante**, et c_p la **capacité thermique massique à pression constante**. Dans le cas d'un gaz, C_{pm} et C_{vm} ont des valeurs nettement différentes et ne doivent pas être confondues. En revanche, pour une phase condensée, la capacité thermique à volume constant et la capacité thermique à pression constante sont quasiment égales, et on note simplement C la capacité thermique, C_m la capacité thermique molaire, et c la capacité thermique massique de cette phase condensée.

2.3 Bilan enthalpique

Considérons un système initialement à l'équilibre mécanique avec le milieu extérieur, soit $P_{\text{ini}} = P_{\text{ext}}$. On lui fait subir une **transformation monobare** c'est-à-dire telle que **la pression extérieure soit constante**, qui l'amène à un autre état d'équilibre, pour lequel $P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}$. La transformation étant monobare, le travail des forces pressantes est :

$$W_{p \text{ reçu}} = - \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} dV = -P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$$

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

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W_{p\text{reçu}} + W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}} = -P_{\text{ext}} V_{\text{fin}} + P_{\text{ext}} V_{\text{ini}} + W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}}$$

Réarrangeons cette expression en se rappelant que $P_{\text{ini}} = P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}$ et en décomposant $\Delta U = U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}}$:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + (U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}} V_{\text{fin}}) - (U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}) = W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}}$$

On reconnaît entre parenthèses les termes $H_{\text{fin}} = U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}} V_{\text{fin}}$ et $H_{\text{ini}} = U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}$, soit $(U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}} V_{\text{fin}}) - (U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}) = H_{\text{fin}} - H_{\text{ini}} = \Delta H$.

L'intérêt de la fonction enthalpie est de s'affranchir du travail des forces pressantes dans l'écriture du premier principe. En effet, on a établi une variante du premier principe, dans laquelle le travail des forces pressantes n'apparaît pas explicitement⁷. Attention cependant que le bilan enthalpique est obtenu sous des hypothèses bien précises, et ne peut donc être appliquée que sous ces hypothèses.

Pour une **transformation monobare** telle que l'équilibre de pression avec l'extérieur soit réalisé à l'état initial et à l'état final, est :

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta H = W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}} \quad (9)$$

Pour une transformation infinitésimale du système, toujours sous les mêmes hypothèses :

$$dE_c + dE_p + dH = \delta W_{\text{reçu}}^* + \delta Q_{\text{reçue}} \quad (10)$$

Une **transformation isobare** est réalisable si le système est en permanence à l'équilibre mécanique avec le monde extérieur de température constante. C'est un cas particulier du système soumis à une transformation monobare avec équilibre de pression au début et à la fin. En l'absence de travail autre que les forces pressantes et de variation de l'énergie mécanique, la variation d'enthalpie est une mesure du transfert thermique reçu. On retiendra donc que **le bilan enthalpique est valide pour une transformation isobare**.

2.4 Enthalpie de changement d'état

Lors d'un changement d'état au contact de l'atmosphère, on est dans le cas d'une transformation isobare. L'énergie à apporter pour passer d'un état plus condensé à un état moins condensé correspond donc à une variation d'enthalpie du système.

Lors d'un changement d'état isobare d'un état plus condensé à un état moins condensé d'une quantité de matière n ou d'une masse m d'un corps pur, la variation d'enthalpie du système est :

$$\Delta H_{\text{ch état}} = n \times \Delta H_{m\text{ ch état}} = m \times \Delta h_{\text{ch état}} \quad (11)$$

avec $\Delta H_{m\text{ ch état}}$ l'enthalpie molaire de changement d'état (ou chaleur latente molaire de changement d'état⁸ L_m) en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, et $\Delta h_{\text{ch état}}$ l'enthalpie massique de changement d'état (ou chaleur latente massique de changement d'état ℓ) en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

On définit trois enthalpies de changement d'état, correspondant aux trois changements d'état d'un état plus condensé à un état moins condensé :

- pour la fusion : $L_{m\text{ fus}} = \Delta_{\text{fus}} H$,
- pour la vaporisation : $L_{m\text{ vap}} = \Delta_{\text{vap}} H$,
- pour la sublimation : $L_{m\text{ sub}} = \Delta_{\text{sub}} H$.

Pour les changements d'état d'un état moins condensé à un état plus condensé, l'échange d'énergie est le même mais en sens opposé.

7. Il est bien sûr présent, mais il est dissimulé dans l'enthalpie.

8. Le terme chaleur latente vient de ce qu'usuellement le changement d'état se fait par apport d'énergie thermique, la « chaleur ».

2.5 Conclusion : les deux causes de variation d'enthalpie

On retiendra la conclusion très importante :

L'enthalpie d'un système varie :

- si sa température varie : $\Delta H = C_p \Delta T$,
- s'il subit un changement d'état : $\Delta H = \pm n \Delta H_{\text{ch état}}$.

3 Bilans d'énergie

3.1 Méthode

La méthode générale de résolution des exercices de thermodynamique est énoncée ci-dessous.

- 1 – Définir le système étudié et poser éventuellement des hypothèses sur sa nature : gaz parfait, phase condensée de volume invariable, etc.
- 2 – Déterminer les caractéristiques de l'état initial et de l'état final : température, volume, etc.
- 3 – Identifier les caractéristiques de la transformation : adiabatique, isotherme, isochore, isobare, avec ou sans mouvement d'ensemble, etc.
- 4 – Faire les simplifications évidentes imposées par la nature de la transformation :
 - si la transformation est adiabatique, alors $Q_{\text{reçu}} = 0$;
 - si la transformation est isochore, il n'y a pas de travail de forces pressantes, et si aucun autre travail n'intervient, alors $W_{\text{reçu}} = 0$;
 - si le système est immobile, alors $\Delta E_c = 0$ et généralement $\Delta E_p = 0$;
 - etc.
- 5 – Appliquer le premier principe, sous sa forme globale ou infinitésimale, selon les situations. Dans le cas où le volume est constant, le travail des forces pressantes est nul et il est préférable d'utiliser l'énergie interne. Dans le cas où la pression est constante, il faut privilégier la fonction enthalpie et utiliser le bilan enthalpique sous sa forme globale ou infinitésimale.

Insistons sur le fait que la définition claire et sans ambiguïté du système est indispensable. En effet, les transferts d'énergie qui apparaissent dans le premier principe se font à travers les frontières qui séparent le système de son monde extérieur. Si ces frontières ne sont pas précisément définies, on ne sait pas ce qu'on calcule. Par ailleurs, si le premier principe est toujours valable, le bilan enthalpique n'est vrai que sous les hypothèses nécessaires à sa démonstration.

3.2 Calculs de transfert thermique

3.2.1 Échauffement d'une pièce

On considère une pièce hermétiquement fermée et de volume constant $V = 10 \text{ m}^3$ contenant de l'air (capacité thermique molaire à volume constant : $C_{vm} = 5R/2$) à la pression $P_1 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T_1 = 15^\circ\text{C}$. Les parois intérieures de la pièce sont de capacité thermique négligeable. Un radiateur électrique assimilable à une masse de 3 kg de métal (capacité thermique massique : $c = 0,50 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), fournit une énergie de 43 kJ. On cherche la température finale.

Système. Le système est l'ensemble de ce qui est contenu à l'intérieur des parois isolantes : l'air dans la pièce, le radiateur, et les parois intérieures des murs⁹. On assimile l'air à un gaz parfait ; sa quantité de matière est donnée par l'équation des gaz parfaits : $n = P_1 V_1 / RT_1 = 418 \text{ mol}$.

9. Lorsqu'on isole un mur extérieur, la couche d'isolant n'est pas sur la face intérieure mais séparée de la pièce par une paroi (plâtre, placoplâtre, ...). Ces parois n'étant pas isolées par rapport à la source de chauffage, elles subissent la même variation de température que le reste de la pièce.

États extrêmes. L'état initial est donné par l'énoncé. À l'état final, le volume est identique. On peut faire l'hypothèse qu'il en est de même de la quantité de matière, si on néglige les entrées et les sorties. À l'état final, la température est uniforme dans le système, de valeur T_2 à déterminer.

Transformation. La transformation est isochore : il n'y a pas de travail de forces pressantes : $W_{p\text{reçu}} = 0$. En outre, il n'y a ni mouvement d'ensemble ni variation d'énergie potentielle macroscopique, donc $\Delta E_c = \Delta E_p = 0$. Il n'y a aucun transfert thermique à travers les parois, soit $Q_{\text{reçue}} = 0$ et le radiateur reçoit un travail électrique W^* , qu'il restitue à l'ensemble du système sous forme d'énergie thermique par effet Joule.

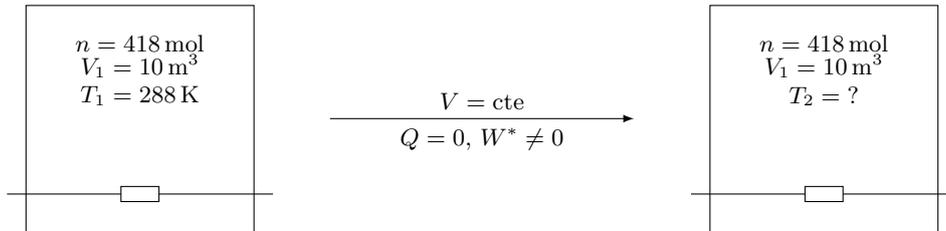


FIGURE 7 – Échauffement de l'air d'une pièce.

L'énergie interne étant une fonction additive, la variation de l'énergie interne du système s'écrit :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{metal}} + \Delta U_{\text{mur}}$$

Exprimons chacun de ces termes en fonction des températures, et négligeons le terme relatif aux parois, puisque la capacité thermique de celles-ci est supposée négligeable :

$$\Delta U = nC_{vm}(T_2 - T_1) + mc(T_2 - T_1) + C_{\text{paroi}}(T_2 - T_1) \approx (nC_{vm} + mc) \times (T_2 - T_1)$$

D'autre part, le premier principe appliqué au système s'écrit, en considérant les simplifications déjà faites :

$$\Delta U = W_{p\text{reçu}} + W_{\text{reçu}}^{\text{ast}} + Q_{\text{reçue}} = W_{\text{reçu}}^*$$

En combinant les deux expressions, on obtient la variation de température :

$$(nC_{vm} + mc) \times (T_2 - T_1) = W_{\text{reçu}}^* \Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{W_{\text{reçu}}^*}{nC_{vm} + mc} \Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{W_{\text{reçu}}^*}{nC_{vm} + mc}$$

L'énergie électrique reçue est de $43 \cdot 10^3$ J. L'application numérique donne :

$$T_2 - T_1 = \frac{43 \cdot 10^3}{418 \times 2,5 \times 9,314 + 3 \times 0,5 \cdot 10^3} = 4,2 \text{ K}$$

soit une température finale de $T_2 = 19,2^\circ\text{C}$.

3.2.2 Refroidissement d'une phase condensée

On considère une masse $m = 1,0$ kg d'eau liquide, initialement à la température $T_1 = 60^\circ\text{C}$. On la laisse refroidir dans un récipient ouvert au contact de l'air ambiant dont la température est $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Quel est le transfert thermique de l'eau vers le monde extérieur au cours du processus ? La capacité thermique massique de l'eau liquide est $c_e = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et est supposée indépendante de la température.

Système. Le système est l'eau liquide.

États extrêmes. À l'état initial, sa température est T_1 . L'état final est l'état d'équilibre atteint par le système, puisqu'on le laisse évoluer spontanément. Or, à l'équilibre, il y a en particulier équilibre thermique, donc à l'état final, la température de l'eau est égale à la température extérieure, soit la température de l'air¹⁰. À l'état final, la température de l'eau est $T_2 = T_0$.

Transformation. La transformation se fait au contact de l'atmosphère, donc la pression est constante (transformation isobare); il faut raisonner avec la fonction enthalpie. Il n'y a aucun autre travail que celui des forces pressantes; en outre, il n'y a pas de variation d'énergie cinétique ni d'énergie potentielle macroscopique.

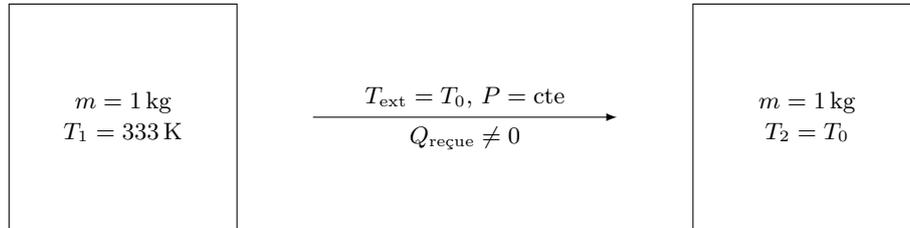


FIGURE 8 – Refroidissement d'eau liquide au contact de l'atmosphère.

La variation d'enthalpie d'une phase condensée de volume constant ne dépend que de la variation de température : $\Delta H = mc_e \Delta T$. D'autre part, le bilan enthalpique appliqué au gaz parfait s'écrit, en considérant les simplifications déjà faites :

$$\Delta H = W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}} \Rightarrow \Delta H = Q_{\text{reçue}}$$

En combinant les deux expressions, on obtient :

$$Q_{\text{reçue}} = mc_e \times (T_0 - T_1) = -167 \text{ kJ}$$

Ce transfert thermique est négatif, ce qui signifie qu'il a lieu du système vers le monde extérieur. L'eau a donc libéré une énergie de 167 kJ sous forme thermique.

3.3 Calorimétrie

3.3.1 Principe de la calorimétrie

La calorimétrie consiste à réaliser une transformation dans une enceinte calorifugée (c'est-à-dire dont les parois sont aussi athermanes que possible) et dont on peut mesurer la température intérieure. Ce dispositif est appelé le **calorimètre**. En pratique, on peut faire de la calorimétrie soit à volume constant soit à pression constante. Dans le premier cas, le calorimètre est de parois rigides, et fermé par un couvercle parfaitement solidaire des parois (comme dans une bouteille thermos ou une cocotte-minute). Dans le deuxième cas, le couvercle du calorimètre est usuellement percé d'un petit trou permettant l'équilibre mécanique entre l'intérieur et l'extérieur.

Si le calorimètre est parfait, on considère qu'il ne subit aucune variation de température. En pratique, l'intérieur du calorimètre est un solide de capacité thermique non nulle, qu'il faut prendre en compte dans un calcul soigneux.

En pratique, on fait surtout de la calorimétrie à pression constante : le couvercle du calorimètre est percé d'un petit trou permettant l'équilibre mécanique entre l'intérieur et l'extérieur. Dans le temps de l'expérience, on suppose que les parois parfaitement calorifugées interdisent tout transfert thermique, de sorte que la transformation subie par l'intérieur du calorimètre soit adiabatique (figure ??). En conséquence, le système d'étude en calorimétrie est constitué de tout ce qui est contenu dans le calorimètre, qui subit une transformation isobare adiabatique. On est alors dans les conditions d'application du bilan enthalpique, qui s'écrit :

10. Dire qu'on laisse refroidir « au contact de l'air ambiant » implique que les parois sont diathermanes.

$$\Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots = W^*$$

avec ΔH_{cal} la variation d'enthalpie de l'intérieur du calorimètre, ΔH_1 , ΔH_2 , etc les variations d'enthalpie des corps contenus dans le calorimètre (y compris ses parois intérieures).

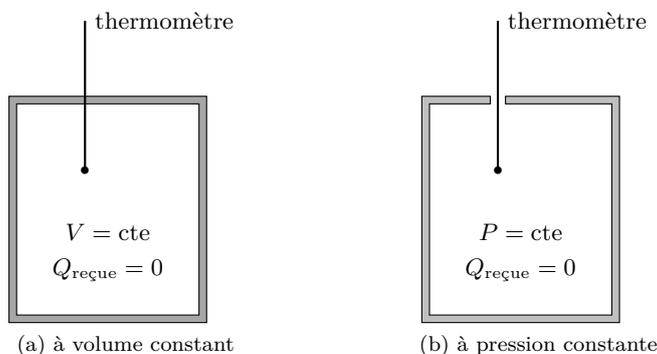


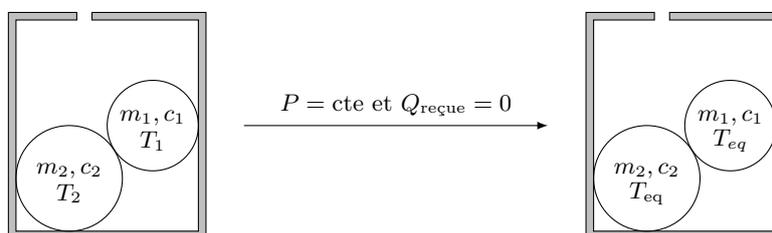
FIGURE 9 – Principe d'un calorimètre.

3.3.2 Intérêt de la calorimétrie

La calorimétrie est une technique fondamentale permettant de mesurer la plupart des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des composés physico-chimiques : capacités thermiques et enthalpies de changement d'état, ainsi que les grandeurs thermochimiques qui caractérisent les échanges énergétiques au cours des réactions : enthalpie standard de réaction, entropie standard des corps purs, etc¹¹.

3.3.3 Mise à l'équilibre thermique de deux phases condensées

Un calorimètre à pression constante contient une phase condensée de masse m_1 , de capacité thermique massique c_1 et initialement à l'équilibre thermique avec le calorimètre à la température T_1 . On introduit une phase condensée de masse m_2 , de capacité thermique massique c_2 et initialement à la température T_2 . On referme immédiatement le calorimètre et on attend que la température intérieure se stabilise à sa valeur finale T_{eq} , dont on cherche à déterminer la valeur. La capacité thermique des parois intérieures du calorimètre est C .



Système. Considérons le système constitué de l'intérieur du calorimètre, qui contient les deux phases condensées, les parois intérieures du calorimètre ainsi que de l'air. Ce dernier, constituant une partie minime de la matière présente, peut être négligé.

États extrêmes. On connaît les températures initiales des trois sous-systèmes constitués des phases condensées et des parois. L'état final correspond à l'équilibre de température, donc à une température unique T_{eq} .

11. Ces grandeurs de réaction seront vues en seconde année.

Transformation. La transformation est à pression constante, et il n'y a aucun travail autre que celui des forces pressantes. Les parois sont athermanes donc il n'y a pas de transfert thermique. Il n'y a aucune variation de l'énergie mécanique. En conséquence, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçu}} = 0$$

Or le système est constitué de trois sous-systèmes : la phase condensée n°1, la phase condensée n°2, et les parois solides. Étant additive, l'enthalpie du système est la somme des enthalpies des trois sous-systèmes : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{cal}} = 0$. La phase condensée n°1 et les parois du calorimètre passent de T_1 à T_{eq} , donc :

$$\Delta H_1 = m_1 c_1 (T_{\text{eq}} - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{cal}} = C (T_{\text{eq}} - T_1)$$

La phase condensée n°2 passe de T_2 à T_{eq} , soit :

$$\Delta H_2 = m_2 c_2 (T_{\text{eq}} - T_2)$$

En reportant dans l'expression du bilan enthalpique, on obtient :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{cal}} = 0 \Rightarrow m_1 c_1 (T_{\text{eq}} - T_1) + C (T_{\text{eq}} - T_1) + m_2 c_2 (T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

Cette équation n'a d'intérêt que si elle ne comporte qu'une seule inconnue. Imaginons par exemple qu'on connaisse la phase condensée n°1 ; on choisit usuellement de l'eau liquide, dont la capacité thermique massique est très bien déterminée. Les masses m_1 et m_2 sont facilement obtenues par pesée, la capacité thermique du calorimètre est connue ou déterminée préalablement¹², les températures sont mesurées aussi précisément que possible avant introduction (T_1 et T_2), et la température d'équilibre constitue le résultat expérimental de l'expérience. On peut alors déduire la capacité thermique massique de la phase condensée n°2 :

$$c_2 = - \frac{(m_1 c_1 + C) \times (T_{\text{eq}} - T_1)}{m_2 (T_{\text{eq}} - T_2)}$$

L'analyse de la température finale obtenue est intéressante. En négligeant l'influence des parois du calorimètre (soit en prenant $C = 0$), elle vaut :

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

On constate que T_{eq} est la moyenne des températures initiales des deux sous-systèmes pondérées par leurs capacités thermiques¹³. Dans le cas où l'un des deux corps est en quantité bien plus grande que l'autre, par exemple $m_1 \gg m_2$, alors on peut simplifier l'expression de la température finale, sachant que les capacités thermiques massiques sont expérimentalement toutes du même ordre de grandeur : $m_1 \gg m_2 \Rightarrow m_1 c_1 \gg m_2 c_2$. La température finale est alors :

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \approx \frac{m_1 c_1 T_1}{m_1 c_1} = T_1$$

c'est-à-dire que les deux corps sont finalement à la température du plus massif des deux qui impose sa température à l'autre corps sans que sa propre température ne varie. Ceci est un résultat très important qui permettra de définir la notion de thermostat dans le prochain chapitre. En pratique, si on plonge une pierre de 1 kg chauffée à 1000 °C dans une piscine à 20 °C, la température finale de la pierre est de 20 °C, et celle de l'eau de la piscine n'a pas changé.

12. On verra en TP comment on peut déterminer la capacité thermique des parois intérieures du calorimètre.

13. Ce résultat est généralisable à autant de sous-systèmes initiaux qu'on veut. C'est une relation barycentrique des températures initiales, dont les poids respectifs sont les capacités thermiques.

3.4 Énergie mise en jeu lors d'un changement d'état

On remplit une bouteille en plastique souple avec 1 kg d'eau liquide (capacité thermique massique $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) initialement à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On l'introduit dans un congélateur dont la température est maintenue à $T_2 = -18^\circ\text{C}$ et on attend l'équilibre thermique. On cherche le transfert thermique de l'eau vers le monde extérieur au cours de la transformation.

La capacité thermique massique de la glace est $c_s = 2,10 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. L'enthalpie massique de fusion de l'eau sous 1 bar est $\Delta h_{\text{fus}} = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Système. Le système est l'eau contenue dans la bouteille.

États extrêmes. Au départ, l'eau est liquide et à 20°C sous la pression 1 bar. À la fin, elle est solide et à l'équilibre thermique avec le congélateur soit à -18°C .

Transformation. La bouteille ayant des parois souples, l'équilibre mécanique est atteint durant toute la transformation qui est donc monobare et isobare. Il n'y a pas d'autre travail que celui des forces pressantes. Il n'y a pas de variation d'énergie mécanique. Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta H = W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}} \Rightarrow \Delta H = Q_{\text{reçue}}$$

Globalement, l'eau liquide s'est refroidie, puis s'est solidifiée, puis le solide s'est refroidi. Il est peu probable que toute l'eau se refroidisse identiquement et que la solidification ait lieu au même instant dans tout le volume ; en d'autres termes, la transformation réelle est complexe et peu pratique à étudier. Cependant, comme l'enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend que des états extrêmes, et il n'est pas nécessaire de connaître les détails de la transformation. On peut alors analyser le problème en décomposant la transformation réelle en une succession de transformations plus simples, chacune d'entre elles ne correspondant qu'à une seule modification du système : soit un changement de température sans changement d'état, soit un changement d'état isotherme. Dans le cas étudié, on peut décomposer en trois étapes :

- refroidissement de l'eau liquide jusqu'à 0°C ,
- solidification de toute l'eau à température constante,
- refroidissement de la glace jusqu'à -18°C .

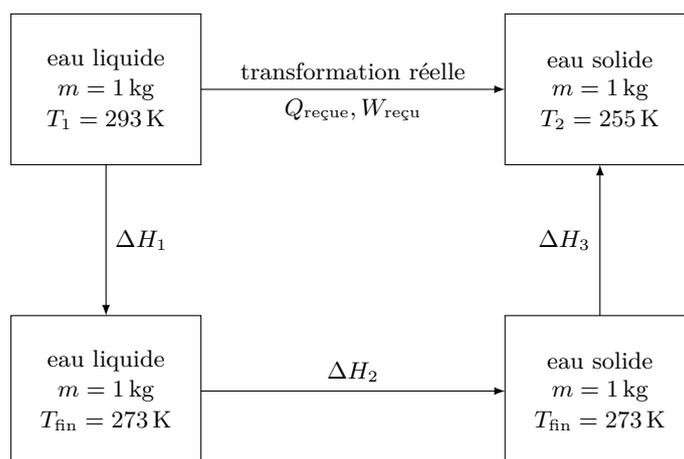


FIGURE 10 – Décomposition du processus de congélation de l'eau.

La première étape est le refroidissement d'une phase condensée ; la variation d'enthalpie du système est :

$$\Delta H_1 = mc_\ell (T_{\text{fin}} - T_1) = -83,6 \text{ kJ}$$

La deuxième étape est un changement d'état à pression constante, en prenant garde qu'on passe d'un état moins condensé à un état plus condensé ; la variation d'enthalpie est alors :

$$\Delta H_2 = -m\ell_f = -333 \text{ kJ}$$

La troisième étape est le refroidissement d'une phase condensée, analogue à la première étape :

$$\Delta H_3 = mc_s (T_2 - T_{\text{fin}}) = -37,8 \text{ kJ}$$

La variation d'enthalpie sur la transformation totale est la somme de ces trois termes, puisque l'enthalpie est une fonction extensive. Le premier principe appliqué à la transformation totale s'écrit donc :

$$Q_{\text{reçue}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = mc_\ell (T_{\text{fin}} - T_1) + mc_s (T_2 - T_{\text{fin}}) - m\ell_f = -454 \text{ kJ}$$