

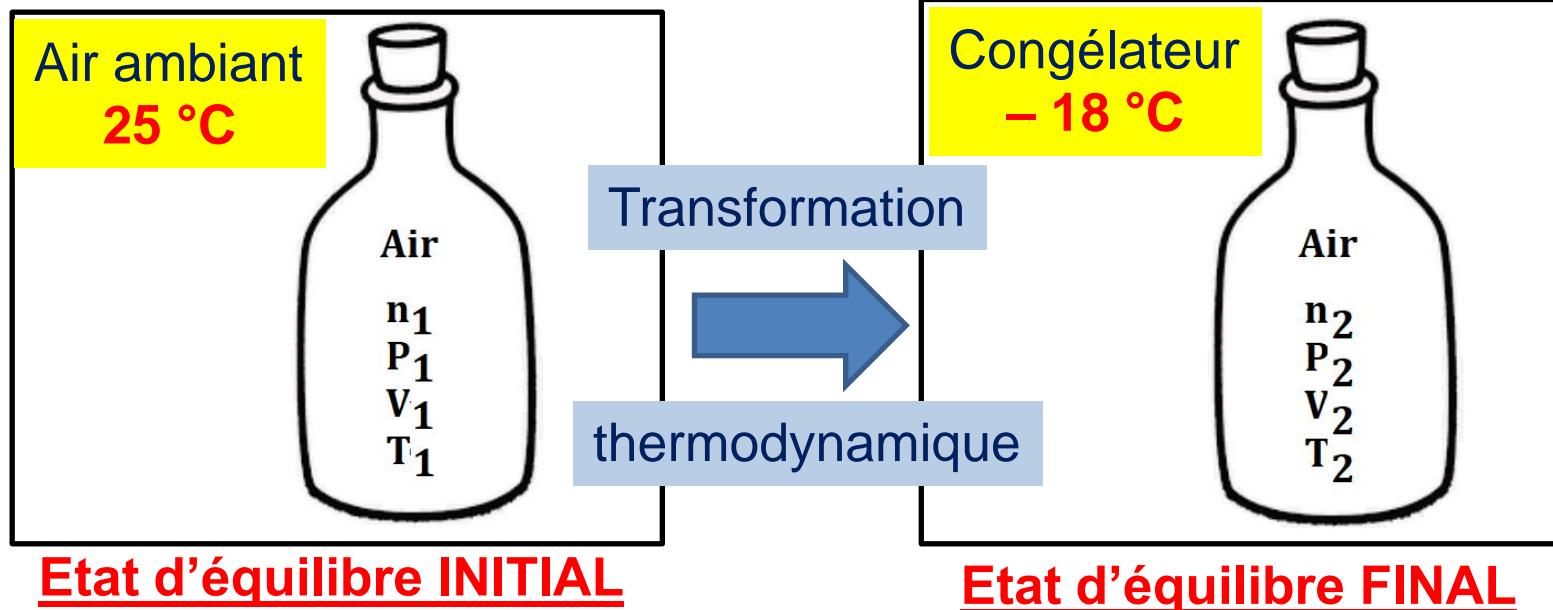
# *- Bilans d'énergie pour un système thermodynamique -*

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

# 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.

Exemple :



## 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 récipient rigide et indéformable subit nécessairement des transformations isochores.*

- Transformation ISOBARE : Transformation au cours de laquelle la PRESSION 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 extérieure constante.

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

- **Transformation ISOBARE** : Transformation au cours de laquelle **la PRESSION 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 extérieure constante**.
- **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** ;

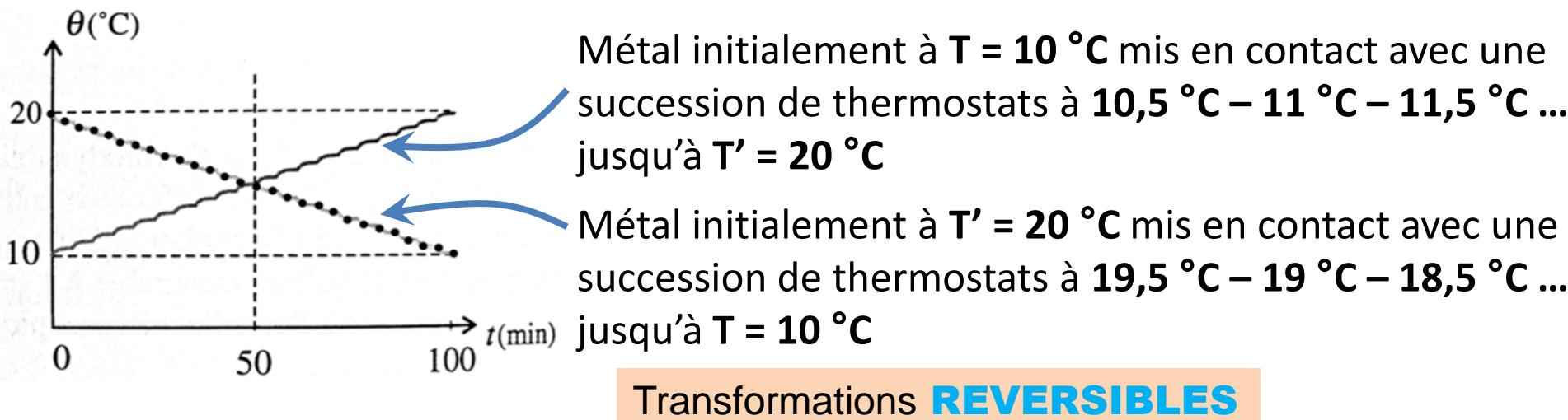
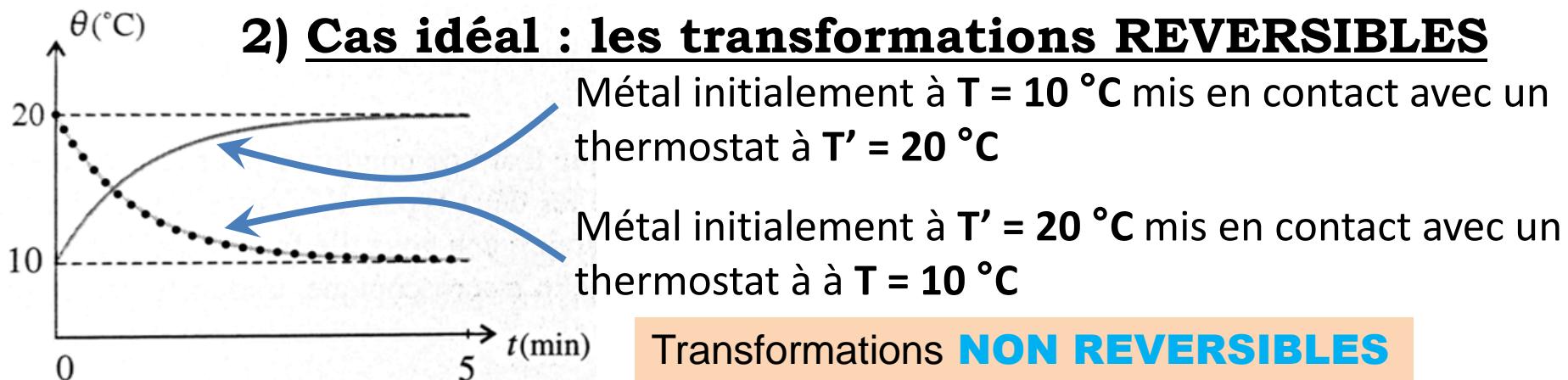


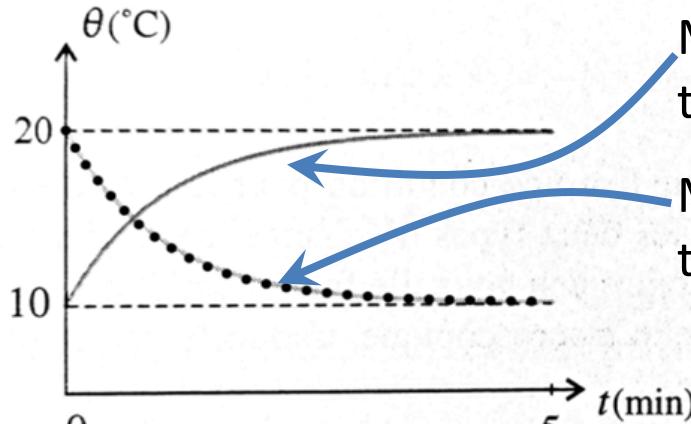
Pour qu'une transformation soit ***MONOTHERME***, il faut que le système thermodynamique étudié soit au contact d'un **THERMOSTAT**, c'est-à-dire d'un ***système dont la température est constante quels que soient les échanges énergétiques qu'il effectue***.

■ 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**

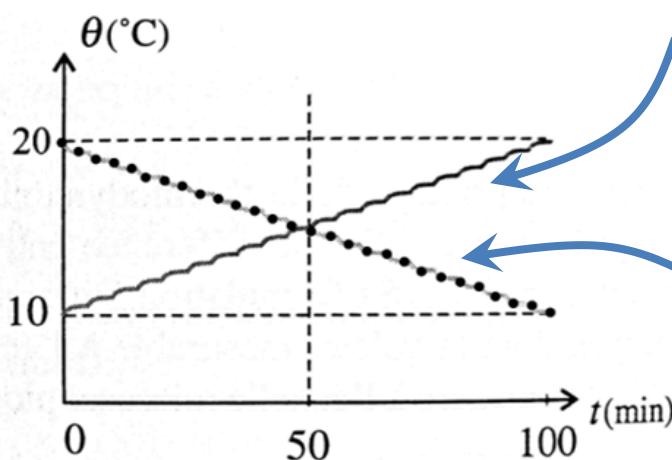




Métal initialement à  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mis en contact avec un thermostat à  $T' = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

### Transformations **NON REVERSIBLES**



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

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

### Transformations **REVERSIBLES**

■ Une transformation thermodynamique est **REVERSIBLE** si une modification infinitésimale des contraintes extérieures permet qu'elle se réalise en sens inverse en repassant par exactement la même succession d'états d'équilibres.

■ Condition pour qu'une transformation soit REVERSIBLE :

Une transformation réversible est nécessairement infiniment lente pour pouvoir passer par une infinité d'états d'équilibres très proches les uns des autres.

- Une transformation thermodynamique est **REVERSIBLE** si une modification infinitésimale des contraintes extérieures permet **qu'elle se réalise en sens inverse** en repassant par exactement la **même succession d'états d'équilibres**.
- Condition pour qu'une transformation soit REVERSIBLE :  
Une transformation réversible est nécessairement **infiniment lente** pour pouvoir passer par une **infinité d'états d'équilibres très proches les uns des autres**.

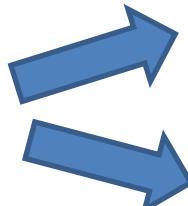
Les transformations thermodynamiques réelles **ne sont jamais réversibles** car il y a toujours des sources d'irréversibilité (frottements, inhomogénéité de température, de pression, de concentration ...). Mais ce cas idéal permettra de simplifier l'étude car ces transformations ont des propriétés particulières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

- 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

2 manières d'échanger de l'énergie avec l'extérieur



**TRAVAIL**

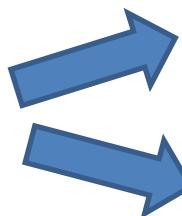
**TRANSFERT THERMIQUE**

## → 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

2 manières d'échanger de l'énergie avec l'extérieur



**TRAVAIL**

**TRANSFERT THERMIQUE**

### 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  **$\delta W$**

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.

Se note **W** ou  **$\delta W$**

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.

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

- Système : Fluide piégé dans une enceinte

- Pression extérieure :  $P_{\text{ext}}$

(Atmosphère, Expérimentateur, Masse)

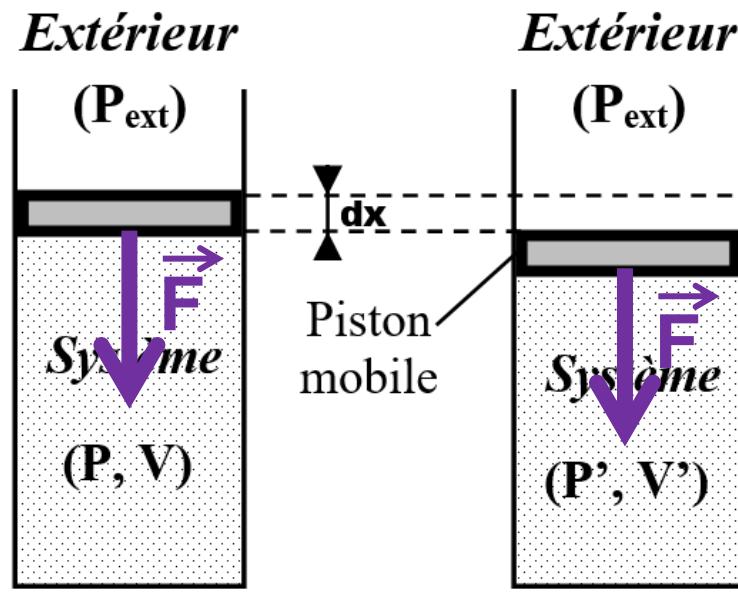
**Force de pression extérieure :  $\vec{F}$**

- Piston mobile : déplacement élémentaire  $\mathbf{dx}$

• Expression du travail élémentaire  $\delta W$  reçu par le système de la part de la force pressante :

Un fluide subissant une variation élémentaire de volume  $dV$  sous une pression extérieure uniforme  $P_{\text{ext}}$  reçoit le travail élémentaire :

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



**Etat initial**

Variation élémentaire du volume :  $dV = V' - V$

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

- Système : Fluide piégé dans une enceinte

- Pression extérieure :  $P_{ext}$

(Atmosphère, Expérimentateur, Masse)

Force de pression extérieure :  $\vec{F}$

- Piston mobile : déplacement élémentaire  $dx$

- Expression du travail élémentaire  $\delta W$  reçu par le système de la part de la force pressante :

Un fluide subissant une variation élémentaire de volume  $dV$  sous une pression extérieure uniforme  $P_{ext}$  reçoit le travail élémentaire :

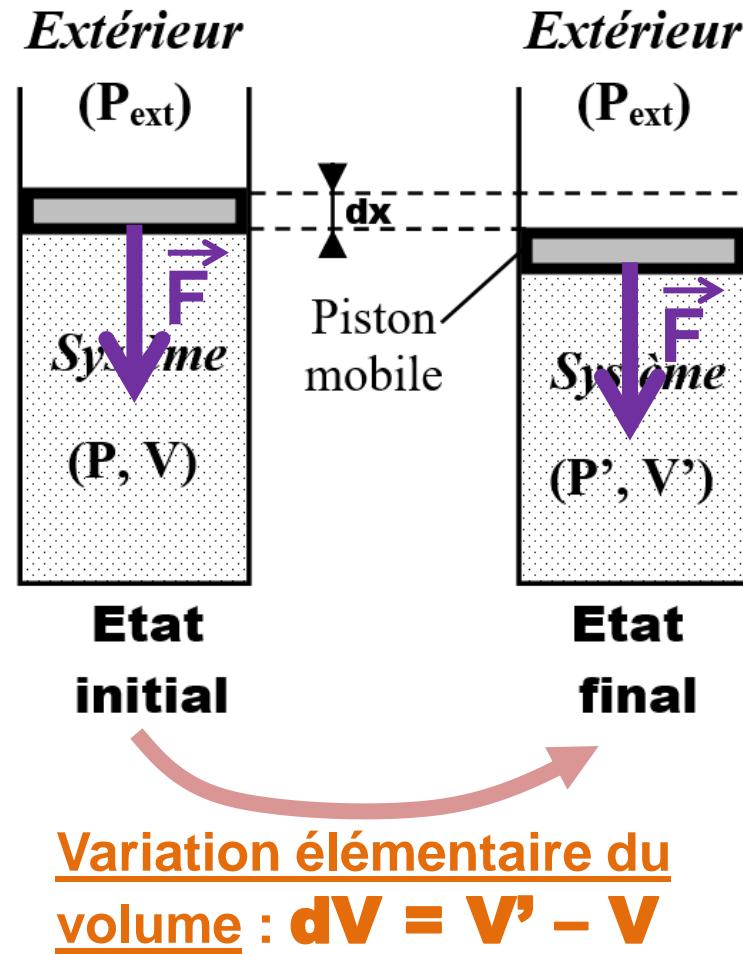
$$\delta W = - P_{ext} \times dV$$

$P_{ext}$  Pa  
 $dV$  m<sup>3</sup>

- Commentaires :

- Si  $dV > 0$  : alors  $V' > V$ , le fluide subit une DETENTE et  $\delta W < 0$  : le fluide CEDE de l'énergie au milieu extérieur.

- Si  $dV < 0$  : alors  $V' < V$ , le fluide subit une COMPRESSION et  $\delta W > 0$  : le fluide RECOIT de l'énergie de la part du milieu extérieur.



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

- Expression du travail élémentaire  $\delta W$  reçu par le système de la part de la force pressante :

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

- Commentaires :

- Si  $dV > 0$  : alors  $V' > V$ , le fluide subit une DETENTE et  $\delta W < 0$  : le fluide CEDE de l'énergie au milieu extérieur.
- Si  $dV < 0$  : alors  $V' < V$ , le fluide subit une COMPRESSION et  $\delta W > 0$  : le fluide RECOIT de l'énergie de la part du milieu extérieur.

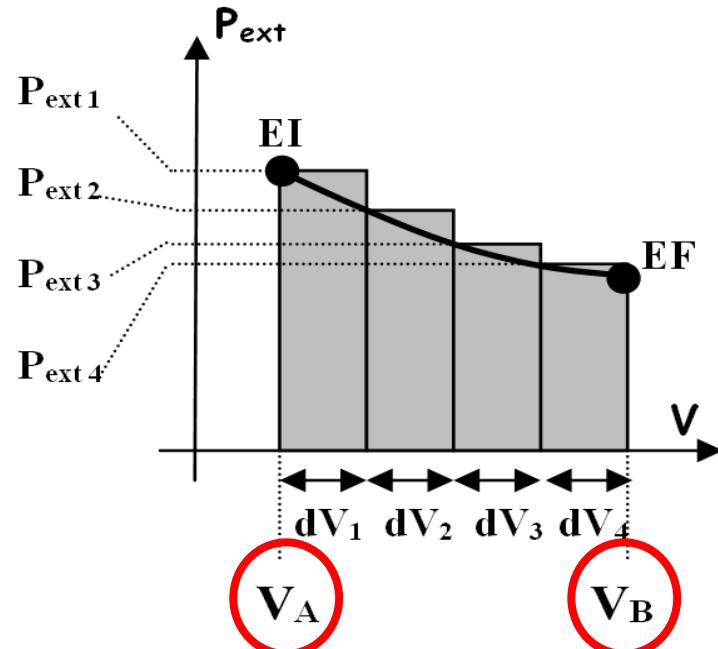
## b/ Travail TOTAL $W$ d'une force de pression dans une transformation

ETAT INITIAL  
Volume  $V_A$



ETAT FINAL  
Volume  $V_B$

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

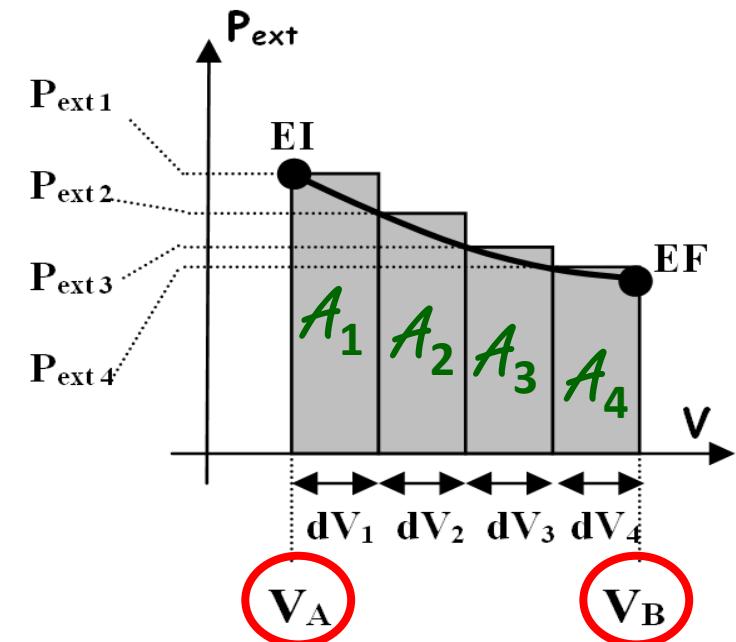
ETAT INITIAL

Volume  $V_A$

ETAT FINAL

Volume  $V_B$

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



Le travail  $W$  des forces de pression reçus par le système s'obtient en sommant les travaux élémentaires  $\delta W$  entre **EI** et **EF**

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

$$\Leftrightarrow W = - \underbrace{P_{ext1} dV_1}_{\text{Aire } A_1} - \underbrace{P_{ext2} dV_2}_{\text{Aire } A_2} - \dots - \underbrace{P_{extn} dV_n}_{\text{Aire } A_n} = - \text{Aire sous la courbe } P_{ext} = f(V) \text{ entre EI et EF}$$

On a donc :

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

$m^3$   
 $Pa$

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

$$\Leftrightarrow W = - \underbrace{P_{ext1} dV_1}_{\text{Aire } A_1} - \underbrace{P_{ext2} dV_2}_{\text{Aire } A_2} - \dots - \underbrace{P_{extn} dV_n}_{\text{Aire } A_n} = - \text{Aire sous la courbe } P_{ext} = f(V) \text{ entre EI et EF}$$

On a donc :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{ext} \cdot dV \quad \text{m}^3 \text{ Pa}$$

Pression  
du  
système

### → Cas particulier des transformations REVERSIBLES :

Equilibre mécanique  
avec l'extérieur à  
chaque instant



$$P(\text{système}) = P_{ext}$$

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

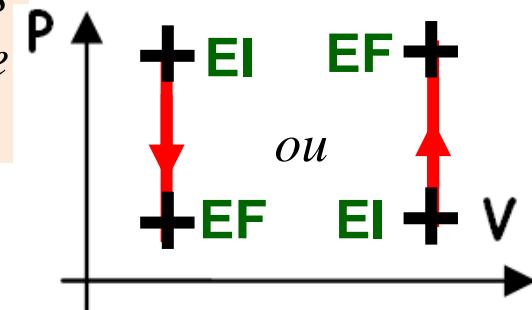
### c/ Interprétation dans un diagramme de WATT

graphique  $P = f(V)$

Application 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  $dV = 0$

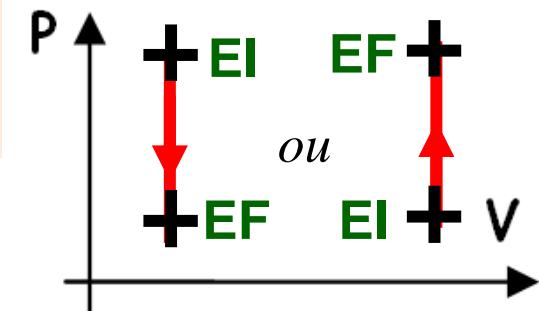
et chaque  $\delta W = 0$  :  $W_{\text{isochore}} = 0$



## c/ Interprétation dans un diagramme de WATT

☞ 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  $V = C^{\text{te}}$  donc  $dV = 0$   
et chaque  $\delta W = 0$  :  $W_{\text{isochore}} = 0$



b) Détente ISOBARE réversible d'un gaz parfait

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  $f(x)$

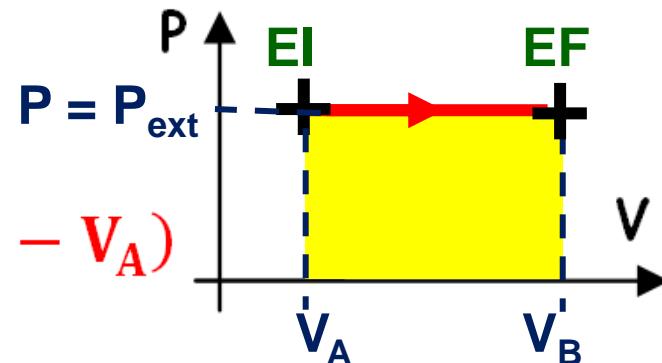
Autrement dit,  $g'(x) = f(x)$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - P \times \int_{V_A}^{V_B} 1 \times dV$$

↑ car réversible      ↑ car  $P = \text{constante}$

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

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



**b) Détente ISOBARE réversible d'un gaz parfait**

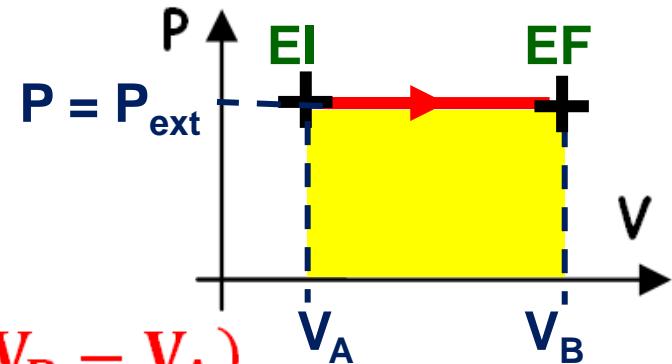
**Notions mathématiques :**  $\int_{x_a}^{x_b} f(x).dx = [g(x)]_{x_a}^{x_b} = g(x_b) - g(x_a)$

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

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

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - P \times \int_{V_A}^{V_B} 1 \times dV$$

↑ car **réversible**      ↑ car  **$P = \text{constante}$**



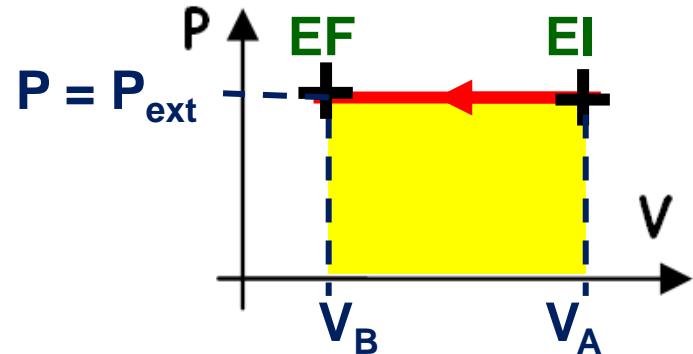
$$W_{A \rightarrow B} = -P \times [V] \frac{V_B}{V_A} \quad W_{\text{isobare}} = -P \times (V_B - V_A)$$

**W<sub>A→B</sub> < 0** : opposé de l'aire sous la courbe

**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



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

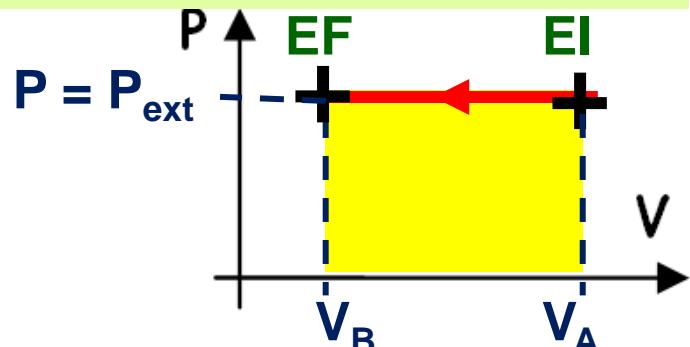
$g(x)$  est une **PRIMITIVE** de  $f(x)$  : il s'agit d'une fonction dont la dérivée est égale à  $f(x)$

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

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

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

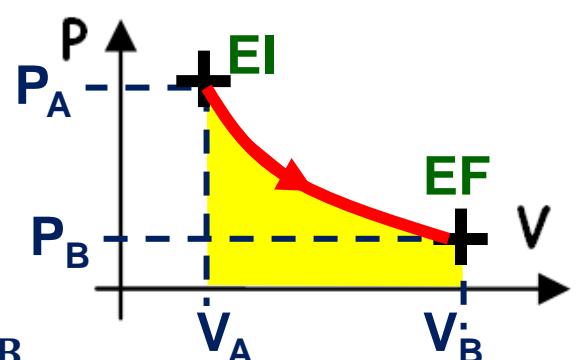
car **réversible**

$$W_{A \rightarrow B} = - nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} \times dV = - nRT \times [\ln V]_{V_A}^{V_B}$$

car  **$nRT = \text{constante}$**

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

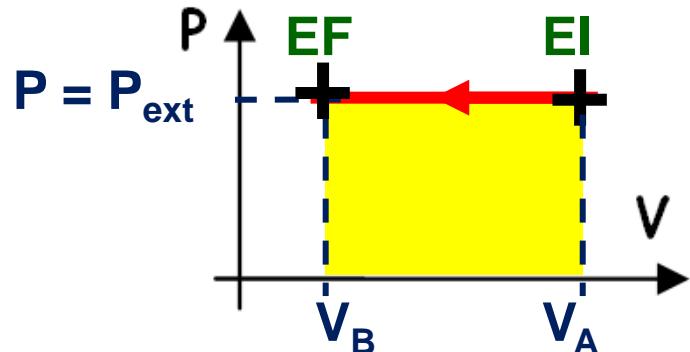
$W_{A \rightarrow B} < 0$  : opposé de l'aire sous la courbe



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

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

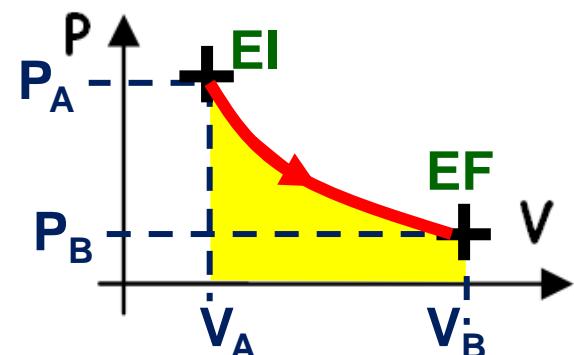
car réversible

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} \times dV = -nRT \times [\ln V]_{V_A}^{V_B}$$

car  $nRT = \text{constante}$

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

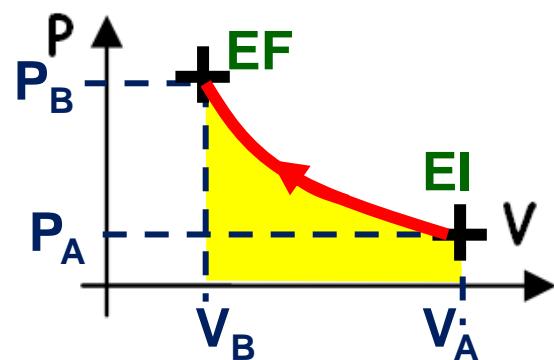
$W_{A \rightarrow B} < 0$  : opposé de l'aire sous la courbe



e) Compression ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

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

$W_{A \rightarrow B} > 0$  : 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).

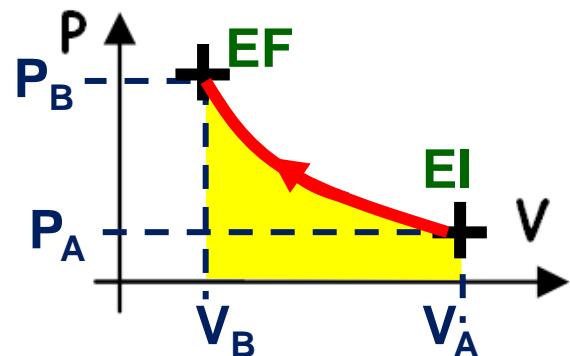
### e) Compression ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

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  **$\delta Q$**

S'exprime en **J**

Grandeur **algébrique**

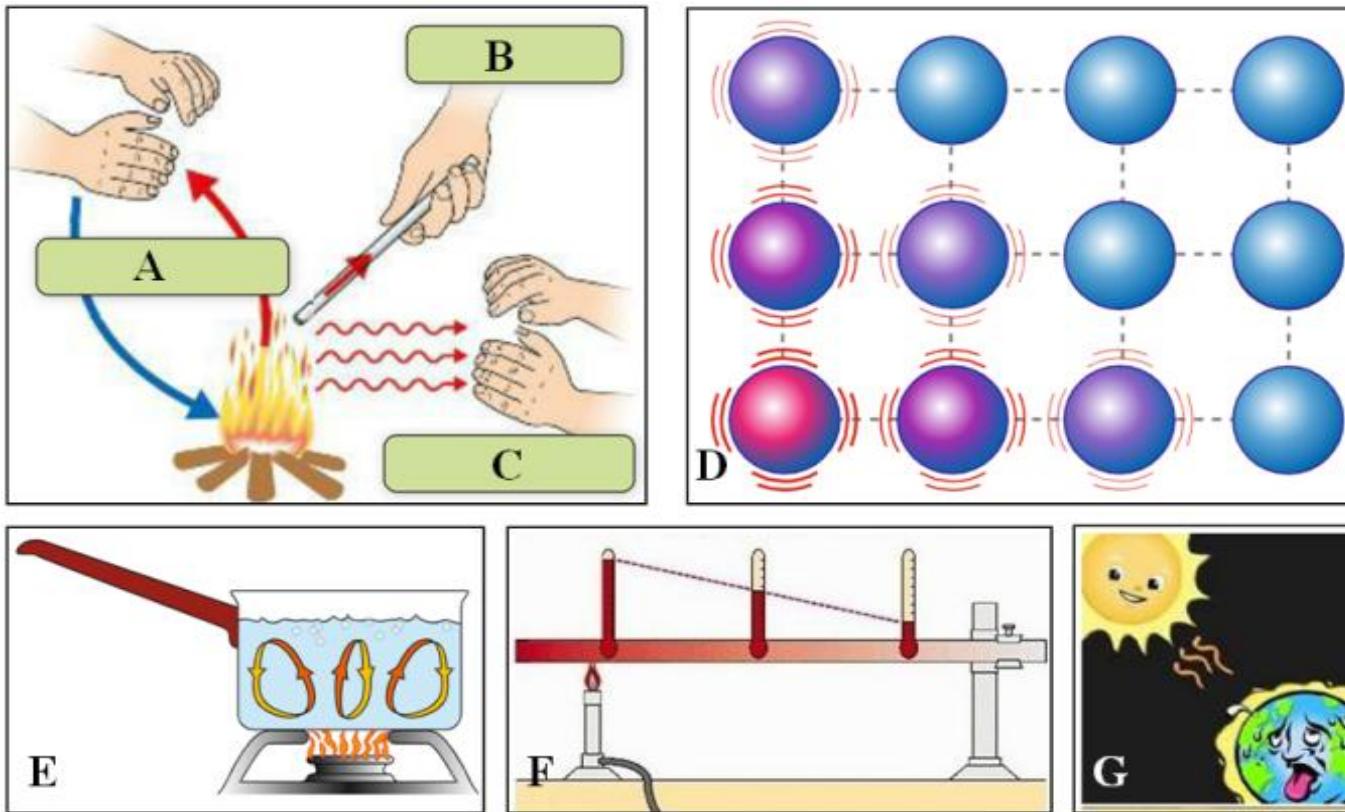
# **Q ou  $\delta Q > 0$**  : le système **RECOIT** de l'énergie du milieu extérieur.

# **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

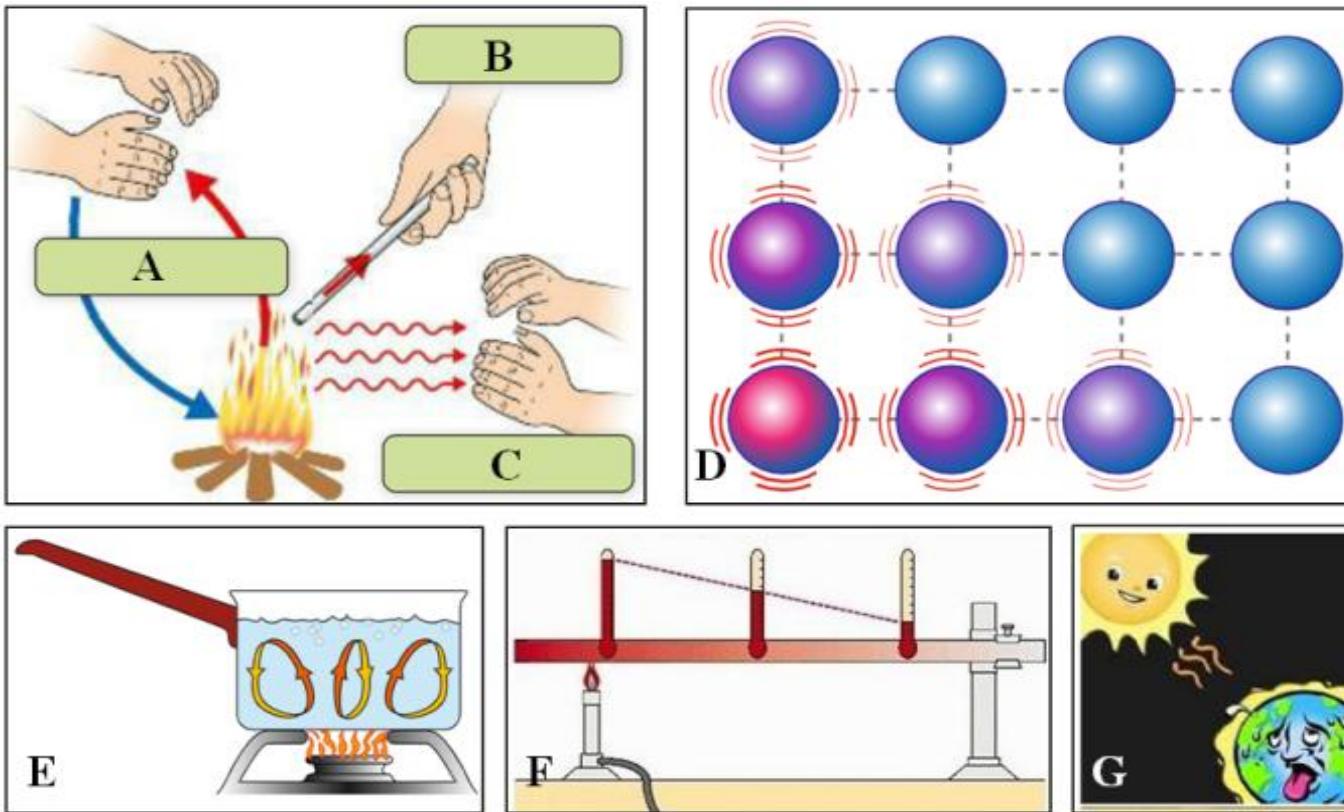


### • La **CONDUCTION** thermique $\curvearrowright$ Exemples : **B, D et F.**

- 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.

→ Systèmes 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

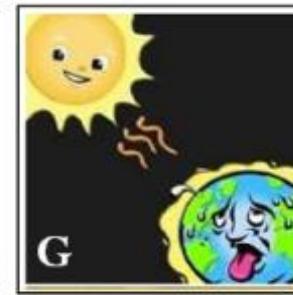
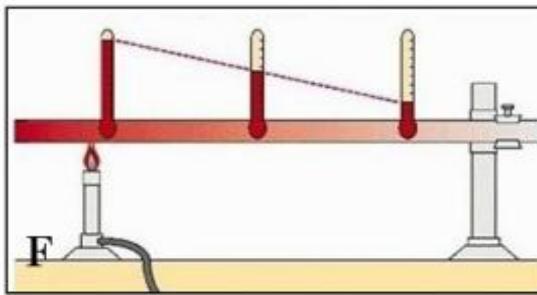
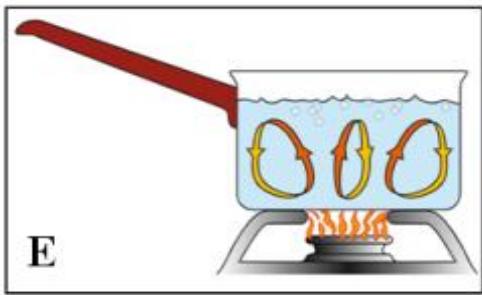
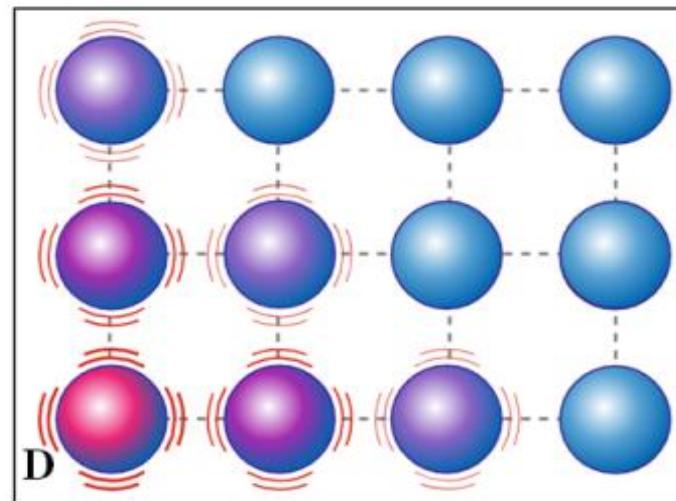
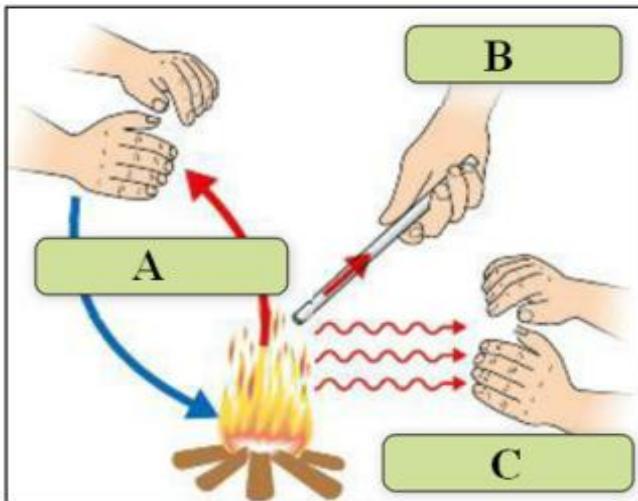
### • La **CONVECTION** thermique

↔ 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'Energie 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

→ 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.

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

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 !

-  $\Delta E$ ,  $\Delta E_m$ ,  $\Delta U$ ,  $dE$ ,  $dE_m$ ,  $dU$  = **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**,  $\delta W$ ,  $\delta Q$  = **QUANTITES** d'énergie échangée

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

### → Enoncé pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

Donc  $\Delta U = W + Q$  ou  $dU = \delta W + \delta Q$

→ Enoncés pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

Donc  $\Delta \mathbf{U} = \mathbf{W} + \mathbf{Q}$  ou  $d\mathbf{U} = \delta \mathbf{W} + \delta \mathbf{Q}$

☞ Application 2 :  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  d'air subit une compression isobare ( $P_0 = 2,0 \text{ bar}$ ) le faisant passer du volume  $V_A = 3,0 \text{ L}$  au volume  $V_B = 6,0 \text{ L}$ . 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 :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- Variation d'énergie interne :  $C_{Vm} = \text{Constante}$ , donc  $\Delta U_{\text{système}} = C_V \times (T_B - T_A)$

En assimilant l'air à un gaz parfait,  $\Delta U_{\text{système}} = n \times C_{Vm} \times \left( \frac{P_0 V_B}{nR} - \frac{P_0 V_A}{nR} \right)$

$$\Delta U_{\text{système}} = \frac{C_{Vm} P_0}{R} \times (V_B - V_A)$$

$$\Delta U_{\text{système}} = \frac{29 \times 2,0 \cdot 10^5}{8,31} \times (6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3})$$

$$\underline{\Delta U_{\text{système}} = 2,1 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

- Travail algébriquement reçu : D'après l'application 1.c)

$$W_{\text{isobare}} = - P_0 \times (V_B - V_A)$$

$$W_{\text{isobare}} = - 2,0 \cdot 10^5 \times (6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3})$$

$$\underline{W_{\text{isobare}} = - 6,0 \cdot 10^2 \text{ J}}$$

→ Enoncés pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

Donc  $\Delta \mathbf{U} = \mathbf{W} + \mathbf{Q}$  ou  $d\mathbf{U} = \delta \mathbf{W} + \delta \mathbf{Q}$

☞ Application 2 :

- Variation d'énergie interne :  $C_{Vm} = \text{Constante}$ , donc  $\Delta U_{\text{système}} = C_V \times (T_B - T_A)$

En assimilant l'air à un gaz parfait,  $\Delta U_{\text{système}} = n \times C_{Vm} \times \left( \frac{P_0 V_B}{nR} - \frac{P_0 V_A}{nR} \right)$

$$\Delta U_{\text{système}} = \frac{C_{Vm} P_0}{R} \times (V_B - V_A)$$

$$\Delta U_{\text{système}} = \frac{29 \times 2,0 \cdot 10^5}{8,31} \times (6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3})$$

$$\underline{\Delta U_{\text{système}} = 2,1 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

- Travail algébriquement reçu : D'après l'application 1.c)

$$W_{\text{isobare}} = - P_0 \times (V_B - V_A)$$

$$W_{\text{isobare}} = - 2,0 \cdot 10^5 \times (6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3})$$

$$\underline{W_{\text{isobare}} = - 6,0 \cdot 10^2 \text{ J}}$$

- Transfert thermique algébriquement reçu : D'après le *1<sup>er</sup> principe* appliqué à ce **système fermé** :  $\Delta E_m + \Delta \mathbf{U} = \mathbf{W} + \mathbf{Q}$

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

Donc  $\boxed{Q = \Delta U - W}$

$$Q = 2,1 \cdot 10^3 - (- 6,0 \cdot 10^2)$$

$$\underline{Q = 2,7 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

- Travail algébriquement reçu : D'après l'application 1.c)

$$W_{\text{isobare}} = - P_0 \times (V_B - V_A)$$

$$W_{\text{isobare}} = - 2,0 \cdot 10^5 \times (6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3})$$

$$\underline{W_{\text{isobare}} = - 6,0 \cdot 10^2 \text{ J}}$$

- Transfert thermique algébriquement reçu : D'après le *1<sup>er</sup> principe* appliqué à ce **système fermé** :  $\Delta E_m + \Delta U = W + Q$

= 0 car système macroskopiquement au repos

Donc  $Q = \Delta U - W$   $Q = 2,1 \cdot 10^3 - (- 6,0 \cdot 10^2)$

$$\underline{Q = 2,7 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

### 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 **fondation d'état H** définie par la relation :

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

Enthalpie  
(en J)

Energie  
interne (en J)

Volume (en m<sup>3</sup>)  
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 :

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

Enthalpie  
(en J)

Energie  
interne (en J)

Volume (en m<sup>3</sup>)

Pression (en Pa)

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 :

## FONCTION D'ETAT

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

La variation  $\Delta H = H(\text{EF}) - H(\text{EI})$  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  $m$  :

- L'enthalpie MOLAIRE :

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

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

GRANDEUR INTENSIVE

- L'enthalpie MASSIQUE :

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

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

GRANDEUR INTENSIVE

- L'enthalpie MOLAIRE :

$J \cdot mol^{-1}$

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

$J$   
 $mol$

GRANDEUR **INTENSIVE**

- L'enthalpie MASSIQUE :

$J \cdot kg^{-1}$

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

$J$   
 $kg$

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<sup>ème</sup> LOI DE JOULE.

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

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

► 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<sup>ème</sup> 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 :  $dH = \text{variation de l'enthalpie du système}$

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

$dT = \text{variation de la température du système}$

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

**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

$J \cdot K^{-1}$        $dT$  = 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  $T$ )

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

• La capacité thermique MOLAIRE à pression

constante :

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

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

**GRANDEUR INTENSIVE**

• La capacité thermique MASSIQUE à pression

constante :

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

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

**GRANDEUR INTENSIVE**

• La capacité thermique MOLAIRE à pression

constante :

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

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

GRANDEUR  
mol INTENSIVE

• La capacité thermique MASSIQUE à pression

constante :

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

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

GRANDEUR  
kg 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 : 
$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V}$$

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

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

Enfin,  $C_P = \gamma \times C_V$

$$\Leftrightarrow C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

**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 :  $\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V}$

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

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Enfin,  $C_P = \gamma \times C_V$

$$C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$



Pour une **phase condensée indilatante 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 $\Delta H$

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

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

Que vaut la **variation d'ENTHALPIE**  $\Delta H$  d'un système dont la température évolue de  $T_i$  à  $T_f$  (variation  $\Delta T$ ) ?

## b/ Application : Calcul d'une variation d'enthalpie $\Delta H$

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

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

Que vaut la variation d'ENTHALPIE  $\Delta H$  d'un système dont la température évolue de  $T_i$  à  $T_f$  (variation  $\Delta T$ ) ?

### Variation d'**ENERGIE INTERNE**

### Variation d'**ENTHALPIE**

Variation élémentaire  **$dT$**  de la température (transformation *élémentaire*)

$$dU = C_v \times dT$$

$$dH = C_p \times dT$$

Variation  **$\Delta T$**  de la température (transformation *non élémentaire*)

- Si  $C_v$  est constant :

$$\Delta U = C_v \times \Delta T$$

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

- Si  $C_v$  n'est pas constant :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_v(T) \cdot dT$$

- Si  $C_p$  est constant :

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

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

- 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 $\Delta H$

### Variation d'**ENERGIE INTERNE**

### Variation d'**ENTHALPIE**

Variation  $\Delta T$  de la température (transformation *non élémentaire*)

- 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 :

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

► Cas particulier quand il y a CHANGEMENT D'ETAT ! Relations non applicables

► 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.

→ **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.

► 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<sup>-1</sup>**

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

**J**      **mol**      **J.mol<sup>-1</sup>**

## ❖ Application 5 :

# capacité thermique massique à pression constante de l'eau :  $c_p = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

# enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C :  $\Delta h_{\text{FUSION (eau)}} = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$

a) Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_a$  d'une masse  $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$  d'eau dont la température varie de  $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à  $T_2 = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 1 bar.

Le système (l'eau) ne subit pas de changement d'état et  $c_p = \text{constante}$  :

$$\Delta H_a = C_p \times (T_2 - T_1) \quad \leftrightarrow$$

$$\Delta H_a = m_{\text{eau}} \times c_p \times (T_2 - T_1)$$

→ 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 :

**J**      **kg**      **J.kg<sup>-1</sup>**

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

**J**      **mol**      **J.mol<sup>-1</sup>**

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

### ☞ Application 5 :

# capacité thermique massique à pression constante de l'eau :  $c_p = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

# enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C :  $\Delta h_{\text{FUSION (eau)}} = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$

a) Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_a$  d'une masse  $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$  d'eau dont la température varie de  $T_1 = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $T_2 = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une pression de 1 bar.

Le système (l'eau) ne subit pas de changement d'état et  $c_p = \text{constante}$  :

$$\Delta H_a = C_p \times (T_2 - T_1) \quad \leftrightarrow \quad \Delta H_a = m_{\text{eau}} \times c_p \times (T_2 - T_1)$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow \Delta H_a = 0,200 \times 4,18 \cdot 10^3 \times (10 - 25) \quad \underline{\Delta H_a = -1,3 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

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

Le système (l'eau) subit un changement d'état :

$$\Delta H_b = \frac{m_{\text{eau}}}{2} \times \Delta h_{\text{FUSION (eau)}}$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow \Delta H_b = \frac{0,500}{2} \times 335 \cdot 10^3$$

$$\underline{\Delta H_b = 8,38 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

## Application 5

a) Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_a$  d'une masse  $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$  d'eau dont la température varie de  $T_1 = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $T_2 = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une pression de 1 bar.

Le système (l'eau) ne subit pas de changement d'état et  $c_p = \text{constante}$  :

$$\Delta H_a = C_p \times (T_2 - T_1) \quad \leftrightarrow \quad \boxed{\Delta H_a = m_{\text{eau}} \times c_p \times (T_2 - T_1)}$$

AN  $\rightarrow \Delta H_a = 0,200 \times 4,18 \cdot 10^3 \times (10 - 25)$   $\Delta H_a = -1,3 \cdot 10^4 \text{ J}$

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

Le système (l'eau) subit un changement d'état :  $\Delta H_b = \frac{m_{\text{eau}}}{2} \times \Delta h_{\text{FUSION (eau)}}$

AN  $\rightarrow \Delta H_b = \frac{0,500}{2} \times 335 \cdot 10^3$   $\Delta H_b = 8,38 \cdot 10^4 \text{ J}$

### 3) Enthalpie et 1<sup>er</sup> principe pour une transformation MONOBARE

$P_{\text{ext}}$  constante

Equilibre mécanique avec l'extérieur dans EI et EF

Etat initial

$$\begin{aligned} T_I \\ P_I &= P_{\text{ext}} \\ V_I \end{aligned}$$



Etat final

$$\begin{aligned} T_F \\ P_F &= P_{\text{ext}} \\ V_F \end{aligned}$$

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.

Le système (l'eau) subit un changement d'état :

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow \Delta H_b = \frac{0,500}{2} \times 335.10^3 \quad \underline{\Delta H_b = 8,38.10^4 \text{ J}}$$

$$\Delta H_b = \frac{m_{\text{eau}}}{2} \times \Delta h_{\text{FUSION}}(\text{eau})$$

### 3) Enthalpie et 1<sup>er</sup> principe pour une transformation MONOBARE

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

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

### 3) Enthalpie et 1<sup>er</sup> principe pour une transformation MONOBARE

$P_{ext}$  constante

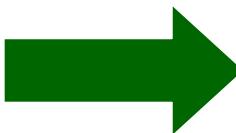
Equilibre mécanique avec l'extérieur dans EI et EF

Etat initial

$T_I$

$P_I = P_{ext}$

$V_I$



Etat final

$T_F$

$P_F = P_{ext}$

$V_F$

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

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

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

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

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

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

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

### 3) Enthalpie et 1<sup>er</sup> principe pour une transformation MONOBARE

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

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

- 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  $Q$  :

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

- Expression du 1<sup>er</sup> principe en fonction de  $\Delta E_m$ ,  $\Delta H$ ,  $W'$  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.*

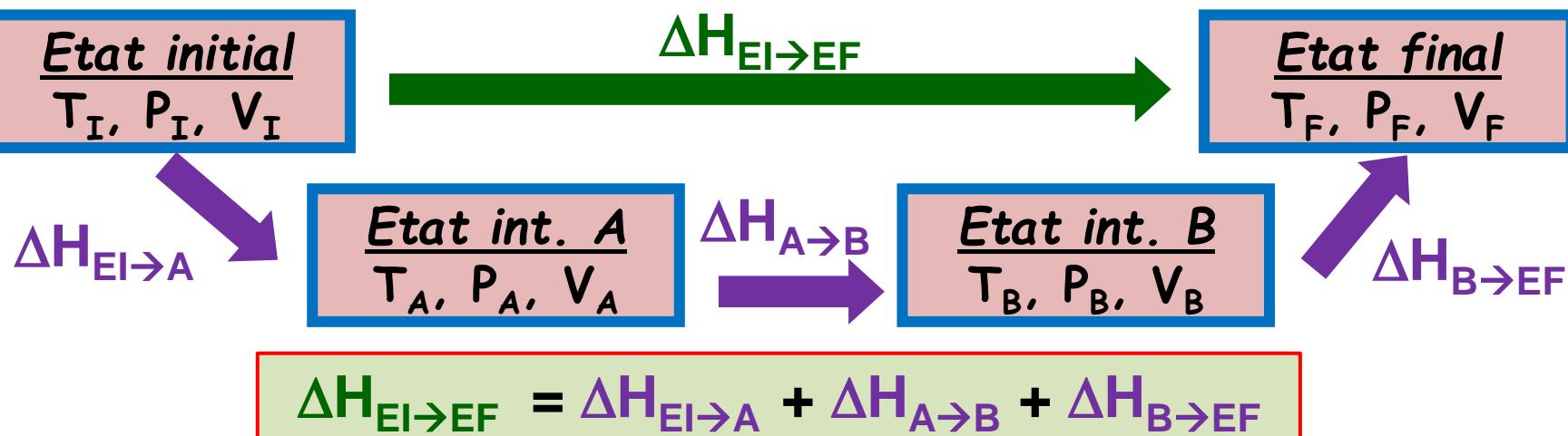
• **Conclusion** : Au cours d'une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial ( $P_{\text{ext}} = P_I$ ) et à l'état final ( $P_{\text{ext}} = P_F$ ) durant laquelle le système fermé reçoit le transfert thermique  $Q$  et le travail des forces extérieures  $W'$  autres que les forces 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 :

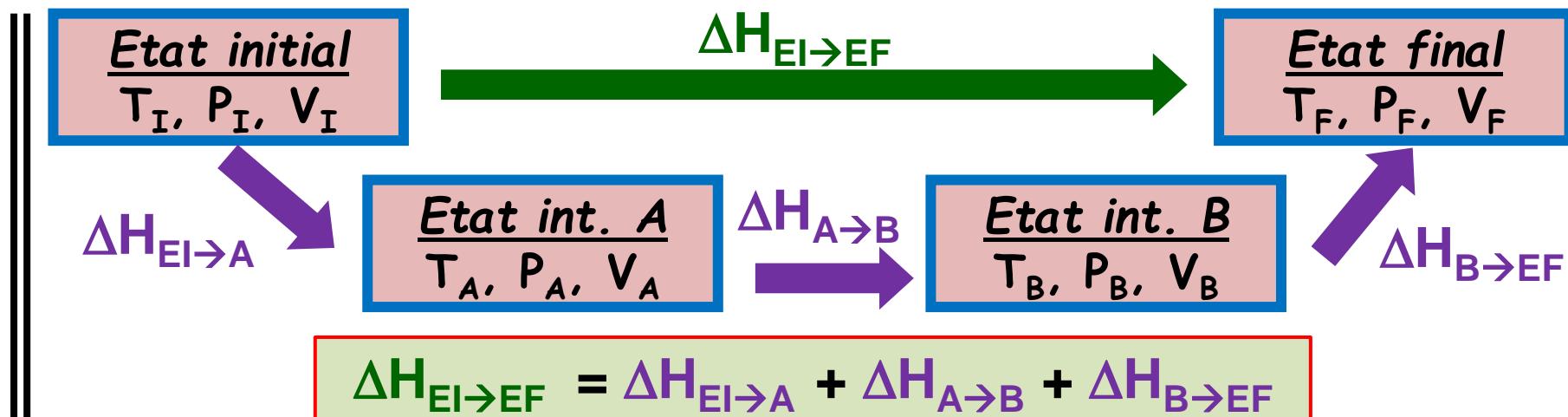
$$\Delta H = Q$$

#### → **POINT METHODE : Bilan d'énergie dans une transformation complexe**



- Si changement de température sans changement d'état :  $\Delta H = C_p \times \Delta T$
- Si changements d'état isobare et isotherme :  $\Delta H = m \times \Delta h_{\text{changement d'état}}$   
ou  $\Delta H = n \times \Delta H_{m \text{ changement d'état}}$

## ► POINT MÉTHODE : Bilan d'énergie dans une transformation complexe



- Si changement de température sans changement d'état :  $\Delta H = C_p \times \Delta T$
- Si changements d'état isobare et isotherme :  $\Delta H = m \times \Delta h_{\text{changement d'état}}$   
ou  $\Delta H = n \times \Delta H_{m \text{ changement d'état}}$

☞ Application 6 : On introduit 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.

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

# Capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide :  $c_{PL} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

# Capacité thermique massique à pression constante de l'eau solide :  $c_{PS} = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

a) Exprimer la variation d'enthalpie du système {eau liquide + glace pilée} en fonction des données.

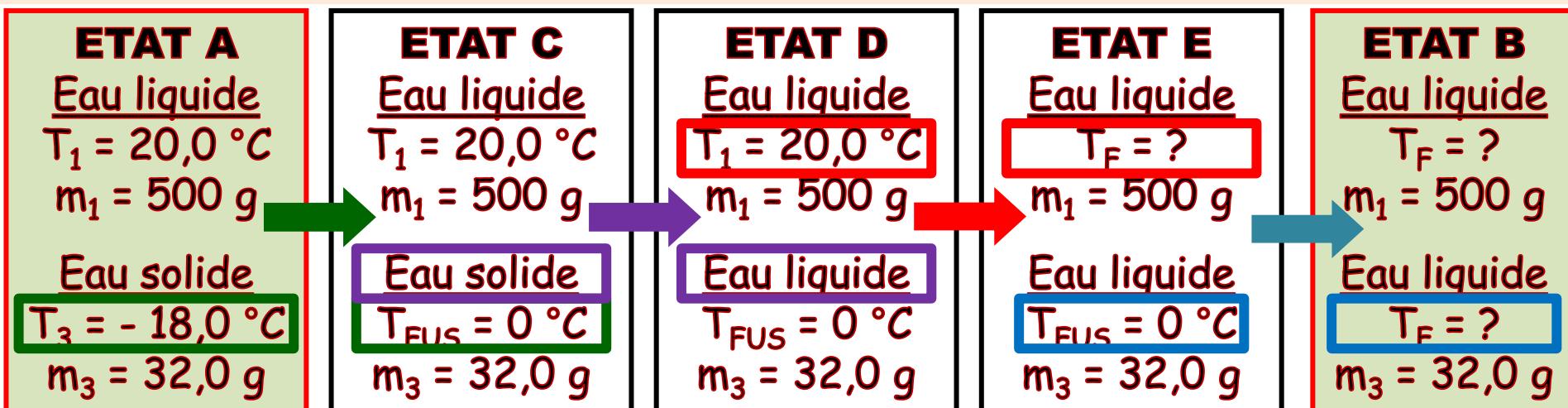
☞ **Application 6** : On introduit une masse  $m_1 = 500 \text{ g}$  d'eau liquide à  $T_1 = 20,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un thermos avec une masse  $m_3 = 32,0 \text{ g}$  de glace pilée à  $T_3 = -18,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide.

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

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

a) Exprimer la variation d'enthalpie du système {eau liquide + glace pilée} en fonction des données.



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 :

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

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = C_{\text{PS}} \times (T_{\text{FUS}} - T_3) + m_3 \times \Delta_{\text{fusion}} h + C_{\text{PL}} \times (T_F - T_1) + C_{\text{PL}} \times (T_F - T_{\text{FUS}})$$

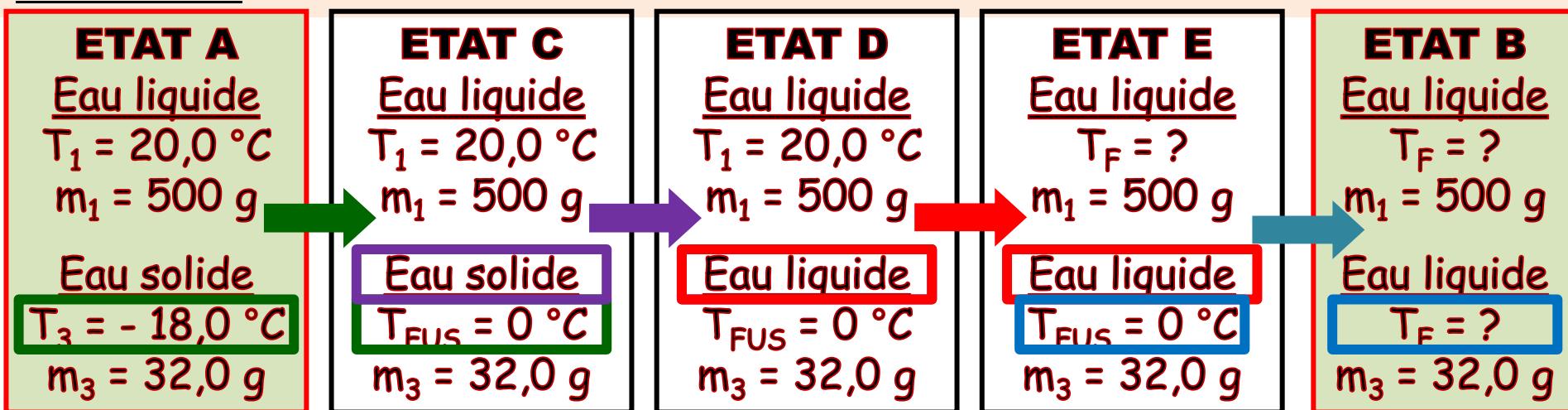
## Application 6 :

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

a) Exprimer la variation d'enthalpie du système {eau liquide + glace pilée} en fonction des données.



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 :

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

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = C_{\text{PS}} \times (T_{\text{FUS}} - T_3) + m_3 \times \Delta_{\text{fusion}} h + C_{\text{PL}} \times (T_F - T_1) + C_{\text{PL}} \times (T_F - T_{\text{FUS}})$$

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = m_3 \times c_{\text{PS}} \times (T_{\text{FUS}} - T_3) + m_3 \times \Delta_{\text{fusion}} h + m_1 \times c_{\text{PL}} \times (T_F - T_1) + m_3 \times c_{\text{PL}} \times (T_F - T_{\text{FUS}})$$

## Application 6 :

a) Exprimer la variation d'enthalpie du système {eau liquide + glace pilée} en fonction des données.

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 :

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

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = C_{PS} \times (T_{FUS} - T_3) + m_3 \times \Delta_{fusion} h + C_{PL} \times (T_F - T_1) + C_{PL} \times (T_F - T_{FUS})$$

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = m_3 \times C_{PS} \times (T_{FUS} - T_3) + m_3 \times \Delta_{fusion} h + m_1 \times C_{PL} \times (T_F - T_1) + m_3 \times C_{PL} \times (T_F - T_{FUS})$$

b) En utilisant le 1<sup>er</sup> principe, expliquer pourquoi cette variation d'enthalpie est nulle.

Le système {eau liquide + glace pilée} est **fermé** et 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 pas de travail autre que celui des forces pressantes

$= 0$  car transform° adiabatique (thermos)

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

## Application 6 :

b) En utilisant le 1<sup>er</sup> principe, expliquer pourquoi cette variation d'enthalpie est nulle.

Le système {eau liquide + glace pilée} est **fermé** et 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 pas de travail autre que celui des forces pressantes

= 0 car transform° adiabatique (thermos)

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

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

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

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

$$0,500 \times 4,18 \cdot 10^3 \times 293,15 + 0,032 \times 4,18 \cdot 10^3 \times 273,15$$

$$- 0,032 \times 2,09 \cdot 10^3 \times (273,15 - 255,15) - 0,032 \times 335 \cdot 10^3$$

$$\text{AN : } T_F = \frac{(0,500 + 0,032) \times 4,18 \cdot 10^3}{(0,500 + 0,032) \times 4,18 \cdot 10^3}$$

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