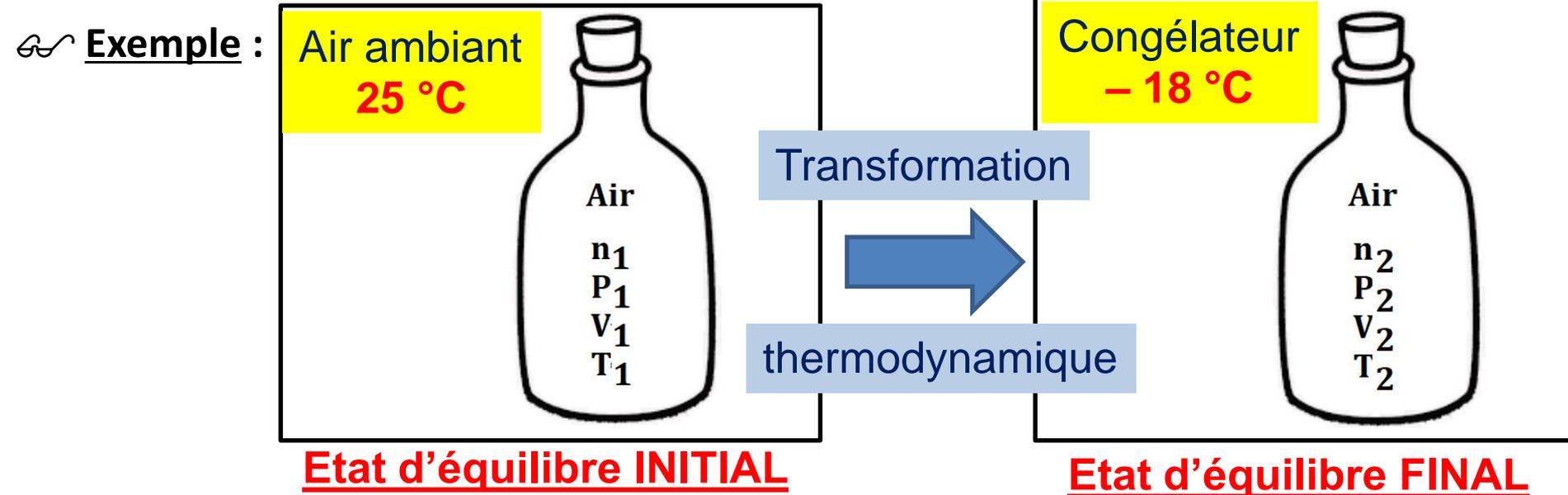


- Bilans d'énergie pour un système thermodynamique -

<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>
<p>Transformations thermodynamiques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Transformation thermodynamique d'un système. - Transformations isochore, isobare et monobare. - Thermostat, transformations monotherme et isotherme. 	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier et définir un système ouvert, fermé, isolé. - Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur au système pour déterminer l'état d'équilibre final.
<p>Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Premier principe de la thermodynamique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Citer les différentes contributions microscopiques et macroscopiques à l'énergie d'un système donné. - Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états d'équilibre thermodynamique. - Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. - Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne d'un système du statut des termes d'échange énergétique avec le milieu extérieur.
<p>Travail</p> <ul style="list-style-type: none"> - Travail des forces de pression. 	<ul style="list-style-type: none"> - 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 Clapeyron ou de Watt
<p>Transferts thermiques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Modes de transferts thermiques. - Transformation adiabatique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Caractériser qualitativement les trois modes de transfert thermique : conduction, convection et rayonnement.
<p>Fonction d'état enthalpie</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fonction d'état enthalpie ; capacité thermique à pression constante d'un gaz parfait et d'une phase condensée. 	<ul style="list-style-type: none"> - 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 dans l'état 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.
<ul style="list-style-type: none"> - Variation d'enthalpie associée à un changement d'état. 	<ul style="list-style-type: none"> - Exploiter l'extensivité de l'enthalpie. - Réaliser un bilan énergétique en prenant en compte des changements d'état. - (TP) Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion, etc.).

I- Les transformations thermodynamiques

☛ Définition : Une transformation thermodynamique est un **processus au cours duquel un système thermodynamique**, sous l'action d'une **perturbation extérieure**, passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.



1) Les transformations thermodynamiques usuelles

Il peut arriver qu'une grandeur d'état DU SYSTÈME reste constante :

☛ Transformation ISOCHORE : Transformation au cours de laquelle le VOLUME du système reste constant.

1) Les transformations thermodynamiques usuelles

Il peut arriver qu'une **grandeur d'état** DU SYSTÈME *reste constante* :

- ☛ **Transformation ISOCHORE** : Transformation au cours de laquelle **le VOLUME** du système *reste constant*.



Un système enfermé dans un **réceptif rigide et indéformable** subit nécessairement des transformations isochores.

- ☛ **Transformation ISOBARE** : Transformation au cours de laquelle **la PRES-SION** du système *reste constante*.

- ☛ **Transformation ISOTHERME** : Transformation au cours de laquelle **la TEMPERATURE** du système *reste constante*.

Il peut arriver qu'une **grandeur d'état** EXTERIEURE *reste constante* :

- ☛ **Transformation MONOBARE** : Transformation ayant lieu à **PRESSION ex-térieure constante**.

- ☛ **Transformation MONOTHERME** : Transformation ayant lieu à **TEMPERA-TURE extérieure constante**.

☛ Transformation ISOBARE : Transformation au cours de laquelle la PRES-
SION du système reste constante.

☛ Transformation ISOTHERME : Transformation au cours de laquelle la
TEMPERATURE du système reste constante.

Il peut arriver qu'une grandeur d'état EXTERIEURE reste constante :

☛ Transformation MONOBARE : Transformation ayant lieu à PRESSION ex-
térieure constante.

☛ Transformation MONOTHERME : Transformation ayant lieu à TEMPERA-
TURE extérieure constante.

Vocabulaire : - Une paroi qui **permet des échanges thermiques** avec l'extérieur est dite DIATHERMANE ;
- Une paroi qui **ne permet pas d'échanges thermiques** avec l'extérieur est dite ATHERMANE ;

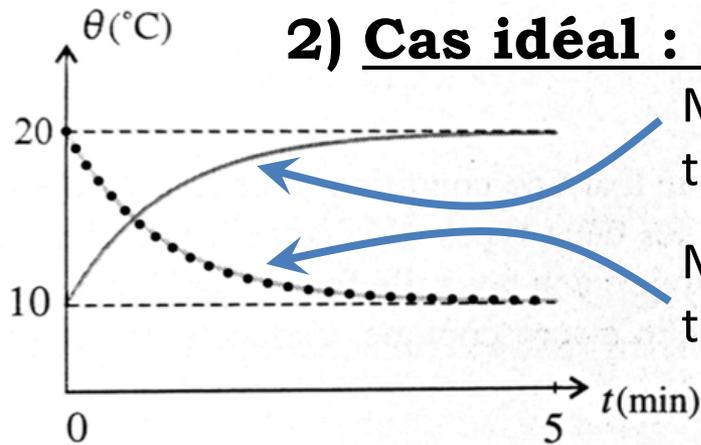


Pour qu'une transformation soit MONOTHERME, il faut que le système thermodynamique étudié soit au contact d'un THERMOSTAT, c'est-à-dire d'un système dont la température est constante quels que soient les échanges énergétiques qu'il effectue.

☛ Transformation MONOTHERME : Transformation ayant lieu à TEMPERATURE extérieure constante.

Vocabulaire : - Une paroi qui *permet des échanges thermiques* avec l'extérieur est dite DIATHERMANE ;
- Une paroi qui *ne permet pas d'échanges thermiques* avec l'extérieur est dite ATHERMANE ;

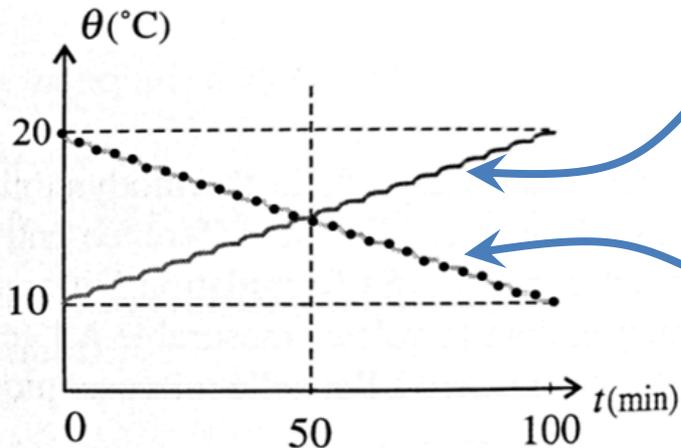
2) Cas idéal : les transformations REVERSIBLES



Métal initialement à $T = 10^\circ\text{C}$ mis en contact avec un thermostat à $T' = 20^\circ\text{C}$

Métal initialement à $T' = 20^\circ\text{C}$ mis en contact avec un thermostat à $T = 10^\circ\text{C}$

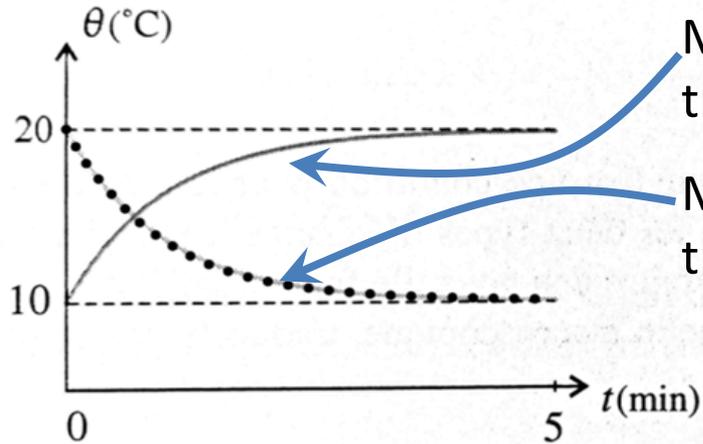
Transformations **NON INVERSES** l'une de l'autre



Métal initialement à $T = 10^\circ\text{C}$ mis en contact avec une succession de thermostats à $10,5^\circ\text{C} - 11^\circ\text{C} - 11,5^\circ\text{C} \dots$ jusqu'à $T' = 20^\circ\text{C}$

Métal initialement à $T' = 20^\circ\text{C}$ mis en contact avec une succession de thermostats à $19,5^\circ\text{C} - 19^\circ\text{C} - 18,5^\circ\text{C} \dots$ jusqu'à $T = 10^\circ\text{C}$

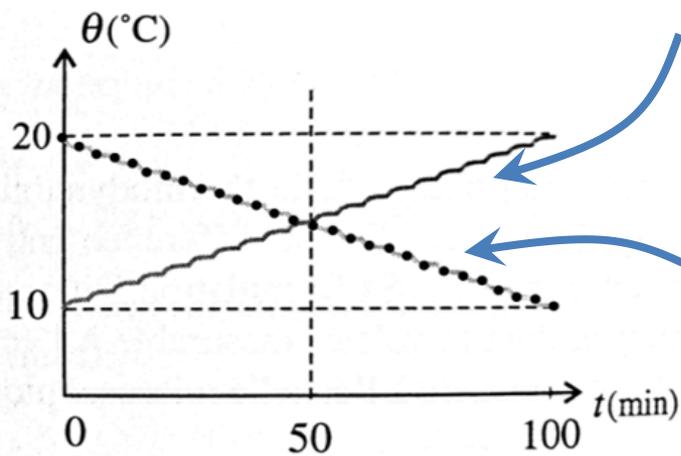
Transformations **INVERSES** l'une de l'autre



Métal initialement à $T = 10\text{ °C}$ mis en contact avec un thermostat à $T' = 20\text{ °C}$

Métal initialement à $T' = 20\text{ °C}$ mis en contact avec un thermostat à $T = 10\text{ °C}$

Transformations **NON INVERSES** l'une de l'autre



Métal initialement à $T = 10\text{ °C}$ mis en contact avec une succession de thermostats à $10,5\text{ °C} - 11\text{ °C} - 11,5\text{ °C} \dots$ jusqu'à $T' = 20\text{ °C}$

Métal initialement à $T' = 20\text{ °C}$ mis en contact avec une succession de thermostats à $19,5\text{ °C} - 19\text{ °C} - 18,5\text{ °C} \dots$ jusqu'à $T = 10\text{ °C}$

Transformations **INVERSES** l'une de l'autre

Une transformation thermodynamique est **REVERSIBLE** si elle est :

- **INFINIMENT LENTE** : Elle amène le système de l'état d'équilibre initial à l'état d'équilibre final en passant par une **succession d'états d'équilibres infiniment proches les uns des autres**.
- et **RENVERSABLE** : **Elle peut se réaliser en sens inverse** en repassant par exactement la même succession d'états d'équilibres lorsqu'on modifie de manière infinitésimale les contraintes extérieures.

Une transformation thermodynamique est **REVERSIBLE** si elle est :

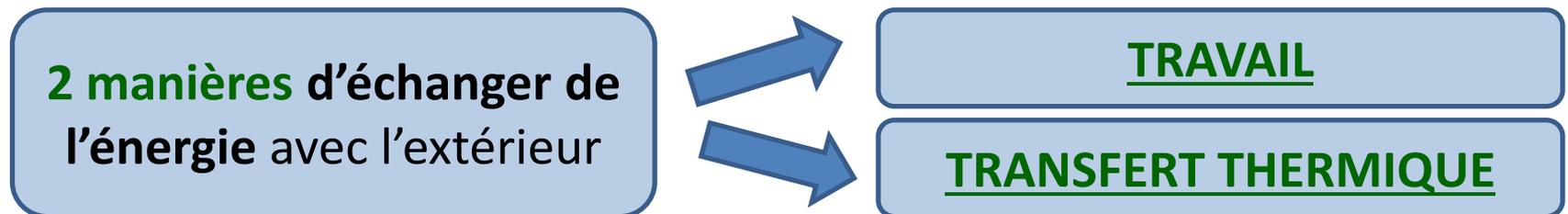
- **INFINIMENT LENTE** : Elle amène le système de l'état d'équilibre initial à l'état d'équilibre final en passant par une **succession d'états d'équilibres infiniment proches les uns des autres**.
- et **RENVERSABLE** : **Elle peut se réaliser en sens inverse** en repassant par exactement la même succession d'états d'équilibres lorsqu'on modifie de manière infinitésimale les contraintes extérieures.

Les transformations thermodynamiques réelles **ne sont jamais réversibles** car il y a toujours des sources d'irréversibilité (frottements, inhomogénéité de température, de pression, de concentration ...). Mais ce cas idéal permettra de simplifier l'étude car ces transformations ont des propriétés particulières ...

☛ **Propriétés des transformations REVERSIBLES** :

A chaque instant, il y a **équilibre MECANIQUE** et **équilibre THERMIQUE avec l'extérieur** : ainsi $P_{\text{système}}(t) = P_{\text{extérieure}}(t)$ et $T_{\text{système}}(t) = T_{\text{extérieure}}(t)$

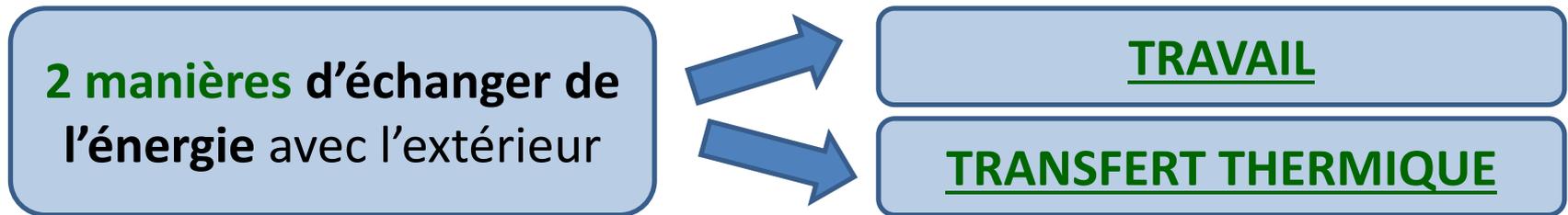
II- Echanges énergétiques au cours d'une transformation



☛ Propriétés des transformations REVERSIBLES :

A chaque instant, il y a **équilibre MECANIQUE** et **équilibre THERMIQUE** avec l'extérieur : ainsi $P_{\text{système}}(t) = P_{\text{extérieure}}(t)$ et $T_{\text{système}}(t) = T_{\text{extérieure}}(t)$

II- Echanges énergétiques au cours d'une transformation



1) Echange d'énergie par TRAVAIL

TRAVAIL = énergie échangée par un système avec l'extérieur sous forme *macroscopique et ordonnée*

☞ Exemples : Travail ELECTRIQUE, Travail des FORCES DE PRESSION ...

Se note **W** ou **δW**

S'exprime en **J**

Grandeur **algébrique**

- **W** ou **δW** > 0 : le système **RECOIT** de l'énergie du milieu extérieur.

- **W** ou **δW** < 0 : le système **CEDE** de l'énergie au milieu extérieur.

Se note **W** ou **δW**

S'exprime en **J**

Grandeur **algébrique**

- **W ou $\delta W > 0$** : le système **RECOIT** de l'énergie du milieu extérieur.
- **W ou $\delta W < 0$** : le système **CEDE** de l'énergie au milieu extérieur.



Dans la suite, on s'intéressera uniquement au **TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION** en appelant **pression extérieure** la somme algébrique de toutes les pressions ressenties par le système (pression exercée par l'atmosphère, par l'expérimentateur, par une masse posée sur le piston...).

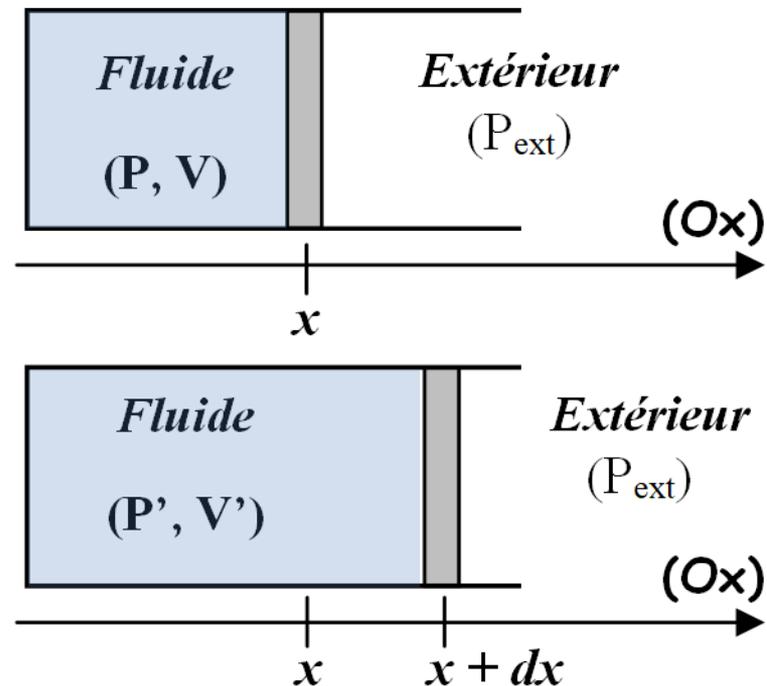
a/ Travail ELEMENTAIRE δW d'une force de pression

- Etat initial : Piston à l'abscisse x ;
Volume du fluide V ;
Pression du fluide $P > P_{\text{ext}}$.

Déplacement élémentaire

- Etat final : Piston à l'abscisse $x + dx$;
Volume du fluide $V' = V + dV$;
Pression du fluide P'

Volume élémentaire



a/ Travail ELEMENTAIRE δW d'une force de pression

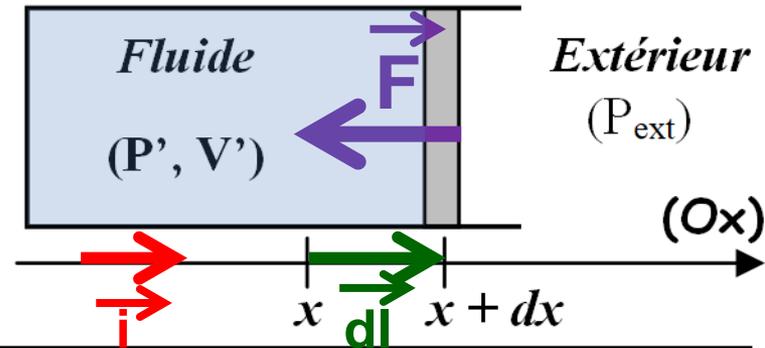
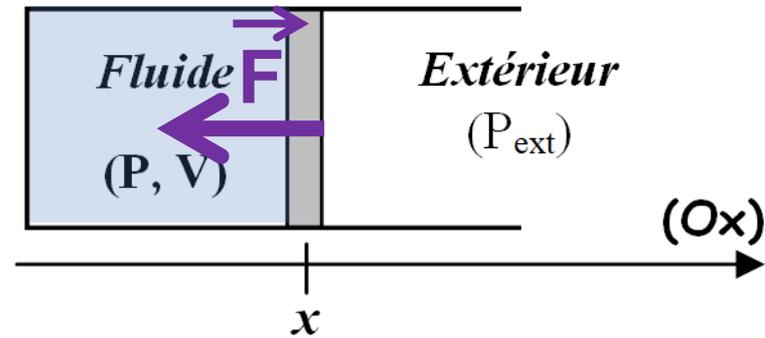
- Etat initial : Piston à l'abscisse x ;
Volume du fluide V ;
Pression du fluide $P > P_{ext}$.

Déplacement élémentaire

- Etat final : Piston à l'abscisse $x + dx$,
Volume du fluide $V' = V + dV$;
Pression du fluide P'

Volume élémentaire

Piston mobile de surface S



- Force exercée sur le fluide par la pression extérieure :

$$\mathbf{F} = P_{ext} \times \mathbf{S} \quad , \text{ soit vectoriellement : } \vec{\mathbf{F}} = - P_{ext} \times \mathbf{S} \times \vec{\mathbf{i}}$$

($\vec{\mathbf{i}}$ = vecteur unitaire de l'axe (Ox))

- Déplacement élémentaire de la paroi : Vecteur $d\mathbf{l} = dx \times \vec{\mathbf{i}}$

- Travail élémentaire de la force exercée par la pression extérieure :

$$\delta W = \vec{\mathbf{F}} \cdot d\mathbf{l} \Leftrightarrow \delta W = (- P_{ext} \times \mathbf{S} \times \vec{\mathbf{i}}) \cdot (dx \times \vec{\mathbf{i}})$$

$$\Leftrightarrow \delta W = - P_{ext} \times \mathbf{S} \times dx$$

$$\text{soit } \delta W = - P_{ext} dV$$

Rappel : le travail d'une force $\vec{\mathbf{F}}$ dont le point d'application se déplace du point **A** vers le point **B** est donné par la relation :

$$W = \vec{\mathbf{F}} \cdot \overline{\mathbf{AB}}$$

Travail élémentaire de la force exercée par la pression extérieure :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad \Leftrightarrow \delta W = (-P_{\text{ext}} \times S \times \vec{i}) \cdot (dx \times \vec{i}) \quad \Leftrightarrow \delta W = -P_{\text{ext}} \times S \times dx$$

soit $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

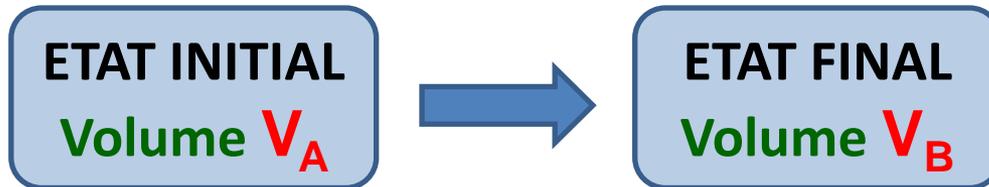
• Généralisation :

Tout fluide subissant une variation élémentaire de volume dV sous une pression extérieure uniforme P_{ext} reçoit un travail élémentaire $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

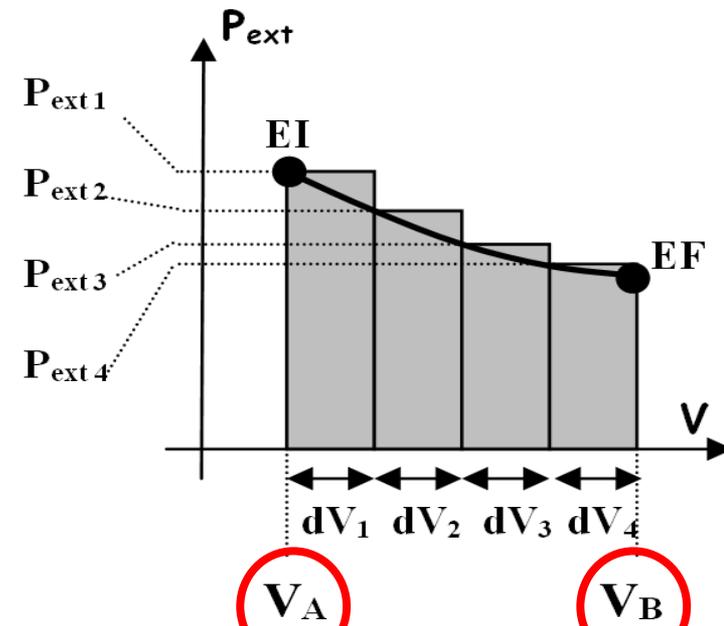
• Commentaires :

- Si $dV > 0$: le fluide subit une **DETENTE** et il **cède de l'énergie au milieu extérieur** car $\delta W < 0$ (exemple de la figure).
- Si $dV < 0$: le fluide subit une **COMPRESSION** et il **reçoit de l'énergie du milieu extérieur** car $\delta W > 0$.

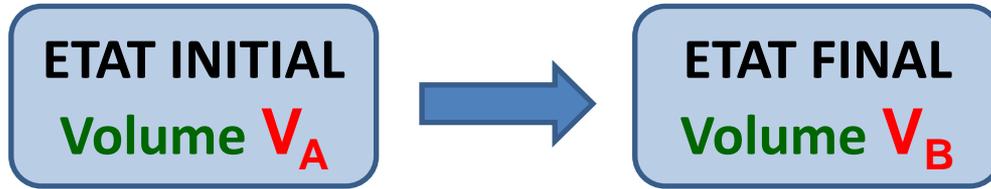
b/ Travail TOTAL W d'une force de pression dans une transformation



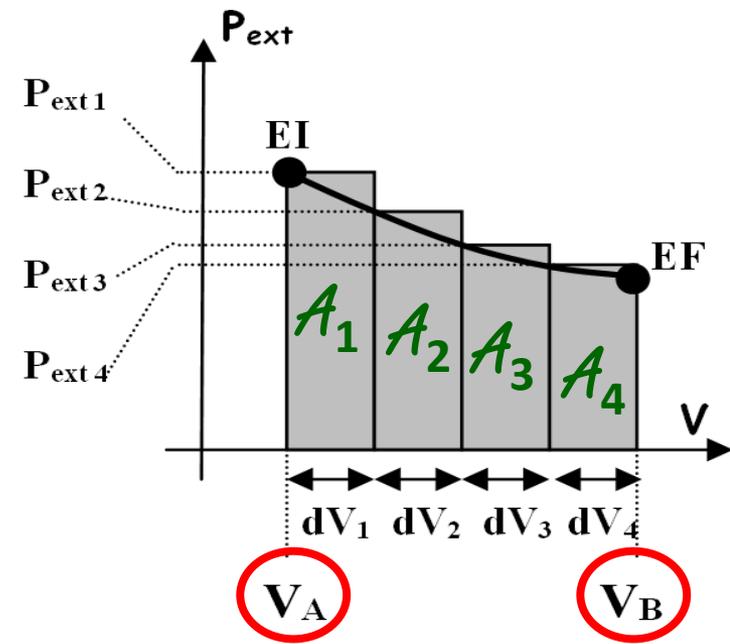
Décomposition en un grand nombre de transformations élémentaires où on considère P_{ext} constante



b/ Travail TOTAL W d'une force de pression dans une transformation



Décomposition en un grand nombre de transformations élémentaires où on considère P_{ext} constante



Le travail W des forces de pression reçu par le système s'obtient en sommant les travaux élémentaires δW entre EI et EF

$$W = \delta W_1 + \delta W_2 + \dots + \delta W_n$$

$$\Leftrightarrow W = - \underbrace{P_{\text{ext}1} dV_1}_{\text{Aire } A_1} - \underbrace{P_{\text{ext}2} dV_2}_{\text{Aire } A_2} - \dots - \underbrace{P_{\text{ext}n} dV_n}_{\text{Aire } A_n} = \text{Aire sous la courbe } P = f(V) \text{ entre EI et EF}$$

On a donc :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

m^3
 Pa

$$W = \delta W_1 + \delta W_2 + \dots + \delta W_n$$

$$\Leftrightarrow W = - \underbrace{P_{\text{ext}1} dV_1}_{\text{Aire } A_1} - \underbrace{P_{\text{ext}2} dV_2}_{\text{Aire } A_2} - \dots - \underbrace{P_{\text{ext}n} dV_n}_{\text{Aire } A_n} = \text{Aire sous la courbe } P = f(V) \text{ entre EI et EF}$$

On a donc :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

m^3
 Pa

Pression
du
système

➔ Cas particulier des transformations REVERSIBLES :

Equilibre mécanique
avec l'extérieur à
chaque instant



$P(\text{système})$
=
 P_{ext}

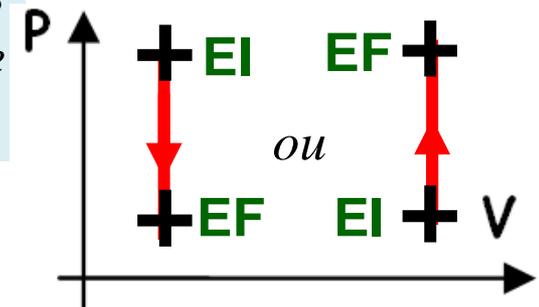
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV$$

c/ Interprétation dans un diagramme de WATT

graphique $P = f(V)$

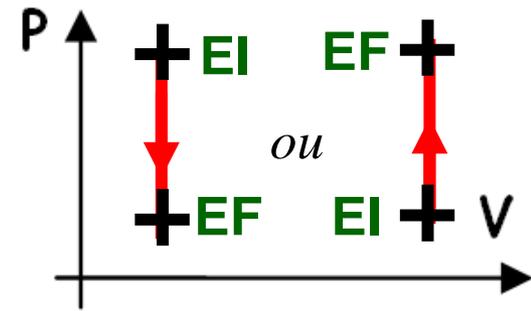
Application 2 : Représenter les différentes transformations ci-dessous dans un diagramme de Watt puis faire le lien entre l'aire sous la courbe et le travail des forces de pression.

a) Transformation ISOCHORE $V = C^{\text{te}}$ donc $dV = 0$
et $\delta W = 0$ à chaque instant : $W_{\text{isochore}} = 0$



🔗 **Application 1** : Représenter les différentes transformations ci-dessous dans un diagramme de Watt puis faire le lien entre l'aire sous la courbe et le travail des forces de pression.

a) Transformation ISOCHORE $V = C^{te}$ donc $dV = 0$
 et $\delta W = 0$ à chaque instant : $W_{isochore} = 0$



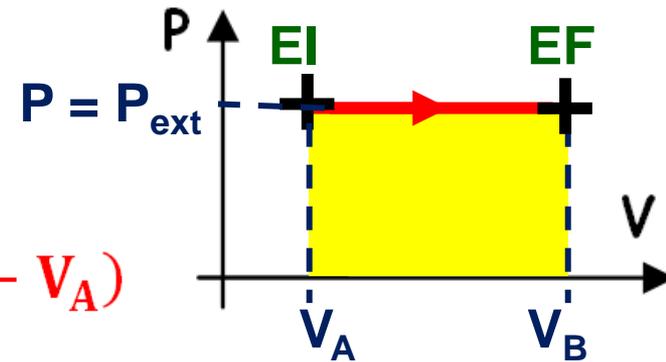
b) Détente ISOBARE réversible d'un gaz parfait

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - P \int_{V_A}^{V_B} dV$$

↑
car $P = \text{constante}$

$$W_{A \rightarrow B} = - P \times [V]_{V_A}^{V_B} \quad W_{isobare} = - P \times (V_B - V_A)$$

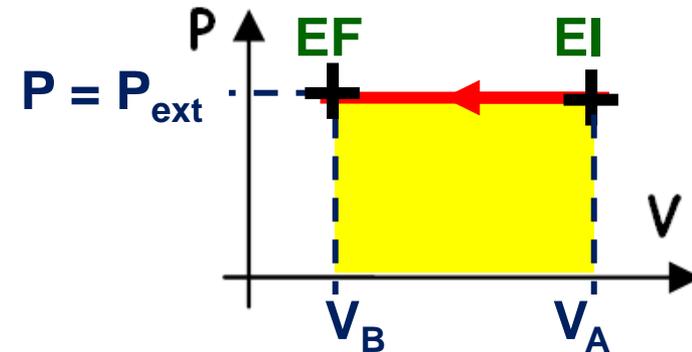
$W_{A \rightarrow B} < 0$: opposé de l'aire sous la courbe



c) Compression ISOBARE réversible d'un gaz parfait

De même, $W_{isobare} = - P \times (V_B - V_A)$

$W_{A \rightarrow B} > 0$: aire sous la courbe



d) Détente ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

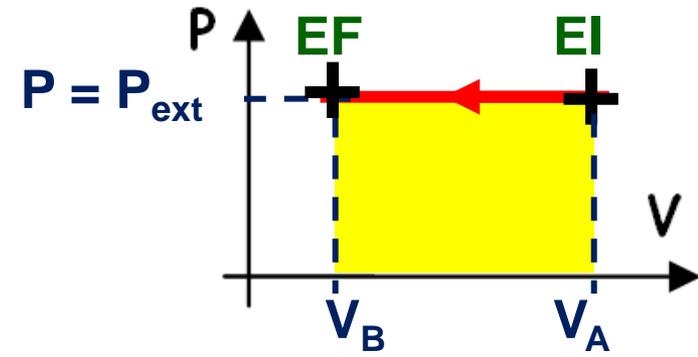
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} \cdot dV = - nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

↑
car $nRT = \text{constante}$

c) Compression ISOBARE réversible d'un gaz parfait

De même, $W_{\text{isobare}} = -P \times (V_B - V_A)$

$W_{A \rightarrow B} > 0$: aire sous la courbe



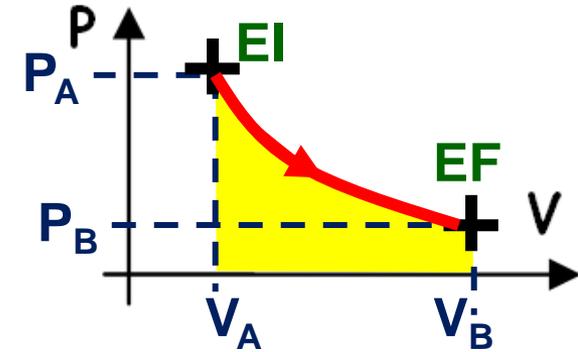
d) Détente ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$W_{A \rightarrow B} = - nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = - nRT \times [\ln V]_{V_A}^{V_B}$$

↑ car $nRT = \text{constante}$

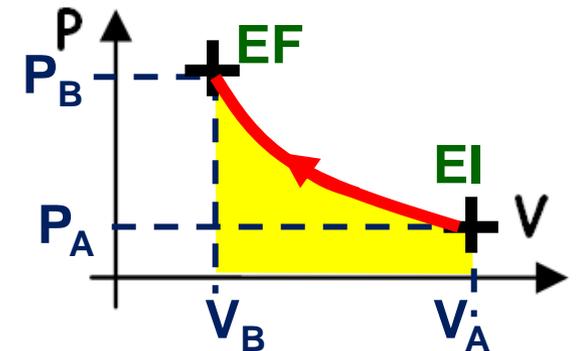
$W_{\text{isotherme}} = - nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$ $W_{A \rightarrow B} < 0$: opposé de l'aire sous la courbe



e) Compression ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

De même, $W_{\text{isotherme}} = - nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

$W_{A \rightarrow B} > 0$: aire sous la courbe

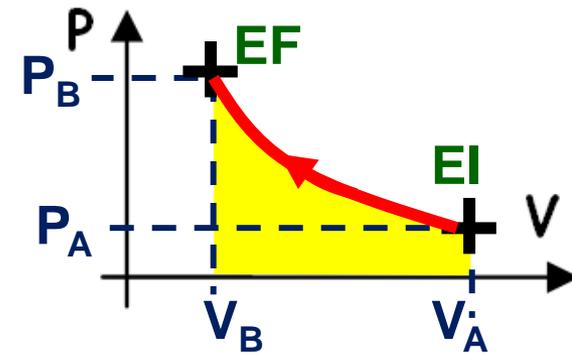


Pour les **systemes fermés**, l'allure d'un diagramme de Clapeyron (P,v) est la même que celle d'un diagramme de Watt (P,V).

e) Compression ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

De même, $W_{\text{isotherme}} = -nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

$W_{A \rightarrow B} > 0$: aire sous la courbe



Pour les systèmes fermés, l'allure d'un diagramme de Clapeyron (P,v) est la même que celle d'un diagramme de Watt (P,V).

2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE

TRANSFERT THERMIQUE = énergie échangée par un système avec l'extérieur sous forme *microscopique et désordonnée*

Se note **Q** ou **δQ**

S'exprime en **J**

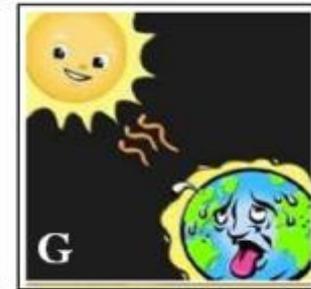
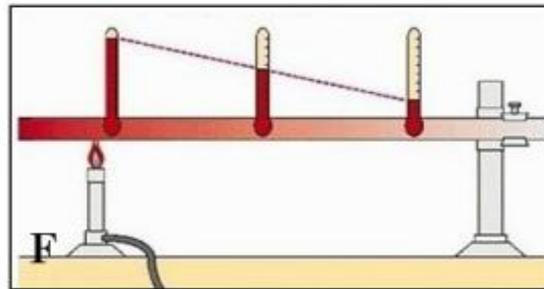
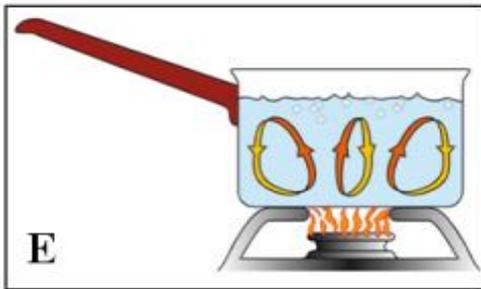
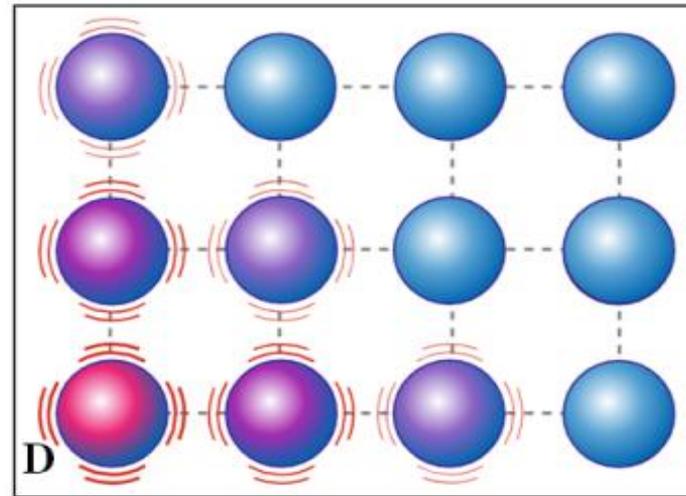
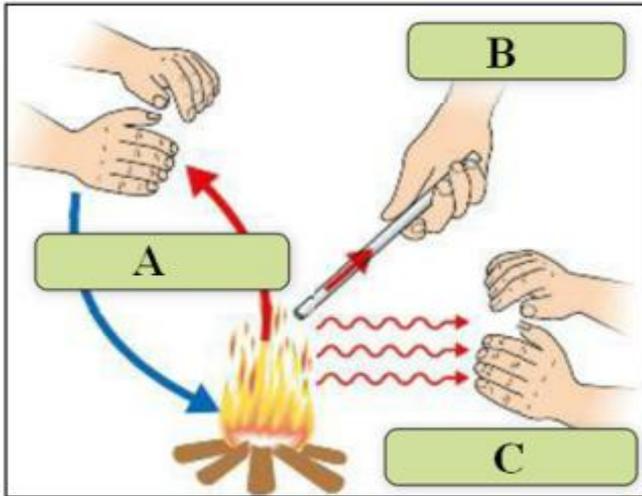
Grandeur **algébrique**

- **Q ou $\delta Q > 0$** : le système **RECOIT** de l'énergie du milieu extérieur.
- **Q ou $\delta Q < 0$** : le système **CEDE** de l'énergie au milieu extérieur.



Il existe des transformations thermodynamiques au cours desquelles les systèmes ne réalisent aucun transfert thermique avec l'extérieur ($Q = 0$) : ces transformations sont dites ADIABATIQUES.

2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE



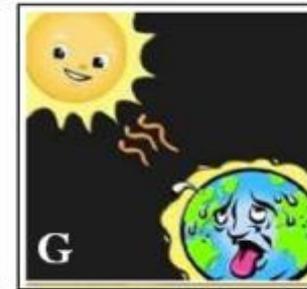
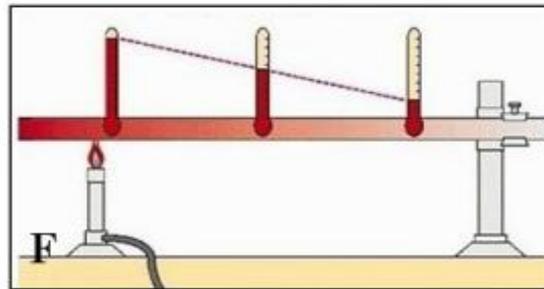
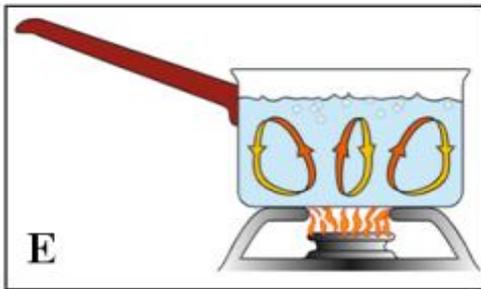
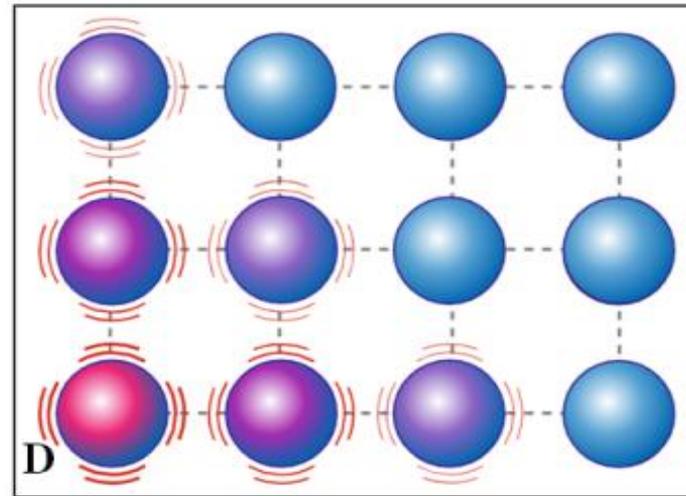
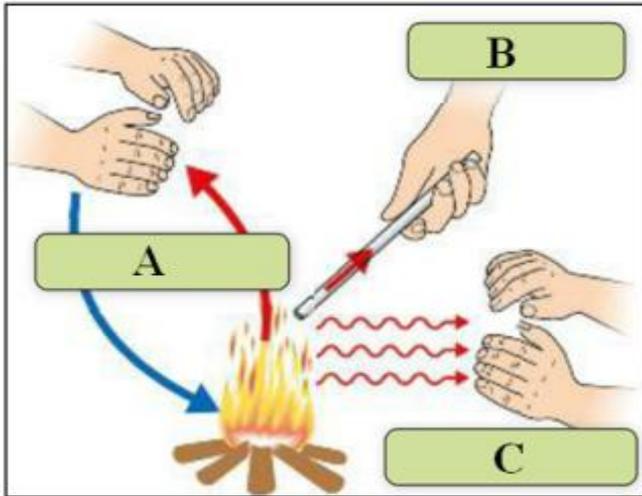
• La **CONDUCTION** thermique

↳ Exemples : **B**, **D** et **F**.

- Partie la plus froide du système qui s'échauffe au contact de la partie la plus chaude ;
- Solides : l'énergie microscopique de vibration du réseau cristallin augmente ;
- Fluides : l'énergie cinétique microscopique d'agitation des particules augmente ;
- **Pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique.**
- Transfert dans le sens des températures décroissantes.

➔ Systems concernés : Tous les systèmes mais **principalement les solides**

2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE



• La **CONDUCTION** thermique

↪ Exemples : **B**, **D** et **F**.

➔ Systèmes concernés : Tous les systèmes mais **principalement les solides**

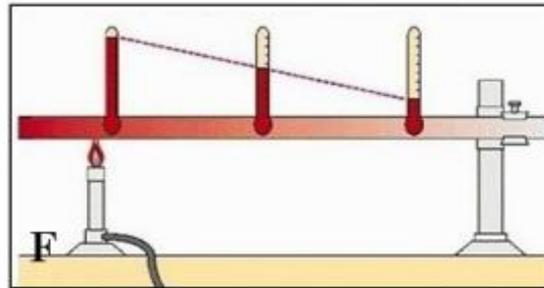
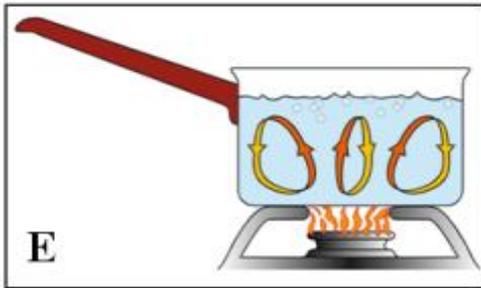
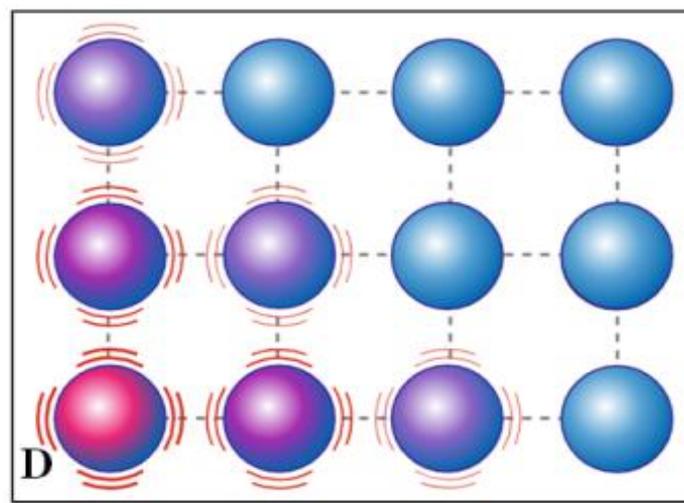
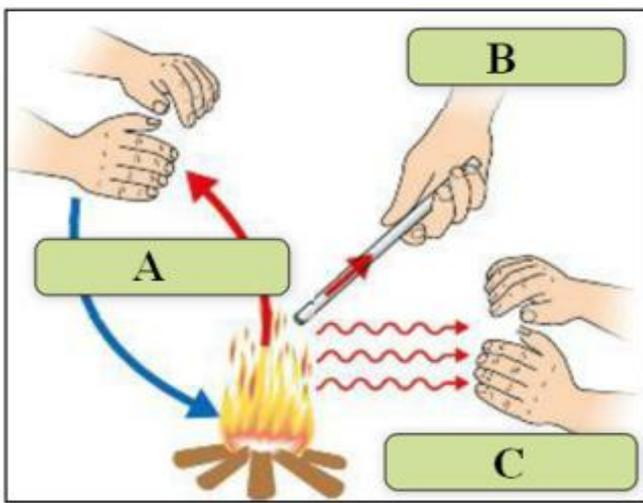
• La **CONVECTION** thermique

↪ Exemples : **A** et **E**.

- **Mouvement de matière à l'échelle macroscopique.**

- Peut être forcée ou naturelle.

➔ Systèmes concernés : **les liquides et les gaz**



- La **CONDUCTION** thermique

☞ Exemples : **B**, **D** et **F**.

➔ Systèmes concernés : Tous les systèmes mais principalement les solides

- La **CONVECTION** thermique

☞ Exemples : **A** et **E**.

➔ Systèmes concernés : les liquides et les gaz

- Le **RAYONNEMENT** thermique

☞ Exemples : **C** et **G**.

- Echange de photons qui peut avoir lieu dans le vide

➔ Systèmes concernés : Tous les systèmes

3) Lien entre énergie du système, travail et transfert thermique

a/ Energie totale d'un système

☛ L'**Énergie totale E** d'un système est la somme de :

- son **énergie mécanique MACROscopique E_m** = énergie cinétique **E_{C,macro}** (liée au mouvement d'ensemble du système) + énergie potentielle **E_{P,macro}** (liée à des interactions avec un système extérieur)

- son **énergie interne MICROscopique U** = énergie cinétique **E_{C,micro}** (liée au mouvement de chaque particule du système) + énergie potentielle **E_{P,micro}** (liée aux interactions entre particules du système)

☛ On notera alors : **E_{système} = E_m + U**

b/ Premier principe de la thermodynamique

☛ Énoncé général du 1^{er} principe de la thermodynamique :

Au cours d'une transformation thermodynamique d'un système fermé de l'état d'équilibre initial **A** vers l'état d'équilibre **B**, la variation $\Delta E = E_B - E_A$ de l'énergie totale du système est égale à la somme des travaux **W** et des transferts thermiques **Q** algébriquement reçus par le système.

$$\Delta E = W + Q \quad \text{soit} \quad \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

Ce qui s'écrit, pour une transformation élémentaire :

$$dE = \delta W + \delta Q \quad \text{soit} \quad dE_m + dU = \delta W + \delta Q$$

b/ Premier principe de la thermodynamique

☛ Enoncé général :

Au cours d'une transformation thermodynamique d'un système fermé de l'état d'équilibre initial **A** vers l'état d'équilibre **B**, la variation $\Delta E = E_B - E_A$ de l'énergie totale du système est égale à la somme des travaux **W** et des transferts thermiques **Q** algébriquement reçus par le système.

$$\Delta E = W + Q \quad \text{soit} \quad \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

Ce qui s'écrit, pour une transformation élémentaire :

$$dE = \delta W + \delta Q \quad \text{soit} \quad dE_m + dU = \delta W + \delta Q$$

Attention aux notations !

- ΔE , ΔE_m , ΔU , dE , dE_m , dU = **VARIATIONS** d'énergie entre l'état initial et l'état final. Elles ne dépendent que de l'état initial et de l'état final, mais pas du chemin suivi pour aller de l'un à l'autre.

- W , Q , δW , δQ = **QUANTITES** d'énergie échangée

Elles dépendent du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final.

☛ Enoncés pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

$$\text{Donc} \quad \Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

☛ Enoncés pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

$$\text{Donc } \Delta U = W + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

☞ Application 2 : On introduit dans un thermos une masse $m_1 = 800 \text{ g}$ d'eau chaude à $T_1 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ et une masse $m_2 = 200 \text{ g}$ d'eau froide à $T_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Au bout de quelques secondes, le mélange atteint une température T_F .

a) Utiliser l'extensivité de l'énergie interne pour donner l'expression de la variation d'énergie interne du système {eau froide + eau chaude} en fonction de T_1 , T_2 , T_F , m_1 , m_2 et de la capacité thermique massique à volume constant c_V de l'eau liquide.

Extensivité de l'énergie interne : $U_{\text{système}} = U_{\text{eau froide}} + U_{\text{eau chaude}}$

$$\text{Donc, } \Delta U_{\text{système}} = \Delta U_{\text{eau froide}} + \Delta U_{\text{eau chaude}}$$

En supposant c_V constant, $\Delta U_{\text{système}} = m_1 \times c_V \times (T_F - T_1) + m_2 \times c_V \times (T_F - T_2)$

b) Utiliser le 1^{er} principe pour en déduire la valeur de T_F .

D'après le 1^{er} principe, $\Delta E_m + \Delta U_{\text{système}} = W + Q$

$= 0$ car système **macroscopiquement au repos**

$= 0$ car transformation **isochore**

$= 0$ car transformation **adiabatique**
(thermos isolé)

$$\text{Donc } m_1 \times c_V \times (T_F - T_1) + m_2 \times c_V \times (T_F - T_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow m_1 \times (T_F - T_1) + m_2 \times (T_F - T_2) = 0$$

🔗 **Application 2** : On introduit dans un thermos une masse $m_1 = 800 \text{ g}$ d'eau chaude à $T_1 = 90 \text{ °C}$ et une masse $m_2 = 200 \text{ g}$ d'eau froide à $T_2 = 20 \text{ °C}$. Au bout de quelques secondes, le mélange atteint une température T_F .

a) Utiliser l'extensivité de l'énergie interne pour donner l'expression de la variation d'énergie interne du système {eau froide + eau chaude} en fonction de T_1 , T_2 , T_F , m_1 , m_2 et de la capacité thermique massique à volume constant c_V de l'eau liquide.

Extensivité de l'énergie interne : $U_{\text{système}} = U_{\text{eau froide}} + U_{\text{eau chaude}}$

Donc, $\Delta U_{\text{système}} = \Delta U_{\text{eau froide}} + \Delta U_{\text{eau chaude}}$

En supposant c_V constant, $\Delta U_{\text{système}} = m_1 \times c_V \times (T_F - T_1) + m_2 \times c_V \times (T_F - T_2)$

b) *Utiliser le 1^{er} principe pour en déduire la valeur de T_F .*

D'après le 1^{er} principe, $\Delta E_m + \Delta U_{\text{système}} = W + Q$.

= 0 car système **macroscopiquement au repos**

= 0 car transformation **isochore**

= 0 car transformation **adiabatique**
(thermos isolé)

Donc $m_1 \times c_V \times (T_F - T_1) + m_2 \times c_V \times (T_F - T_2) = 0$

$$\Leftrightarrow m_1 \times (T_F - T_1) + m_2 \times (T_F - T_2) = 0$$

$$T_F = \frac{m_1 \times T_1 + m_2 \times T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T_F = \frac{800 \times 90 + 200 \times 20}{800 + 200}$$

soit **$T_F = 76 \text{ °C}$** .

D'après le 1^{er} principe, $\Delta E_m + \Delta U_{\text{système}} = W + Q$

= 0 car système **macroscopiquement au repos**

= 0 car transformation **isochore**

= 0 car transformation **adiabatique**
(thermos isolé)

Donc $m_1 \times c_v \times (T_F - T_1) + m_2 \times c_v \times (T_F - T_2) = 0$

$\Leftrightarrow m_1 \times (T_F - T_1) + m_2 \times (T_F - T_2) = 0$

$$T_F = \frac{m_1 \times T_1 + m_2 \times T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T_F = \frac{800 \times 90 + 200 \times 20}{800 + 200}$$

soit $T_F = 76 \text{ }^\circ\text{C}$.

III- Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

1) Présentation de l'enthalpie

Grandeur adaptée pour l'étude des transformations **MONOBARES**

a/ Définition

On appelle enthalpie d'un système thermodynamique la fonction d'état H définie par la relation :

$H = U + P \times V$

Volume (en m^3)

Enthalpie
(en **J**)

Energie
interne (en **J**)

Pression (en **Pa**)

III- Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

1) Présentation de l'enthalpie

a/ Définition

On appelle enthalpie d'un système thermodynamique la fonction d'état H définie par la relation :

$$H = U + P \times V$$

Diagram illustrating the equation $H = U + P \times V$ with labels and units:

- H**: Enthalpie (en **J**)
- U**: Energie interne (en **J**)
- P**: Pression (en **Pa**)
- V**: Volume (en **m³**)

L'enthalpie possède deux propriétés principales. C'est une :

FONCTION D'ETAT

Sa valeur peut être **obtenue grâce aux valeurs des grandeurs d'état T, P, V, n** du système thermodynamique

La variation $\Delta H = H(EF) - H(EI)$ de l'enthalpie entre 2 états **ne dépend que de EI et de EF mais pas du chemin suivi entre ces 2 états**

GRANDEUR EXTENSIVE

L'enthalpie de la réunion de 2 systèmes d'enthalpies H_1 et H_2 vaut $H_1 + H_2$.

L'enthalpie possède deux propriétés principales. C'est une :

FUNCTION D'ETAT

Sa valeur peut être **obtenue grâce aux valeurs des grandeurs d'état T, P, V, n** du système thermodynamique

La variation $\Delta H = H(EF) - H(EI)$ de l'enthalpie entre 2 états **ne dépend que de EI et de EF mais pas du chemin suivi entre ces 2 états**

GRANDEUR EXTENSIVE

L'enthalpie de la **réunion de 2 systèmes** d'enthalpies H_1 et H_2 vaut $H_1 + H_2$.

Du fait de cette dernière propriété, on peut définir pour un système contenant n moles et de masse m :

• <u>L'enthalpie MOLLAIRE</u> :	$H_m = \frac{H}{n}$	J mol	GRANDEUR <u>INTENSIVE</u>
• <u>L'enthalpie MASSIQUE</u> :	$h = \frac{H}{m}$	J kg	GRANDEUR <u>INTENSIVE</u>

• L'enthalpie MOLAIRES :

J.mol^{-1}

$$H_m = \frac{H}{n}$$

GRANDEUR INTENSIVE

• L'enthalpie MASSIQUE :

J.kg^{-1}

$$h = \frac{H}{m}$$

GRANDEUR INTENSIVE

b/ Application aux modèles du GAZ PARFAIT et de la PHASE CONDENSEE INDILATABLE et INCOMPRESSIBLE

Gaz parfait
MONOATOMIQUE



Donnée : l'énergie interne est donnée
par la relation : $U = 3/2 nRT$

✂ Application 3 : Déterminer l'expression de l'enthalpie puis de l'enthalpie molaire d'un gaz parfait monoatomique.

▶ Enthalpie : $H = U + PV \Leftrightarrow H = 3/2 \times nRT + nRT \Leftrightarrow H = 5/2 \times nRT$

▶ Enthalpie molaire : $H_m = H / n \Leftrightarrow H_m = 5/2 \times RT$

☛ Généralisation : L'enthalpie molaire H_m d'un gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de sa température : c'est la 2^{ème} LOI DE JOULE.

🔗 **Application 3** : déterminer l'expression de l'enthalpie puis de l'enthalpie molaire d'un gaz parfait monoatomique.

▶ Enthalpie : $H = U + PV \Leftrightarrow H = 3/2 \times nRT + nRT \Leftrightarrow \underline{H = 5/2 \times nRT}$

▶ Enthalpie molaire : $H_m = H / n \Leftrightarrow \underline{H_m = 5/2 \times RT}$

☛ Généralisation : L'enthalpie molaire H_m d'un gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de sa température : c'est la 2^{ème} LOI DE JOULE.

2) Grandeur dérivée : la capacité thermique à pression constante

a/ Définition et propriétés

☛ Définition : La **CAPACITE THERMIQUE A PRESSION CONSTANTE** d'un système, notée C_p , c'est l'énergie qu'il faut lui fournir pour que sa température augmente de 1 K, tout en maintenant sa pression constante.

☛ Formule : dH = variation de l'enthalpie du système

$J.K^{-1}$ dT = variation de la température du système

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

GRANDEUR EXTENSIVE

(On peut dire que C_p est la dérivée de H par rapport à T)

2) Grandeur dérivée : la capacité thermique à pression constante

a/ Définition et propriétés

☛ Définition : La **CAPACITE THERMIQUE A PRESSION CONSTANTE** d'un système, notée C_p , c'est **l'énergie qu'il faut lui fournir pour que sa température augmente de 1 K, tout en maintenant sa pression constante.**

☛ Formule : dH = variation de l'enthalpie du système
 dT = variation de la température du système

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

GRANDEUR EXTENSIVE

(On peut dire que C_p est la dérivée de H par rapport à T)

Du fait de l'EXTENSIVITE de cette grandeur, on peut définir pour un système contenant n moles et de masse m :

• La capacité thermique MOLLAIRE à pression

constante :

$$J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_{Pm} = \frac{C_p}{n}$$

GRANDEUR INTENSIVE

• La capacité thermique MASSIQUE à pression

constante :

$$J.K^{-1}.kg^{-1}$$

$$c_p = \frac{C_p}{m}$$

GRANDEUR INTENSIVE

• La capacité thermique MOLAIRES à pression

constante :

$$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$$

J.K^{-1}

mol

**GRANDEUR
INTENSIVE**

• La capacité thermique MASSIQUE à pression

constante :

$$\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$C_P = \frac{C_P}{m}$$

J.K^{-1}

kg

**GRANDEUR
INTENSIVE**

✎ Application 4 (GAZ PARFAIT) :

a) *Quelle relation existe-t-il entre la capacité thermique à pression constante C_P et la capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait monoatomique ?*

Rappel : $U = 3/2 nRT$ et $H = 5/2 nRT$

• Capacité thermique à PRESSION constante C_P :

On dérive $5/2 nRT$ par rapport à $T \rightarrow$ Soit $C_P = 5/2 nR$

• Capacité thermique à VOLUME constant C_V :

On dérive $3/2 nRT$ par rapport à $T \rightarrow$ Soit $C_V = 3/2 nR$

Donc $C_P = C_V + nR$

Relation de MAYER

b) *Exprimer alors la capacité thermique à pression constante C_P et la capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait monoatomique en fonction de n , R et du coefficient $\gamma = C_P / C_V$.*

On divise la relation $C_P = C_V + nR$ par C_V , ce qui donne : $\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V}$

🔗 Application 4 (GAZ PARFAIT) :

a) *Quelle relation existe-t-il entre la capacité thermique à pression constante C_P et la capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait monoatomique ?*

Rappel : $U = 3/2 nRT$ et $H = 5/2 nRT$

- Capacité thermique à PRESSION constante C_P :

On dérive $5/2 nRT$ par rapport à $T \rightarrow$ Soit $C_P = 5/2 nR$

- Capacité thermique à VOLUME constant C_V :

On dérive $3/2 nRT$ par rapport à $T \rightarrow$ Soit $C_V = 3/2 nR$

Donc $C_P = C_V + nR$

Relation de MAYER

b) *Exprimer alors la capacité thermique à pression constante C_P et la capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait monoatomique en fonction de n , R et du coefficient $\gamma = C_P / C_V$.*

On divise la relation $C_P = C_V + nR$ par C_V , ce qui donne : $\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V}$

$$\Leftrightarrow \gamma = 1 + \frac{nR}{C_V} \quad \Leftrightarrow \boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}}$$

$$\text{Enfin, } C_P = \gamma \times C_V \quad \Leftrightarrow \boxed{C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$$

b) Exprimer alors la capacité thermique à pression constante C_P et la capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait monoatomique en fonction de n , R et du coefficient $\gamma = C_P / C_V$.

On divise la relation $C_P = C_V + nR$ par C_V , ce qui donne : $\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V}$

$$\Leftrightarrow \gamma = 1 + \frac{nR}{C_V} \quad \Leftrightarrow \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Enfin, $C_P = \gamma \times C_V \quad \Leftrightarrow \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$



Pour une phase condensée indilatable et incompressible, on montre que $C_p \approx C_v$, et donc aussi $C_{pm} \approx C_{vm}$ et $c_p \approx c_v$ (Rappel : $c_{v, \text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$).

b/ Application : Calcul d'une variation d'enthalpie ΔH

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad \Leftrightarrow \quad dH = C_P \times dT = \text{variation élémentaire d'enthalpie d'un système subissant une variation élémentaire } dT \text{ de température}$$

Que vaut la variation d'ENTHALPIE ΔH d'un système dont la température évolue de T_i à T_f (variation ΔT) ?

b/ Application : Calcul d'une variation d'enthalpie ΔH

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

$dH = C_P \times dT$ = variation élémentaire d'enthalpie d'un système subissant une variation élémentaire dT de température

Que vaut la variation d'ENTHALPIE ΔH d'un système dont la température évolue de T_i à T_F (variation ΔT) ?

Transformation à **VOLUME constant**

Transformation à **PRESSION constante**

Variation élémentaire dT de la température

$$dU = C_V \times dT$$

$$dH = C_P \times dT$$

Variation ΔT de la température

- Si C_V est constant :

$$\Delta U = C_V \times \Delta T$$

$$U_{\text{FINAL}} - U_{\text{INITIAL}} = C_V \times (T_{\text{FINAL}} - T_{\text{INITIAL}})$$

- Si C_V n'est pas constant :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_F} C_V(T) \cdot dT$$

- Si C_P est constant :

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

$$H_{\text{FINAL}} - H_{\text{INITIAL}} = C_P \times (T_{\text{FINAL}} - T_{\text{INITIAL}})$$

- Si C_P n'est pas constant :

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

b/ Application : Calcul d'une variation d'enthalpie ΔH

Transformation à **VOLUME constant**

- Si C_V est constant :

$$\Delta U = C_V \times \Delta T$$

$$U_{\text{FINAL}} - U_{\text{INITIAL}} = C_V \times (T_{\text{FINAL}} - T_{\text{INITIAL}})$$

- Si C_V n'est pas constant :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_F} C_V(T) \cdot dT$$

Transformation à **PRESSION constante**

- Si C_p est constant :

$$\Delta H = C_p \times \Delta T$$

$$H_{\text{FINAL}} - H_{\text{INITIAL}} = C_p \times (T_{\text{FINAL}} - T_{\text{INITIAL}})$$

- Si C_p n'est pas constant :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_F} C_p(T) \cdot dT$$

✂ **Application 5** : La capacité thermique massique à pression constante de l'eau vaut $c_p = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et on peut la considérer comme constante.

On chauffe $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$ d'eau initialement à une température de $T_1 = 25 \text{ °C}$. Quelle sera sa température finale T_2 si son enthalpie augmente de 10 kJ ?

c_p ne dépend pas de la température, donc :

$$\Delta H = m_{\text{eau}} \times c_p \times (T_F - T_i) \Leftrightarrow T_F = \frac{\Delta H}{m_{\text{eau}} \times c_p} + T_i \Leftrightarrow T_F = \frac{10 \cdot 10^3}{0,200 \times 4,18 \cdot 10^3} + 25$$

➔ Soit $T_F = 37 \text{ °C}$

c_p ne dépend pas de la température, donc :

$$\Delta H = m_{\text{eau}} \times c_p \times (T_F - T_i) \Leftrightarrow T_F = \frac{\Delta H}{m_{\text{eau}} \times c_p} + T_i \Leftrightarrow T_F = \frac{10 \cdot 10^3}{0,200 \times 4,18 \cdot 10^3} + 25$$

➔ Soit $T_F = 37 \text{ °C}$

3) Enthalpie et 1^{er} principe pour une transformation MONOBARE

P_{ext} constante

Equilibre mécanique avec l'extérieur dans
EI et EF

Etat initial

$$T_I$$

$$P_I = P_{\text{ext}}$$

$$V_I$$



Etat final

$$T_F$$

$$P_F = P_{\text{ext}}$$

$$V_F$$

Notations utilisées :

$$\Delta E_m$$

$$\Delta U = U_F - U_I$$

$$\Delta H = H_F - H_I$$

$$W_{\text{pression}}$$

$$W'$$

$$Q$$

• Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , ΔU , W_{pression} , W' et Q :

$$\Delta E_m + \Delta U = W_{\text{pression}} + W' + Q$$

3) Enthalpie et 1^{er} principe pour une transformation MONOBARE

P_{ext} constante

Equilibre mécanique avec l'extérieur dans
EI et EF

Etat initial

$$T_I$$
$$P_I = P_{\text{ext}}$$
$$V_I$$



Etat final

$$T_F$$
$$P_F = P_{\text{ext}}$$
$$V_F$$

Notations utilisées : ΔE_m ; $\Delta U = U_F - U_I$; $\Delta H = H_F - H_I$
 W_{pression} ; W' ; Q

- Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , ΔU , W_{pression} , W' et Q :

$$\Delta E_m + \Delta U = W_{\text{pression}} + W' + Q$$

- Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , U_I , U_F , P_{ext} , V_I , V_F , W' et Q :

$$\Delta E_m + U_F - U_I = -P_{\text{ext}} \times (V_F - V_I) + W' + Q$$

- Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , ΔH , W' et Q :

$$\Delta E_m + U_F + P_{\text{ext}} \times V_F - (U_I + P_{\text{ext}} \times V_I) = W' + Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta E_m + H_F - H_I = W' + Q \quad \Leftrightarrow \Delta E_m + \Delta H = W' + Q$$

3) Enthalpie et 1^{er} principe pour une transformation MONOBARE

- Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , ΔU , W_{pression} , W' et Q :

$$\Delta E_m + \Delta U = W_{\text{pression}} + W' + Q$$

- Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , U_I , U_F , P_{ext} , V_I , V_F , W' et Q :

$$\Delta E_m + U_F - U_I = -P_{\text{ext}} \times (V_F - V_I) + W' + Q$$

- Expression du 1^{er} principe en fonction de ΔE_m , ΔH , W' et Q :

$$\Delta E_m + U_F + P_{\text{ext}} \times V_F - (U_I + P_{\text{ext}} \times V_I) = W' + Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta E_m + H_F - H_I = W' + Q \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E_m + \Delta H = W' + Q$$

- Conclusion : Au cours d'une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial ($P_{\text{ext}} = P_I$) et à l'état final ($P_{\text{ext}} = P_F$) durant laquelle le système fermé reçoit le transfert thermique Q et le travail des forces extérieures W' autres que les forces de pression, le premier principe de la thermodynamique s'écrit, pour un système macroscopiquement au repos ($\Delta E_m = 0$) :

$$\Delta H = W' + Q$$

Si seules les forces de pression agissent, alors :

$$\Delta H = Q$$



L'intérêt de cette formulation du premier principe est qu'elle évite de calculer le travail des forces de pression pour évaluer le transfert thermique.

- **Conclusion** : Au cours d'une **transformation monobare avec équilibre mécanique** à l'état initial ($P_{\text{ext}} = P_I$) et à l'état final ($P_{\text{ext}} = P_F$) durant laquelle le système fermé reçoit le transfert thermique Q et le travail des forces extérieures W' autres que les forces de pression, **le premier principe de la thermodynamique s'écrit**, pour un système macroscopiquement au repos ($\Delta E_m = 0$) :

$$\Delta H = W' + Q$$

Si seules les forces de pression agissent, alors :

$$\Delta H = Q$$

4) **Enthalpie et changement d'état**

Corps pur subissant un changement d'état et recevant le transfert thermique Q

Le changement d'état a lieu à **T et P constantes**



$$\Delta H = Q$$

L'énergie Q sert à faire varier l'enthalpie H du corps pur

• **L'enthalpie massique (resp. molaire) de changement d'état** : L'enthalpie massique (resp. molaire) de changement d'état $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ (resp. $\Delta H_{m1 \rightarrow 2}$) d'un corps pur passant de l'état physique 1 à l'état physique 2 à la température T et à la pression P représente **l'énergie qu'il faut fournir à 1 kg (resp. 1 mol) de ce corps pur sous forme de transfert thermique pour le faire passer de l'état physique 1 à l'état physique 2 à la température T et à la pression P .**

4) Enthalpie et changement d'état

☛ L'enthalpie massique (resp. molaire) de changement d'état : L'enthalpie massique (resp. molaire) de changement d'état $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ (resp. $\Delta H_{m1 \rightarrow 2}$) d'un corps pur passant de l'état **physique 1** à l'état **physique 2** à la température **T** et à la pression **P** représente l'énergie qu'il faut fournir à 1 kg (resp. 1 mol) de ce corps pur sous forme de transfert thermique pour le faire passer de l'état physique 1 à l'état physique 2 à la température T et à la pression P.

☞ Exemples : *Pour une pression de 1 bar*

- Enthalpie massique de **fusion** de l'eau à 0 °C : $\Delta h_{\text{fusion (eau)}} = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- Enthalpie massique de **solidification** de l'eau à 0 °C : $\Delta h_{\text{solidification (eau)}} = - 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- Enthalpie massique de **vaporisation** de l'eau à 100 °C : $\Delta h_{\text{vaporisation (eau)}} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- Enthalpie massique de **condensation à l'état liquide** de l'eau à 100 °C :
$$\Delta h_{\text{condensation à l'état liquide (eau)}} = - 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

☛ Commentaires :

- Une enthalpie massique ou molaire de changement d'état est **POSITIVE** quand il faut fournir de l'énergie au système *pour que le changement d'état ait lieu* (et négative dans le cas contraire).
- Deux **changements d'états inverses** ont une **enthalpie molaire de changement d'état OPPOSEE** l'une à l'autre.

☛ Commentaires :

- Une enthalpie massique ou molaire de changement d'état est **POSITIVE** quand **il faut fournir de l'énergie** au système **pour que le changement d'état ait lieu** (et négative dans le cas contraire).
- Deux **changements d'états inverses** ont une **enthalpie molaire de changement d'état OPPOSEE** l'une à l'autre.

La relation $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$ vue dans le paragraphe III-3) ne s'applique pas

☛ Conséquence : Lors d'un changement d'état d'une masse m ou d'une quantité de matière n de corps pur, on calculera la variation d'enthalpie par l'une des formules ci-dessous :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = m \times \Delta h_{1 \rightarrow 2}$$

J kg J.kg⁻¹

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n \times \Delta H_{m1 \rightarrow 2}$$

J mol J.mol⁻¹

→ **POINT METHODE** : Bilans énergétiques en présence de changement d'état



☛ **Conséquence** : Lors d'un changement d'état d'une masse m ou d'une quantité de matière n de corps pur, on calculera la variation d'enthalpie par l'une des formules ci-dessous :

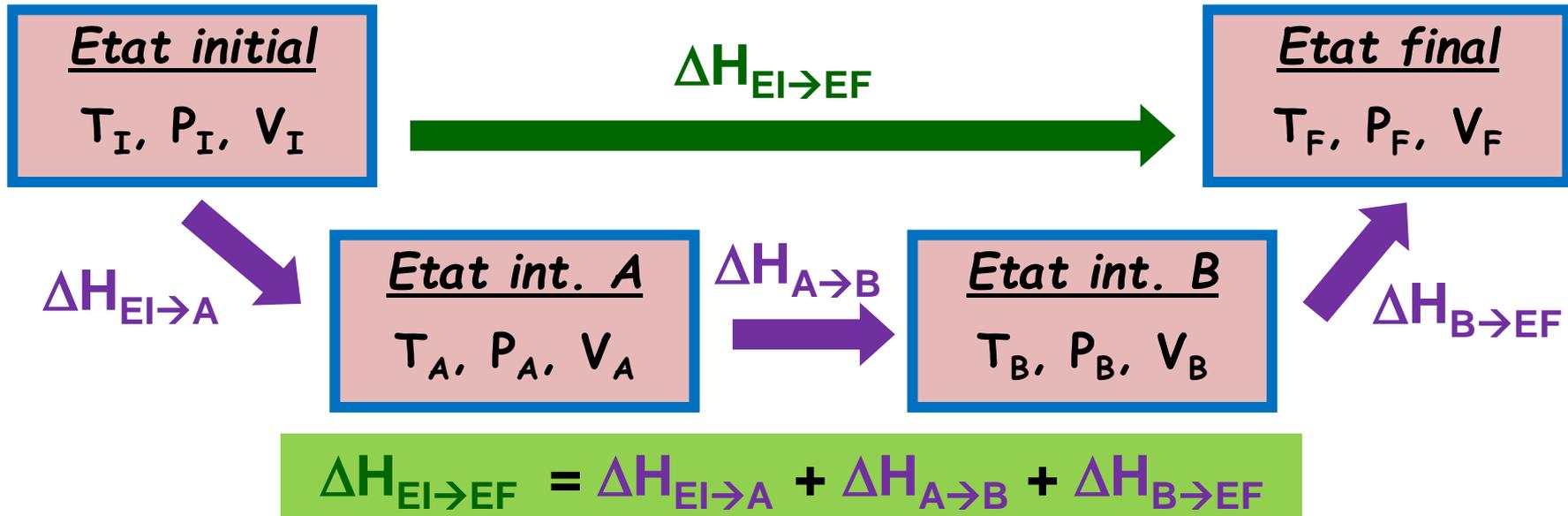
$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = m \times \Delta h_{1 \rightarrow 2}$$

J
 kg
 $J \cdot kg^{-1}$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n \times \Delta H_{m1 \rightarrow 2}$$

J
 mol
 $J \cdot mol^{-1}$

POINT METHODE : Bilans énergétiques en présence de changement d'état



- Si changements d'état isobare et isotherme

$$\Delta H = m \times \Delta h_{\text{changement d'état}} \text{ ou } \Delta H = n \times \Delta H_{m \text{ changement d'état}}$$

- Si changement de température sans changement d'état :

$$\Delta H = C_p \times \Delta T$$

🔗 **Application 7** : 200 grammes d'eau à l'état liquide ($P_A = 1,00 \text{ bar}$; $T_A = 300 \text{ K}$) passent à l'état gazeux ($P_B = 1,00 \text{ bar}$; $T_B = 600 \text{ K}$) grâce à un transfert thermique Q .

- enthalpie massique de vaporisation à $T_V = 373 \text{ K}$: $\Delta_{\text{vap}} h(T_V) = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;

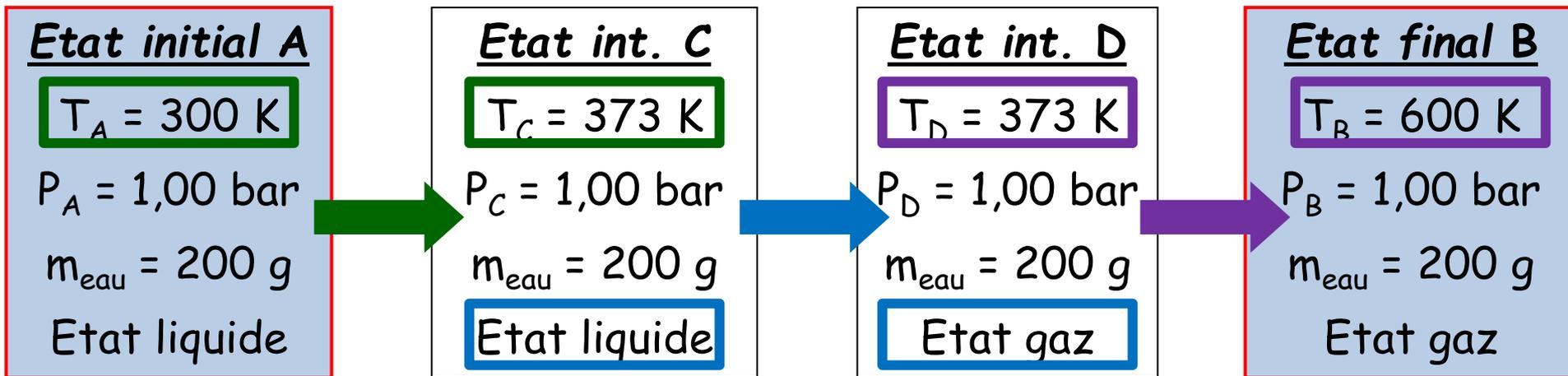
- capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide :

$$c_{P1} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

- capacité thermique massique à pression constante de l'eau vapeur :

$$c_{P2} = 1,94 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Déterminer la variation d'enthalpie du système lors de la transformation A \rightarrow B



L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état A à l'état B : $\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow B}$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{A \rightarrow B} = c_{P1} \times (T_C - T_A) + m_{\text{eau}} \times \Delta_{\text{vap}} h + c_{P2} \times (T_B - T_D)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{A \rightarrow B} = m_{\text{eau}} \times c_{P1} \times (T_C - T_A) + m_{\text{eau}} \times \Delta_{\text{vap}} h + m_{\text{eau}} \times c_{P2} \times (T_B - T_D)$$

Etat initial A

$$T_A = 300 \text{ K}$$

$$P_A = 1,00 \text{ bar}$$

$$m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$$

Etat liquide

Etat int. C

$$T_C = 373 \text{ K}$$

$$P_C = 1,00 \text{ bar}$$

$$m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$$

Etat liquide

Etat int. D

$$T_D = 373 \text{ K}$$

$$P_D = 1,00 \text{ bar}$$

$$m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$$

Etat gaz

Etat final B

$$T_B = 600 \text{ K}$$

$$P_B = 1,00 \text{ bar}$$

$$m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$$

Etat gaz



L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état A à l'état B : $\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow B}$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{A \rightarrow B} = C_{P1} \times (T_C - T_A) + m_{\text{eau}} \times \Delta_{\text{vap}} h + C_{P2} \times (T_B - T_D)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{A \rightarrow B} = m_{\text{eau}} \times c_{P1} \times (T_C - T_A) + m_{\text{eau}} \times \Delta_{\text{vap}} h + m_{\text{eau}} \times c_{P2} \times (T_B - T_D)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{A \rightarrow B} = m_{\text{eau}} \times [c_{P1} \times (T_C - T_A) + \Delta_{\text{vap}} h + c_{P2} \times (T_B - T_D)]$$

$$\underline{\text{AN}} : \Delta H_{A \rightarrow B} = 0,200 \times [4,18 \cdot 10^3 \times (373 - 300) + 2,26 \cdot 10^6 + 1,94 \cdot 10^3 \times (600 - 373)]$$

$$\text{Soit } \underline{\Delta H_{A \rightarrow B} = 601 \cdot 10^3 \text{ J} = 601 \text{ kJ}}$$

✂ **Application 8** : On mélange une masse $m_1 = 500 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un thermos avec une masse $m_3 = 32,0 \text{ g}$ de glace pilée à $T_3 = -18,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide. On donne :

- l'enthalpie massique de fusion de l'eau à $T_{\text{fusion}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fusion}}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;

- la capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide :

$$c_{PL} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$



$$\Delta H_{A \rightarrow B} = m_{\text{eau}} \times [c_{P1} \times (T_C - T_A) + \Delta_{\text{vap}} h + c_{P2} \times (T_B - T_D)]$$

AN : $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0,200 \times [4,18 \cdot 10^3 \times (373 - 300) + 2,26 \cdot 10^6 + 1,94 \cdot 10^3 \times (600 - 373)]$

Soit $\Delta H_{A \rightarrow B} = 601 \cdot 10^3 \text{ J} = 601 \text{ kJ}$

Application 8 : On mélange une masse $m_1 = 500 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0 \text{ °C}$ dans un thermos avec une masse $m_3 = 32,0 \text{ g}$ de glace pilée à $T_3 = -18,0 \text{ °C}$. Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide. On donne :

- l'enthalpie massique de fusion de l'eau à $T_{\text{fusion}} = 0 \text{ °C}$: $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fusion}}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- la capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide :

$$c_{\text{PL}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- la capacité thermique massique à pression constante de l'eau solide :

$$c_{\text{PS}} = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

a) Montrer que la variation d'enthalpie dans le thermos est nulle.

Le système {eau liquide + glaçons} subit une **transformation monobare** avec équilibre mécanique avec l'extérieur dans l'EI et dans l'EF.

Le premier principe s'écrit $\Delta E_m + \Delta H_{A \rightarrow B} = W' + Q$ avec W' le travail des forces autres que les forces de pression.

= 0 car système macroscopiquement au repos

= 0 car seules les forces de pression agissent

= 0 car transform^o adiabatique (thermos)

soit $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$.

🔗 **Application 9** : On mélange une masse $m_1 = 500 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0 \text{ °C}$ dans un thermos avec une masse $m_3 = 32,0 \text{ g}$ de glace pilée à $T_3 = -18,0 \text{ °C}$. Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide. On donne :

- l'enthalpie massique de fusion de l'eau à $T_{\text{fusion}} = 0 \text{ °C}$: $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fusion}}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- la capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{\text{PL}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- la capacité thermique massique de l'eau solide : $c_{\text{PS}} = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

a) Montrer que la variation d'enthalpie dans le thermos est nulle.

Le système {eau liquide + glaçons} subit une **transformation monobare** avec équilibre mécanique avec l'extérieur dans l'EI et dans l'EF.

Le premier principe s'écrit $\Delta E_m + \Delta H_{A \rightarrow B} = W' + Q$ avec W' le travail des forces autres que les forces de pression.

= 0 car système macroscopiquement au repos

= 0 car seules les forces de pression agissent

= 0 car transformat° adiabatique (thermos)

soit $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$.

b) En déduire la température finale de l'eau dans le thermos

Etat initial A

Eau liquide : $T_1 = 20,0 \text{ °C}$
 $m_1 = 500 \text{ g}$

Eau solide : $T_3 = -18,0 \text{ °C}$
 $m_3 = 32,0 \text{ g}$

$\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$



Etat final B

Eau liquide : $T_F = ?$
 $m_1 = 500 \text{ g}$

Eau liquide : $T_F = ?$
 $m_3 = 32,0 \text{ g}$

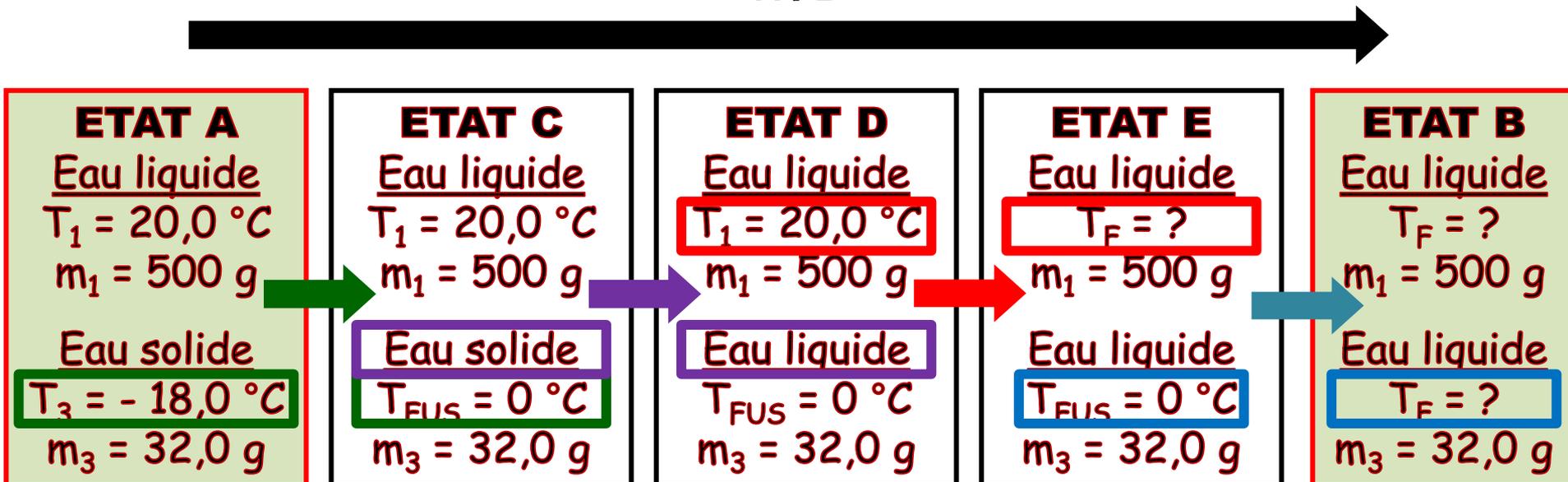
a) Montrer que la variation d'enthalpie dans le thermos est nulle.

Le premier principe s'écrit $\Delta H_{A \rightarrow B} = W' + Q$ avec W' le travail des forces autres que les forces de pression.

- Ici, seules les forces de pression agissent, donc $W' = 0$.
 - De plus, le thermos fait que le système isolé, donc $Q = 0$ (transformation adiabatique).
- } soit $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$.

b) En déduire la température finale de l'eau dans le thermos

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$$

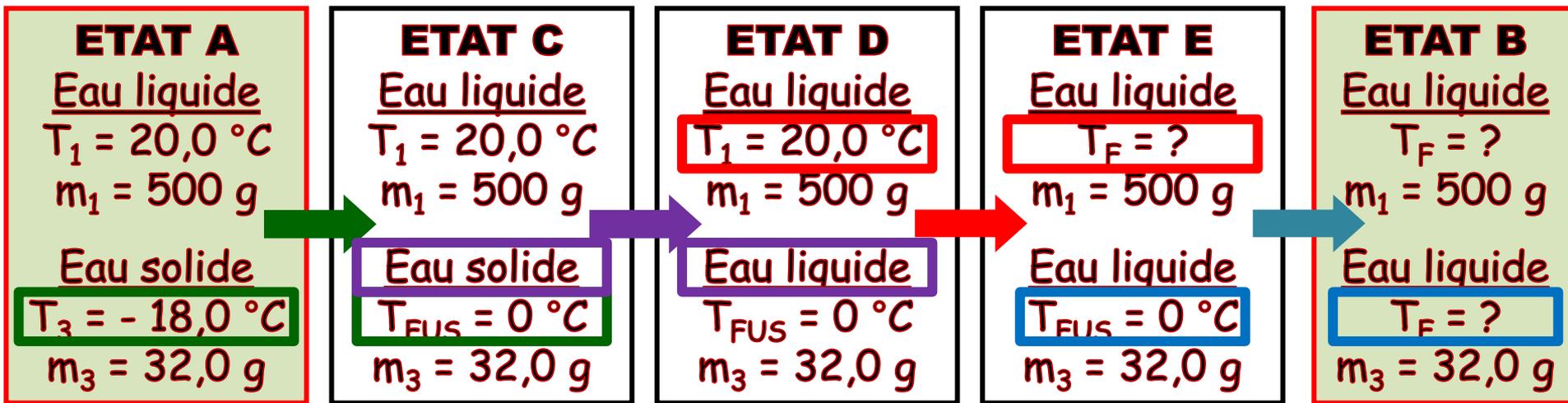


L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état A à l'état B :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow E} + \Delta H_{E \rightarrow B}$$

🔗 **Application 8** : On mélange une masse $m_1 = 500 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0 \text{ °C}$ dans un thermos avec une masse $m_3 = 32,0 \text{ g}$ de glace pilée à $T_3 = -18,0 \text{ °C}$. Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide. On donne :

- l'enthalpie massique de fusion de l'eau à $T_{\text{fusion}} = 0 \text{ °C}$: $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fusion}}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- la capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{\text{PL}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- la capacité thermique massique de l'eau solide : $c_{\text{PS}} = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

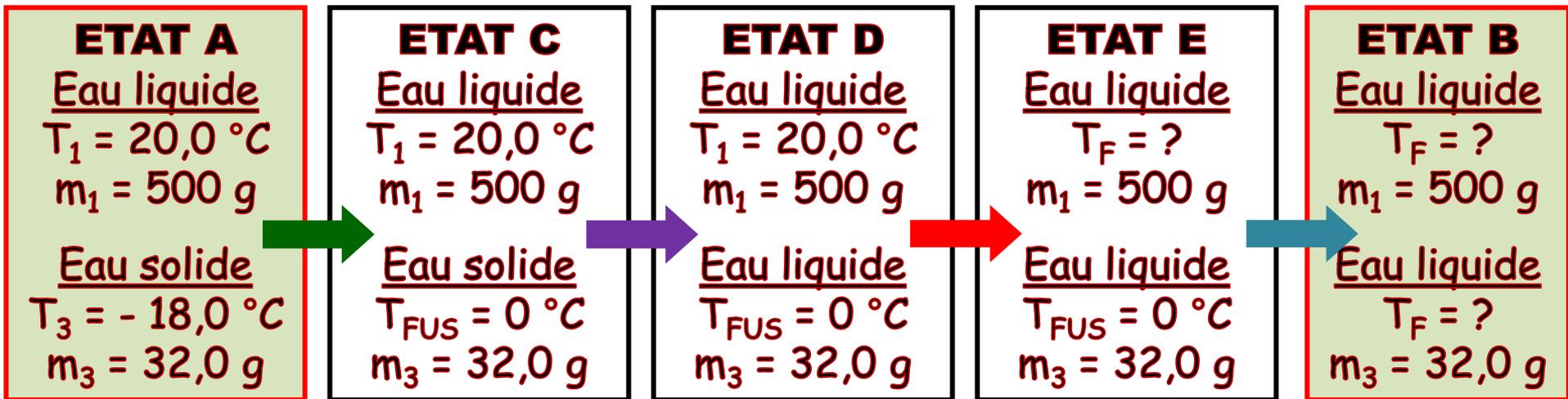


L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état A à l'état B :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow E} + \Delta H_{E \rightarrow B}$$

$$\Leftrightarrow 0 = c_{\text{PS}} \times (T_{\text{FUS}} - T_3) + m_3 \times \Delta_{\text{fusion}} h + c_{\text{PL}} \times (T_F - T_1) + c_{\text{PL}} \times (T_F - T_{\text{FUS}})$$

$$\Leftrightarrow 0 = m_3 \times c_{\text{PS}} \times (T_{\text{FUS}} - T_3) + m_3 \times \Delta_{\text{fusion}} h + m_1 \times c_{\text{PL}} \times (T_F - T_1) + m_3 \times c_{\text{PL}} \times (T_F - T_{\text{FUS}})$$



L'enthalpie étant une *fonction d'état*, sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état A à l'état B :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow E} + \Delta H_{E \rightarrow B}$$

$$\Leftrightarrow 0 = C_{PS} \times (T_{FUS} - T_3) + m_3 \times \Delta_{fusion} h + C_{PL} \times (T_F - T_1) + C_{PL} \times (T_F - T_{FUS})$$

$$\Leftrightarrow 0 = m_3 \times c_{PS} \times (T_{FUS} - T_3) + m_3 \times \Delta_{fusion} h + m_1 \times c_{PL} \times (T_F - T_1) + m_3 \times c_{PL} \times (T_F - T_{FUS})$$

$$\Leftrightarrow T_F = \frac{m_1 \times c_{PL} \times T_1 + m_3 \times c_{PL} \times T_{FUS} - m_3 \times c_{PS} (T_{FUS} - T_3) - m_3 \times \Delta_{fusion} h}{(m_1 + m_3) \times c_{PL}}$$

$$\underline{AN} : T_F = \frac{0,500 \times 4,18 \cdot 10^3 \times 293,15 + 0,032 \times 4,18 \cdot 10^3 \times 273,15 - 0,032 \times 2,09 \cdot 10^3 \times (273,15 - 255,15) - 0,032 \times 335 \cdot 10^3}{(0,500 + 0,032) \times 4,18 \cdot 10^3}$$

$$\Leftrightarrow T_F = 286,6\text{ K} = 13,4\text{ °C}$$