

## - Bilans d'énergie pour un système thermodynamique -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Transformations thermodynamiques</b> - Transformation thermodynamique d'un système. - Transformations isochore, isobare et monobare. - Thermostat, transformations monotherme et isotherme.	- 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.
<b>Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie.</b> - Premier principe de la thermodynamique.	- 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.
<b>Travail</b> - 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 Clapeyron ou de Watt
<b>Transferts thermiques</b> - Modes de transferts thermiques. - Transformation adiabatique.	- Caractériser qualitativement les trois modes de transfert thermique : conduction, convection et rayonnement.
<b>Fonction d'état enthalpie</b> - Fonction d'état enthalpie ; capacité thermique à pression constante d'un gaz parfait et d'une phase condensée.	- 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.
- Variation d'enthalpie associée à un changement d'état.	- 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.).

Les notions d'**équilibre** et de **transformation d'un système thermodynamique** sont au cœur de nombreux phénomènes physiques en lien avec le monde du vivant et également celui de l'industrie. L'objet de ce chapitre est de poser les bases des modèles utilisés afin de décrire ces phénomènes dans le cadre des **systèmes fermés**.

### I- Les transformations thermodynamiques

#### ☛ Définition :

☞ **Exemple** : Une bouteille en verre est remplie d'air à la température de 25 °C et à la pression atmosphérique. On la ferme hermétiquement puis on la place au congélateur à une température de - 18 °C. L'air présent dans cette bouteille va évoluer d'un **état d'équilibre initial** où l'air qu'elle contient est à la température de 25 °C et à la pression atmosphérique vers un **état d'équilibre final** où l'air qu'elle contient sera à une température et à une pression plus faibles que dans l'état initial. La **perturbation extérieure** ayant provoqué cette transformation est le passage de l'air ambiant au congélateur.

#### 1) Les transformations thermodynamiques usuelles

Au cours de certaines transformations thermodynamiques, **il peut arriver qu'une grandeur d'état DU SYSTEME reste constante**. On leur donne alors les noms particuliers ci-dessous :

#### ☛ Transformation ISOCHORE :



Un système enfermé dans un **réipient aux parois rigides et indéformables** subit nécessairement des transformations **isochores**.

#### ☛ Transformation ISOBARE :

#### ☛ Transformation ISOTHERME :

Au cours de certaines transformations thermodynamiques, il peut arriver qu'une grandeur d'état EXTERIEURE reste constante. On leur donne alors les noms particuliers ci-dessous :

☛ Transformation MONOBARE :

☛ Transformation MONOTHERME :

Vocabulaire : - Une paroi qui **permet des échanges thermiques avec l'extérieur** est dite \_\_\_\_\_ .  
- Une paroi qui **ne permet pas d'échanges thermiques avec l'extérieur** est dite \_\_\_\_\_ .



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.

## 2) Cas idéal des transformations thermodynamiques REVERSIBLES

▪ **Courbe ( $a_1$ )** : évolution de la température d'un métal initialement à la température de 10 °C, mis en contact avec un thermostat de température égale à 20 °C.

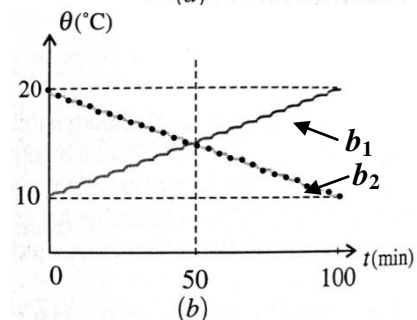
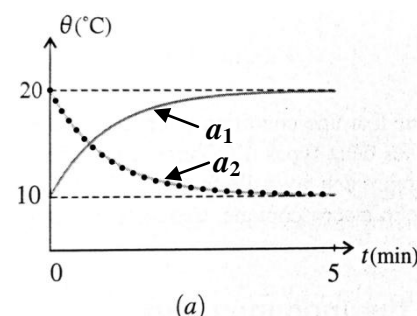
▪ **Courbe ( $a_2$ )** : évolution de la température d'un métal initialement à la température de 20 °C, mis en contact avec un thermostat de température égale à 10 °C.

➡ Si on repasse le film de la transformation ( $a_1$ ) à l'envers, on n'obtient pas la transformation ( $a_2$ ). En effet, il faut un peu plus de 4 minutes pour passer de 15 °C à 20 °C selon ( $a_1$ ) alors qu'il faut un peu moins d'une minute pour passer de 20 °C à 15 °C selon ( $a_2$ ) : **ces deux transformations NE SONT PAS REVERSIBLES**.

▪ **Courbe ( $b_1$ )** : évolution de la température d'un métal initialement à la température de 10 °C, mis successivement en contact, pendant 5 minutes, avec 20 thermostats de températures 10,5 – 11 – 11,5 – ... – 19 – 19,5 et 20 °C. Cette courbe est en fait constituée de 20 petites courbes analogues à la courbe ( $a_1$ ) : la température du métal atteint la température de chacun des thermostats successifs en 5 minutes, pour finalement atteindre la température de 20 °C.

▪ **Courbe ( $b_2$ )** : évolution de la température d'un métal initialement à la température de 20 °C, mis successivement en contact avec les mêmes thermostats dans l'ordre inverse jusqu'à atteindre une température de 10 °C.

➡ Si on repasse le film de la transformation ( $b_1$ ) à l'envers, on obtient quasiment la transformation ( $b_2$ ). En effet, il par exemple 50 minutes pour passer de 15 °C à 20 °C selon ( $b_1$ ) de manière quasi-affine, et il faut la même durée pour passer de 20 °C à 15 °C selon ( $b_2$ ) et aussi de manière quasi-affine : **ces deux transformations SONT REVERSIBLES**.



☛ Une transformation thermodynamique est **REVERSIBLE** (situation de la figure (b)) si

☛ Condition pour qu'une transformation soit REVERSIBLE :



La condition évoquée précédemment est nécessaire mais pas suffisante : par exemple, si on tire très lentement sur un chewing-gum, il va s'allonger très lentement, mais il va finir par casser, et il sera alors impossible de revenir en arrière ! Cette transformation est donc non réversible ...

Aucune des transformations thermodynamiques réelles n'est réversible car il y a toujours des sources d'irréversibilité (frottements, inhomogénéité de température, de pression, de concentration ...). Cependant, on pourra s'inspirer de ce modèle pour simplifier l'étude, car **les transformations réversibles ont des propriétés particulières** :

☛ Propriétés des transformations REVERSIBLES :

## II- Echanges énergétiques au cours d'une transformation

Lorsqu'un système fermé subit une transformation thermodynamique, il peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur de deux manières différentes : sous forme de **travail** et/ou sous forme de **transfert thermique**. Le but de ce paragraphe est de décrire ces deux types d'échanges énergétiques puis de voir le lien qui existe entre eux.

### 1) Echange d'énergie par TRAVAIL

Le **TRAVAIL** est de l'énergie échangée par un système avec l'extérieur sous forme **macroscopique et ordonnée**, c'est à dire lors d'une transformation où toutes les particules du système sont poussées dans le même sens sous l'influence de forces extérieures : par exemple, les électrons circulent tous dans le même sens sous l'influence d'un champ électrique (on parle alors de **travail électrique**), les molécules d'un fluide sont toutes poussées dans le même sens grâce à l'action d'un piston (on parle de **travail des forces de pression**), etc ...

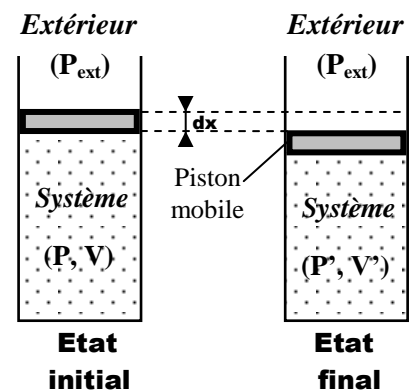
Dans la suite, on s'intéressera au **travail RECU par le système** ; on le note **W** (ou  $\delta W$  s'il est *infinitésimal* – on dit aussi « *élémentaire* ») et il s'exprime **en Joule**. C'est une **grandeur ALGEBRIQUE** dont il faut savoir interpréter le signe :

- ♦ **W ou  $\delta W > 0$**  :
- ♦ **W ou  $\delta W < 0$**  :

#### a/ Travail ELEMENTAIRE « $\delta W$ » d'une force de pression

Le système étudié est un fluide piégé dans une enceinte indéformable, fermée par un piston mobile exerçant une force pressante  $P_{\text{ext}}$  constante sur le système : attention, on appellera **pression extérieure** la somme algébrique de toutes les pressions ressenties par le système (par exemple, la pression exercée par l'atmosphère sur le piston, celle exercée par l'expérimentateur sur le piston, celle d'une masse posée sur le piston ...).

On cherche à exprimer la valeur du travail élémentaire  $\delta W$  reçu par le système de la part de cette force de pression quand le piston se déplace d'une distance infinitésimale aussi appelée « **déplacement élémentaire** » (notée «  $dx$  » sur la figure). Au cours de cette transformation élémentaire, le volume du système varie lui-même très peu, passant du volume  $V$  au volume  $V'$  : on note  **$dV$  la variation élémentaire de volume du système** telle que  $dV = V' - V$ .



- **Expression du travail élémentaire  $\delta W$**  :

- **Commentaires** :

- si  $dV > 0$  :

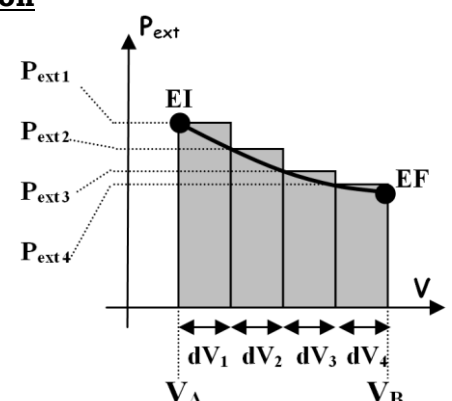
- si  $dV < 0$  :

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

Quand le système subit une transformation thermodynamique depuis un état d'équilibre initial où son volume vaut  $V_A$  jusqu'à un état d'équilibre final où son volume vaut  $V_B$ , le déplacement du piston n'est plus infinitésimal et la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$  n'est pas forcément constante.

Mais sous certaines conditions, on peut décomposer cette transformation depuis un état initial vers un état final en un grand nombre de transformations élémentaires où le déplacement du piston est infinitésimal et où la pression extérieure pourra être considérée comme constante.

➡ **Le travail W des forces de pression reçu par le système s'obtient alors en sommant les travaux élémentaires  $\delta W$  depuis l'état initial jusqu'à l'état final :**



### ► Cas particulier des transformations REVERSIBLES :

Ces transformations sont caractérisées par un EQUILIBRE MECANIQUE avec l'extérieur à chaque instant : ainsi, la pression P du système est constamment égale à la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$ . Le travail des forces de pression reçu par le système au cours d'une telle transformation s'écrit alors :

### c/ Interprétation dans un diagramme de WATT

La valeur du travail peut s'interpréter géométriquement sur le graphique  $P = f(V)$  appelé diagramme de WATT (à ne pas confondre avec le graphique  $P = f(v)$  appelé diagramme de CLAPEYRON).

🔗 **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.

$$\text{Notions mathématiques : } \int_{x_a}^{x_b} f(x) \cdot dx = [g(x)]_{x_a}^{x_b} = g(x_b) - g(x_a)$$

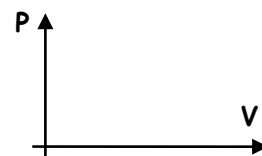
$g(x)$  est une **PRIMITIVE** de  $f(x)$  : il s'agit d'une **fonction dont la dérivée est égale à  $f(x)$**

Autrement dit,  $g'(x) = f(x)$

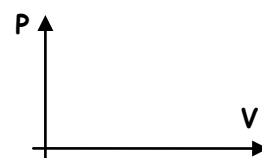
a) Transformation isochore



b) Détente isobare réversible d'un gaz parfait



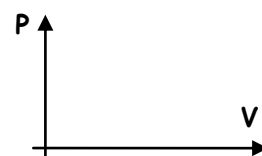
c) Compression isobare réversible d'un gaz parfait



d) Détente isotherme réversible d'un gaz parfait



e) Compression isotherme réversible d'un gaz parfait



On peut aussi visualiser ces transformations dans un **diagramme de CLAPEYRON  $P = f(v)$**  représentant l'évolution de la pression **P** en fonction du volume massique **v**. Les deux diagrammes ont une allure équivalente si la masse du système est constante, donc pour les systèmes fermés.

## 2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE

Le **TRANSFERT THERMIQUE** est une autre manière pour les systèmes d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur que le travail. Contrairement à ce dernier, un transfert thermique correspond à un **échange d'énergie microscopique désordonné** entre les particules du système et l'extérieur : il peut se produire de trois manières différentes qui sont présentées ci-dessous.

Dans la suite, on s'intéressera au **transfert thermique RECU par le système** ; on le note **Q** (ou  $\delta Q$  s'il est *infinitésimal* – on dit aussi « *élémentaire* ») et il s'exprime en **Joule** et, comme le travail, c'est une **grandeur ALGÈBRE** dont il faut savoir interpréter le signe :

♦ **Q ou  $\delta Q > 0$**  :

♦ **Q ou  $\delta Q < 0$**  :



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**.

•

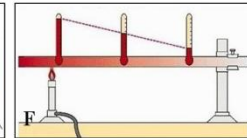
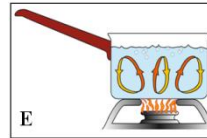
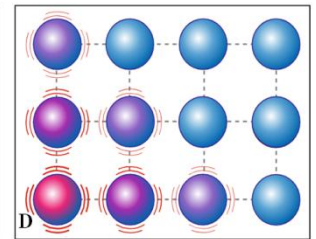
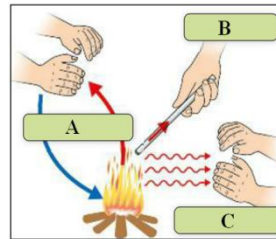
Exemples : B, D et F

La partie la plus froide du système s'échauffe au contact de la partie la plus chaude du système. Cette élévation de température correspond à un accroissement de :

- l'énergie microscopique de vibration du réseau cristallin pour les solides ;
- l'énergie cinétique microscopique d'agitation désordonnée des particules d'un fluide, dû aux chocs incessants entre ces molécules.

Ce transfert thermique ne s'accompagne **pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique**. Il s'effectue dans le sens des températures décroissantes et tend à homogénéiser la température du système.

➔ **Systèmes concernés** : \_\_\_\_\_



•

Exemples : A et E

C'est un transfert thermique accompagné d'un **déplacement macroscopique de matière**. Elle peut être :

- **naturelle** : par exemple, l'eau qui s'échauffe au contact du métal chaud (conduction) est moins dense que l'eau froide restée en surface. Cette eau chaude va donc s'élever alors que l'eau froide, plus dense, va descendre.
- **forcée** : par exemple avec un ventilateur ou un four à chaleur tournante.

➔ **Systèmes concernés** : \_\_\_\_\_

•

Exemples : C et G

Ce transfert thermique met en jeu des ondes électromagnétiques et correspond donc à un **échange de photons**. Tout corps émettant des ondes électromagnétiques, **ce type de transfert thermique est observé pour tous les systèmes** et il a la particularité de pouvoir avoir lieu **même dans le vide**.

De plus, on observe que plus le corps est chaud, plus la quantité de rayonnement émis est grande : ainsi, le transfert thermique a globalement lieu du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.

➔ **Systèmes concernés** : \_\_\_\_\_

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

### a/ Énergie totale d'un système

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

♦  = **énergie cinétique  $E_{C,macro}$**  (liée au mouvement d'ensemble du système) + **énergie potentielle  $E_{P,macro}$**  (liée aux interactions du système avec l'extérieur) ;

♦  = **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 :

## b/ Premier principe de la thermodynamique

Le principe de conservation de l'énergie fait qu'un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, mais il ne peut pas en détruire ni en créer. **Ces échanges d'énergie peuvent alors être responsables d'une variation d'énergie totale de ce système** comme l'énonce le premier principe ci-dessous.

### ☛ Enoncé général du 1<sup>er</sup> 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.

Ce qui s'écrit, pour une transformation élémentaire :



### Attention aux notations !

- Les notations  $\Delta E$ ,  $\Delta E_m$ ,  $\Delta U$  correspondent à des **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.
- Les notations  **$W$**  et  **$Q$**  (sans signe  $\Delta$  devant) **ne correspondent pas à des variations d'énergie mais à des QUANTITES D'ENERGIES ECHANGEES** au cours de la transformation. Elles dépendent du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final.

### ☛ Enoncé simplifié du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

☞ **Application 2** :  $n_0 = 0,10$  mol d'air subit une compression isobare ( $P_0 = 2,0$  bar) le faisant passer du volume  $V_A = 3,0$  L au volume  $V_B = 6,0$  L. Calculer la variation d'énergie interne, le travail algébriquement reçu et le transfert thermique algébriquement reçu par l'air durant cette transformation.

Données :      # Capacité thermique molaire à volume constant de l'air :  $C_{Vm} = 29 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
                     # Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

### 1) Présentation de l'enthalpie

De nombreuses transformations thermodynamiques, par exemple les réactions chimiques, s'effectuent directement au contact de l'atmosphère, c'est-à-dire à pression extérieure constante. Nous allons voir que **la notion d'enthalpie permet de décrire plus simplement ces transformations monobares** que la notion d'énergie interne.

### a/ Définition

☛

Tout comme l'énergie interne, l'enthalpie possède deux propriétés principales. C'est une :

- Extensivité : à l'équilibre thermodynamique, **on peut connaître la valeur de  $H$  grâce aux valeurs des grandeurs d'état  $T, P, V, n$  du système thermodynamique dont elle dépend**. Une propriété importante des fonctions d'état concerne leur variation entre deux états d'équilibre, l'état initial EI d'un système et son état final EF : **la variation  $\Delta H$  de l'enthalpie entre ces deux états  $\Delta H = H(EF) - H(EI)$  ne dépend que de EI et de EF mais pas du chemin suivi entre ces deux états**.
- Additivité (et par conséquent additive) : soient 2 systèmes disjoints d'enthalpies respectives  $H_1$  et  $H_2$ . L'enthalpie du système correspondant à la réunion des 2 systèmes précédents vaut  $H_1 + H_2$ .

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

- L'enthalpie molaire :
- L'enthalpie massique :

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

Prenons l'exemple d'un gaz parfait monoatomique, c'est-à-dire constitué uniquement d'atomes (cas des gaz nobles comme l'hélium ou le néon ...). Dans ce cas, on a vu dans le Cours de PHYSIQUE 04 que son énergie interne  $U$  était reliée à la quantité de matière  $n$  de gaz et à la température  $T$  par la formule :  **$U = 3/2 \times n \times R \times T$**  (relation qui n'est pas à connaître).

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

🔗 Généralisation :

## **2) Une grandeur dérivée : la capacité thermique à pression constante**

### **a/ Définition et propriétés**

🔗 Définition :

🔗 Formule :  $dH$  = variation de l'enthalpie du système ;  $dT$  = variation de la température du système

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

- La capacité thermique molaire à pression constante :
- La capacité thermique massique à pression constante :

🔗 **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  $C_P$  :
- ♦ Capacité thermique à volume constante  $C_V$  :





- 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  $\gamma = C_P / C_V$ .



Pour les phases condensées indilatables et incompressibles, on montre que  $C_P \approx C_V$ , et donc aussi  $C_{Pm} \approx C_{Vm}$  et  $c_P \approx c_V$  (**Rappel** :  $c_{V, \text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ).

### b/ Application : calcul de la variation $\Delta H$ d'enthalpie lors d'une transformation

Grâce à l'expression de  $C_P$ , on peut déterminer la **variation élémentaire d'enthalpie**  $dH$  d'un système subissant une **transformation élémentaire** faisant varier sa température de  $dT$  : on obtient  $dH = C_P \times dT$ .

Dans le *Cours de PHYSIQUE 04*, nous avons obtenu une relation similaire concernant la capacité thermique à volume constante  $C_V$  et la **variation élémentaire d'énergie interne**  $dU$  d'un système subissant une **transformation élémentaire** faisant varier sa température de  $dT$  : on avait en effet obtenu  $dU = C_V \times dT$ . Par analogie, nous aurons alors :

Variation d' <b>ENERGIE INTERNE</b> (Cours Physique 04)	Variation d' <b>ENTHALPIE</b>
Pour une <b>transformation élémentaire</b> faisant varier la température de $dT$ : $dU = C_V \times dT$	Pour une <b>transformation élémentaire</b> faisant varier la température de $dT$ : <input type="text"/>
Pour une <b>transformation</b> faisant varier la température de $T_i$ à $T_F$ , et si $C_V$ est indépendant de la température : $\Delta U = C_V \times \Delta T$ C'est-à-dire : $U_{\text{finale}} - U_{\text{initiale}} = C_V \times (T_F - T_i)$	Pour une <b>transformation</b> faisant varier la température de $T_i$ à $T_F$ , et si $C_P$ est indépendant de la température : <input type="text"/> C'est-à-dire :
Pour une <b>transformation</b> faisant varier la température de $T_i$ à $T_F$ , et si $C_V$ dépend de la température : $\Delta U = \text{Aire sous la courbe } C_V(T) \text{ entre } T_i \text{ et } T_F$ $\Delta U = \int_{T_i}^{T_F} C_V(T) \cdot dT$	Pour une <b>transformation</b> faisant varier la température de $T_i$ à $T_F$ , et si $C_P$ dépend de la température : $\Delta H = \text{Aire sous la courbe } C_P(T) \text{ entre } T_i \text{ et } T_F$ $\Delta H = \int_{T_i}^{T_F} C_P(T) \cdot dT$

### ► Cas particulier quand il y a un CHANGEMENT D'ETAT !

Le changement d'état d'un corps pur a lieu à pression et à température constantes (voir *Cours de PHYSIQUE 05*) : si on appliquait la relation «  $\Delta H = C_P \times \Delta T$  », on obtiendrait une variation d'enthalpie nulle, ce qui est incohérent. En effet, lors du changement d'état, le corps pur voit son enthalpie changer. **La relation «  $\Delta H = C_P \times \Delta T$  » n'est donc pas applicable.**

On introduit les enthalpies massiques (ou molaires) de changement d'état :

- ☛ **L'enthalpie MASSIQUE de changement d'état** : L'enthalpie massique de changement d'état  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$  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 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  $P$** . Elle s'exprime en  $\text{J.kg}^{-1}$ .
- ☛ **L'enthalpie MOLAIRES de changement d'état** : L'enthalpie molaire de changement d'état  $\Delta H_{m1 \rightarrow 2}$  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 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  $P$** . Elle s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

**Exemples** : Pour une pression de 1 bar :

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



☛ Commentaires :

- 
- 

☛ 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 :

☞ Application 5 :

Données : # Capacité thermique massique à pression constante de l'eau :  $c_p = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  (constante)  
# Enthalpie massique de fusion de l'eau à  $0^\circ\text{C}$  :  $\Delta h_{\text{fusion (eau)}} = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ;

a) Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_a$  d'une masse  $m_{\text{eau}} = 500 \text{ g}$  d'eau liquide dont la température varie de  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  jusqu'à  $T_2 = 10^\circ\text{C}$  sous une pression de **1 bar**.

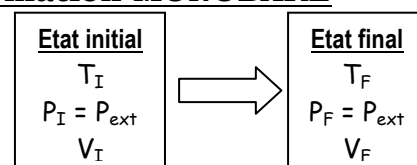
b) Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_b$  d'une masse  $m_{\text{eau}} = 500 \text{ g}$  de glace initialement à  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  qui fond à moitié sous une pression de **1 bar**.

### 3) Enthalpie et Premier principe pour une transformation MONOBARE

On considère un système fermé subissant une transformation **monobare** sous la **pression extérieure constante** entre un état initial et un état final tous les deux caractérisés par un **équilibre mécanique avec l'extérieur**.

On note :

- $\Delta E_m$  la variation d'énergie mécanique macroscopique du système ;
- $\Delta U$  la variation d'énergie interne microscopique du système ( $\Delta U = U_F - U_I$ );
- $\Delta H$  la variation d'enthalpie du système ( $\Delta H = H_F - H_I$ );
- $W_{\text{pression}}$  le travail algébriquement reçu par le système de la part des forces de pression ;
- $W'$  le travail algébriquement reçu par le système autre que celui des forces de pression (par exemple le travail électrique si une résistance électrique est contenue dans le système) ;
- $Q$  le transfert thermique algébriquement reçu par le système ;



• Expression du 1<sup>er</sup> principe en fonction de  $\Delta E_m$ ,  $\Delta U$ ,  $W_{\text{pression}}$ ,  $W'$  et  $Q$  :

• Expression du 1<sup>er</sup> principe en fonction de  $\Delta E_m$ ,  $U_I$ ,  $U_F$ ,  $P_{\text{ext}}$ ,  $V_I$ ,  $V_F$ ,  $W'$  et  $Q$  :

• Expression du 1<sup>er</sup> principe en fonction de  $\Delta E_m$ ,  $\Delta H$ ,  $W'$  et  $Q$  :

• 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 ( $\Delta E_m = 0$ ) :

Si seules les forces de pression agissent, alors :

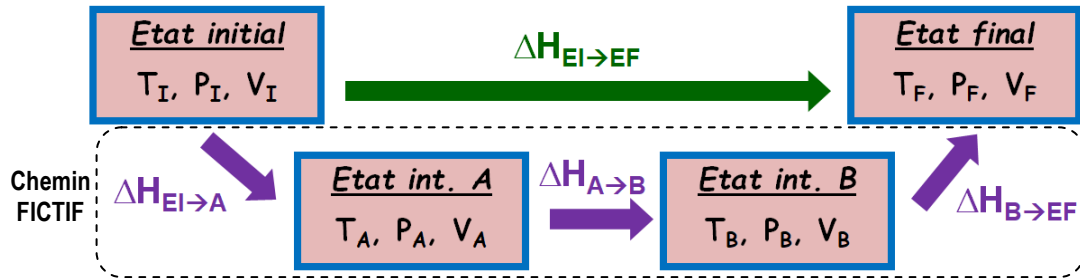


L'intérêt de cette formulation du premier principe est qu'elle évite de calculer le travail des forces de pression pour évaluer le transfert thermique.

➔ **POINT METHODE : Comment réaliser un bilan d'énergie dans une transformation complexe ?**

L'enthalpie étant une fonction d'état, **sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état initial EI à l'état final EF**. Ainsi, pour calculer la variation d'enthalpie d'un système évoluant d'un état initial EI vers un état final EF, **on peut choisir un chemin faisant apparaître des étapes quelconques** (même si ce ne sont pas celles réellement empruntées), **à la seule condition que l'état initial de la 1<sup>ère</sup> étape et l'état final de la dernière étape coïncident avec EI et EF**.

Exemple : pour aller de l'état initial EI à l'état final EF, on peut fictivement imaginer qu'on passe d'abord par un état intermédiaire A, puis par un autre état intermédiaire B et qu'on arrive enfin à l'état final EF.



Les étapes qu'on choisit usuellement sont des étapes pour lesquelles on sait calculer les variations d'enthalpie. C'est pourquoi on choisit généralement :

- soit des **CHANGEMENTS DE TEMPERATURE sans changement d'état** au cours desquels  $\Delta H = C_p \times \Delta T$  ;
- soit des **CHANGEMENTS D'ETAT isobare et isothermes** au cours desquels  $\Delta H = m \times \Delta h_{\text{changement d'état}}$  ou  $\Delta H = n \times \Delta H_m \text{ changement d'état}$  ;

**La variation d'enthalpie du système** évoluant de l'état initial EI à l'état final EF est alors égale à la **somme des variations d'enthalpie de chacune des étapes menant de EI à EF**.

Exemple : Dans l'exemple ci-dessus, on aurait alors :  $\Delta H_{EI \rightarrow EF} = \Delta H_{EI \rightarrow A} + \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow EF}$

➤ **Application 6** : On introduit une masse  $m_1 = 500 \text{ g}$  d'eau liquide à  $T_1 = 20,0^\circ \text{C}$  dans un thermos et on y rajoute une masse  $m_3 = 32,0 \text{ g}$  de glace pilée à  $T_3 = -18,0^\circ \text{C}$ . Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide.

Données : # Enthalpie massique de fusion de l'eau à  $T_{\text{fusion}} = 0^\circ \text{C}$  :  $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fusion}}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;  
 # Capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide :  $c_{\text{PL}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .  
 # Capacité thermique massique à pression constante de l'eau solide :  $c_{\text{PS}} = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

- Exprimer la variation d'enthalpie du système {eau liquide + glace pilée} en fonction des données.
- En utilisant le 1<sup>er</sup> principe, expliquer pourquoi cette variation d'enthalpie est nulle.
- En déduire la température finale de l'eau dans le thermos.

