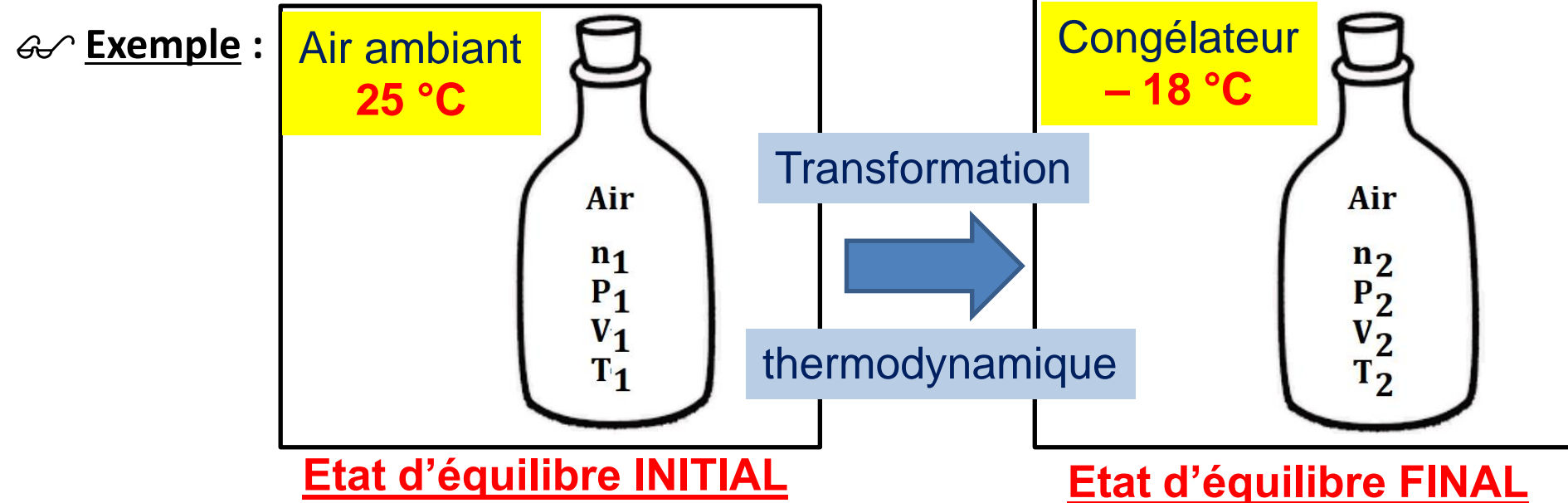


- Bilans d'énergie pour un système thermodynamique -

<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>
Transformations thermodynamiques - 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.
Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie. - 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.
Travail - Travail des forces de pression.	- Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable. - Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron ou de Watt
Transferts thermiques - Modes de transferts thermiques. - Transformation adiabatique.	- Caractériser qualitativement les trois modes de transfert thermique : conduction, convection et rayonnement.
Fonction d'état enthalpie - 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 incompressible et inextensible 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.).

I- Les transformations thermodynamiques

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



1) Les transformations thermodynamiques usuelles

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

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

1) Les transformations thermodynamiques usuelles

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

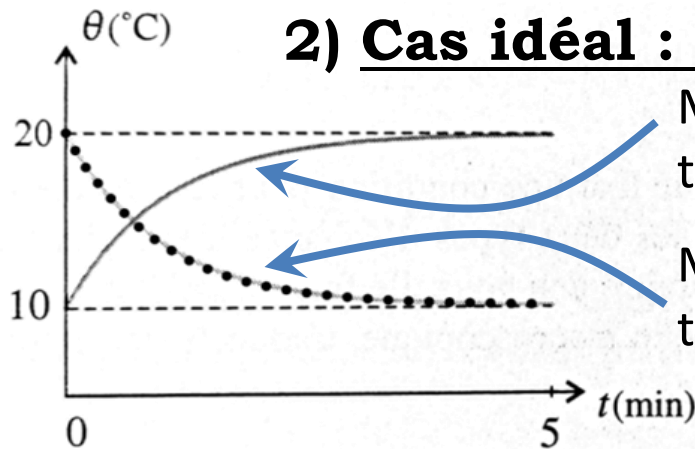


Pour qu'une transformation soit MONOTHERME, il faut que le système thermodynamique étudié soit au contact d'un **THERMOSTAT**, c'est-à-dire d'un système dont la température est constante quels que soient les échanges énergétiques qu'il effectue.

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

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

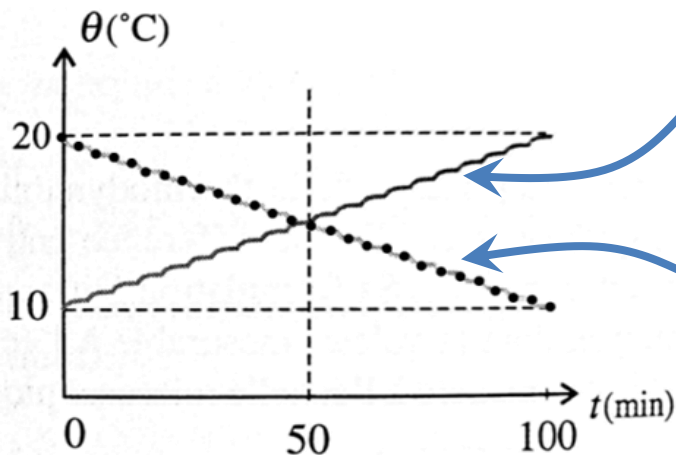
2) Cas idéal : les transformations REVERSIBLES



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

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

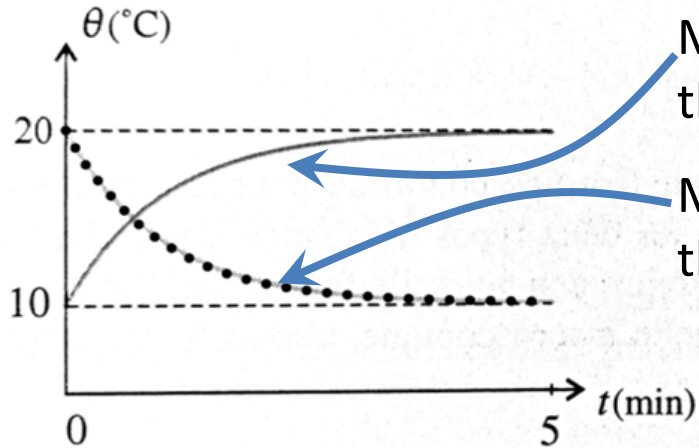
Transformations **NON REVERSIBLES**



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

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

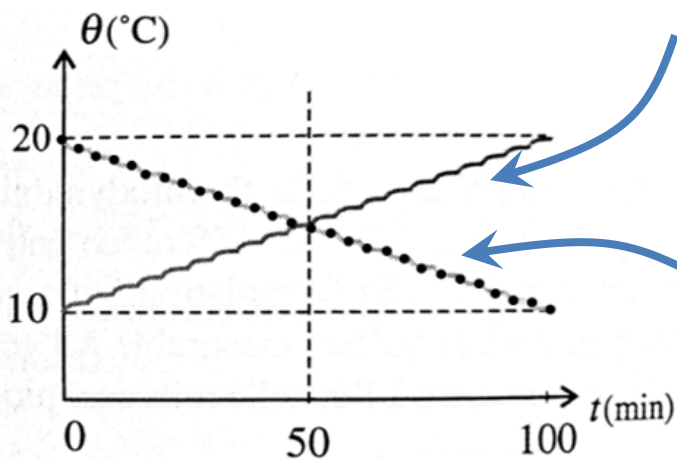
Transformations **REVERSIBLES**



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

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

Transformations **NON REVERSIBLES**



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

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

Transformations **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 :

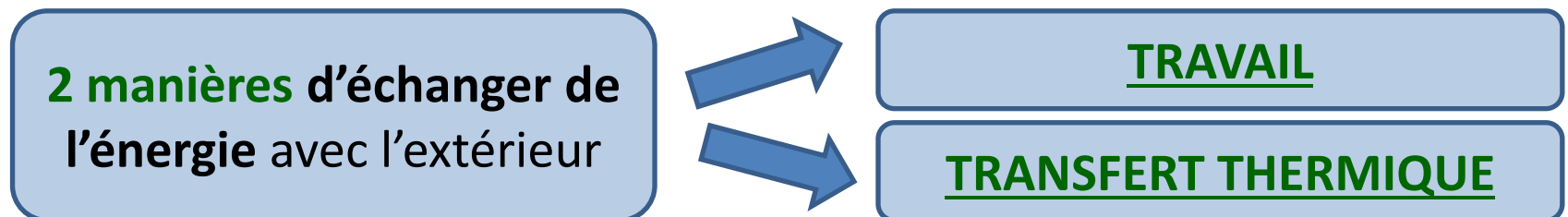
Une transformation réversible est nécessairement **infiniment lente** pour pouvoir passer par une **infinité d'états d'équilibres** très proches les uns des autres.

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 $T_{\text{système}}(t) = T_{\text{extérieure}}(t)$

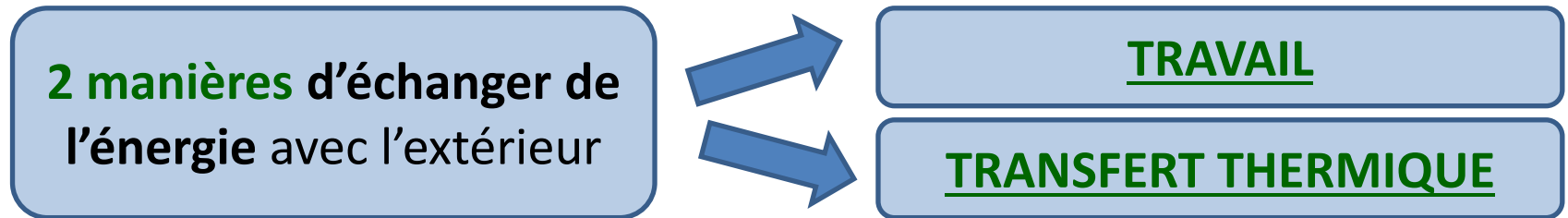
II- Echanges énergétiques au cours d'une transformation



☛ Propriétés des transformations REVERSIBLES :

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

II- Echanges énergétiques au cours d'une transformation



1) Echange d'énergie par TRAVAIL

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

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

Se note **W** ou **δW**

S'exprime en **J**

Grandeur **algébrique**

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

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

Se note **W** ou **δW**

S'exprime en **J**

Grandeur **algébrique**

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

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

a/ Travail ELEMENTAIRE δW d'une force de pression

- Système : Fluide piégé dans une enceinte
- Pression extérieure : P_{ext}
(Atmosphère, Expérimentateur, Masse)

Force de pression extérieure : \vec{F}

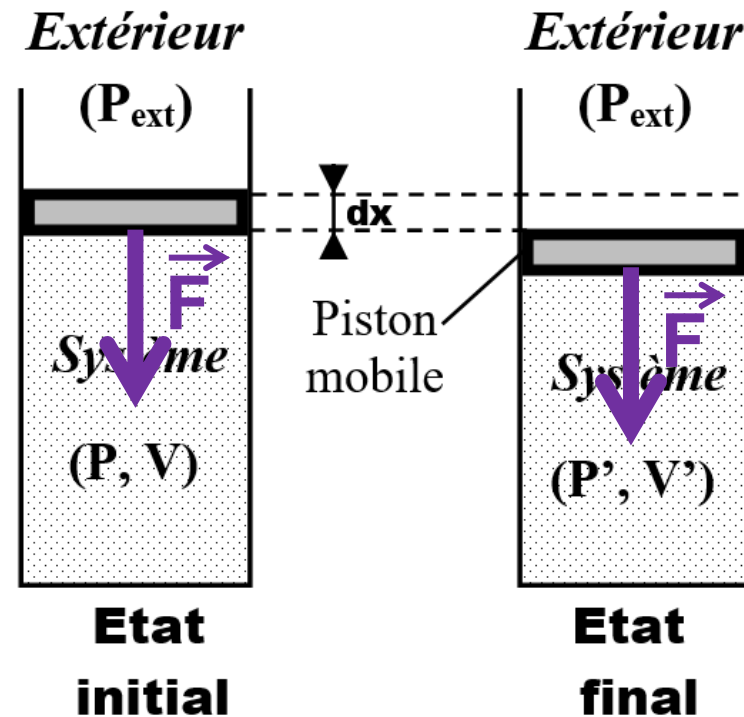
- Piston mobile : déplacement élémentaire **dx**

• Expression du travail élémentaire δW 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 :

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

Pa
 m^3



a/ Travail ELEMENTAIRE δW 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

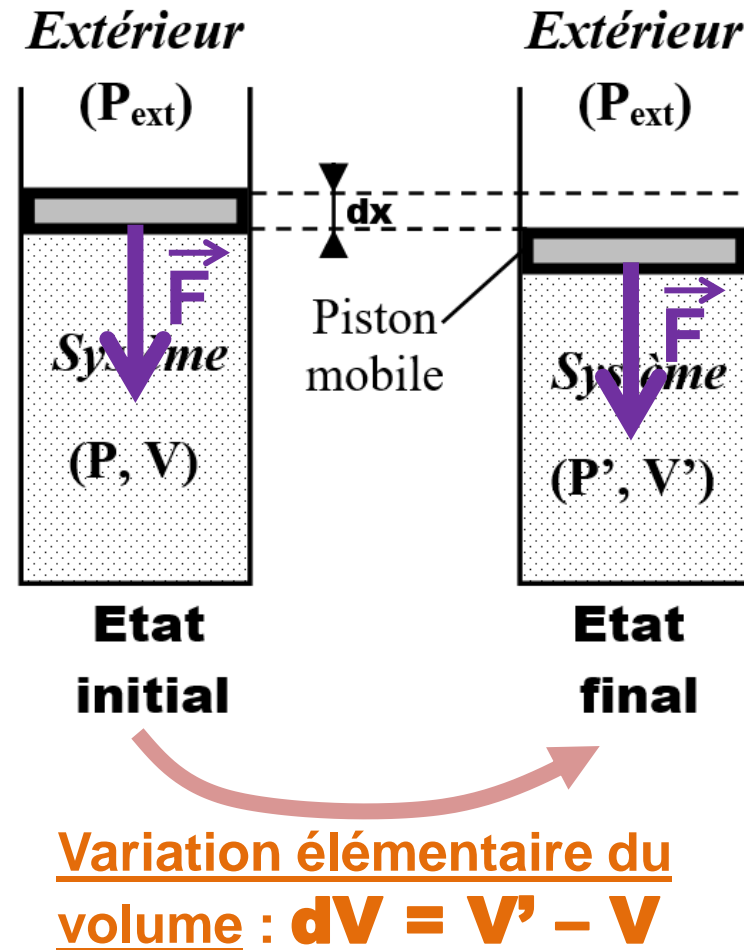
• Expression du travail élémentaire δW reçu par le système de la part de la force pressante :

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

$$J \quad \boxed{\delta W = - P_{\text{ext}} \times dV} \quad \begin{matrix} Pa \\ m^3 \end{matrix}$$

• 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** δW d'une force de pression

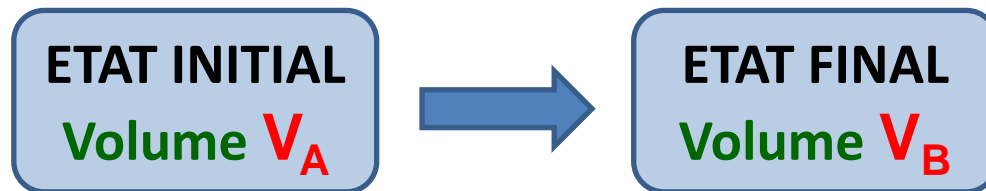
- Expression du travail élémentaire δW reçu par le système de la part de la force pressante :

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

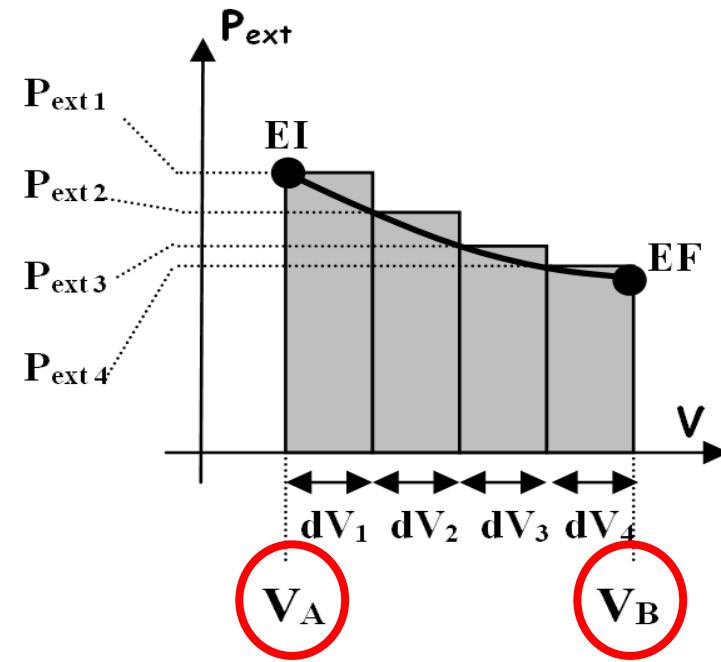
- Commentaires :

- 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.

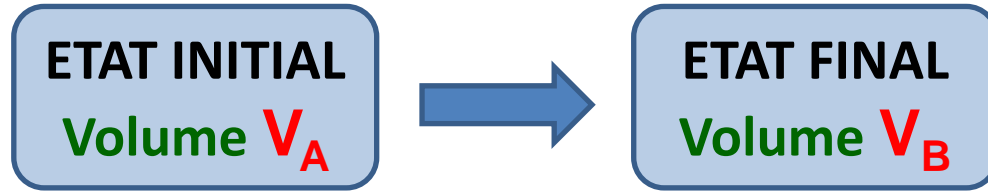
b/ Travail **TOTAL** W d'une force de pression dans une transformation



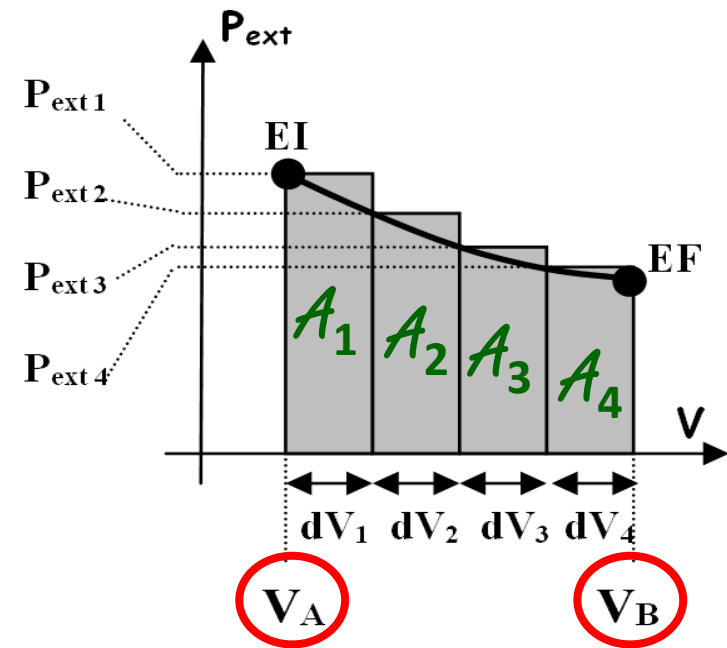
Décomposition en un grand nombre de transformations élémentaires où on considère P_{ext} constante



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



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



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

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

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

On a donc :

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

J (pointing to $W_{A \rightarrow B}$) m^3 (pointing to dV) Pa (pointing to P_{ext})

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

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

On a donc :

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

(Units: J for work, m³ for volume, Pa for pressure)

Pression
du
système

➔ Cas particulier des transformations REVERSIBLES :

Equilibre mécanique
avec l'extérieur à
chaque instant



P(système)
=
P_{ext}

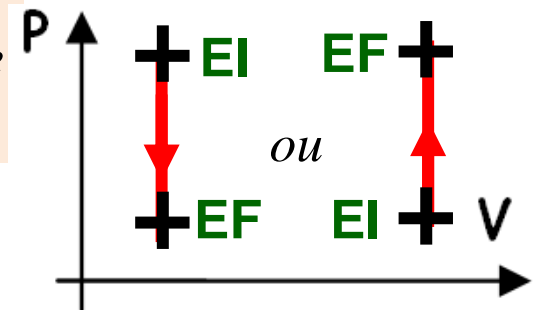
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV$$

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 $V = C^{\text{te}}$ 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 $V = C^{te}$ 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 $f(x)$

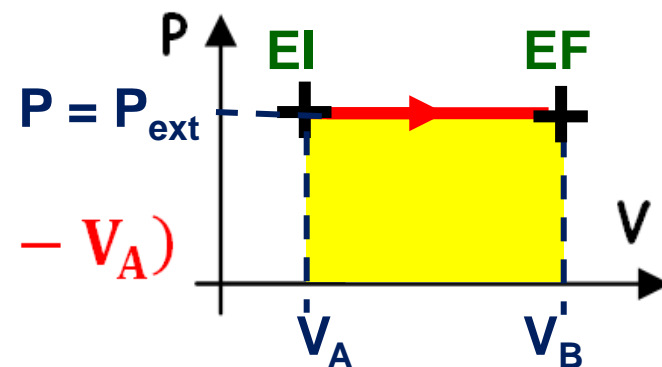
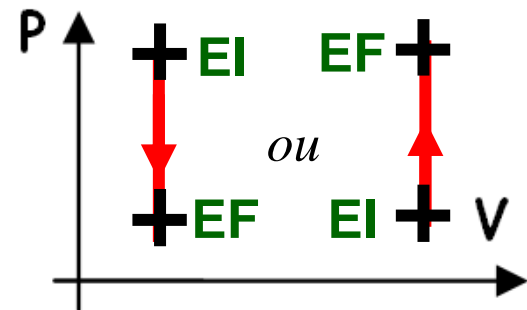
Autrement dit, $g'(x) = f(x)$

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

↑
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 $f(x)$

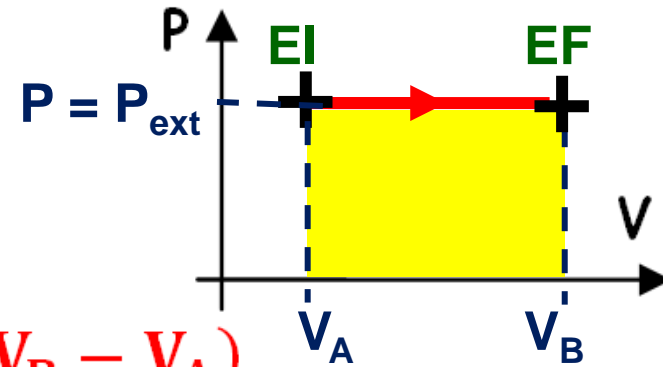
Autrement dit, $g'(x) = f(x)$

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

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

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

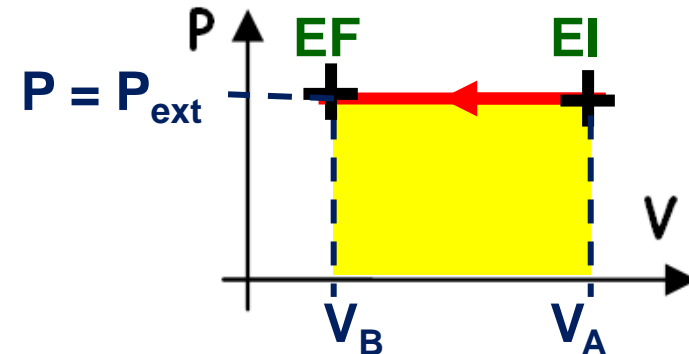
$W_{A \rightarrow B} < 0$: opposé de l'aire sous la courbe



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

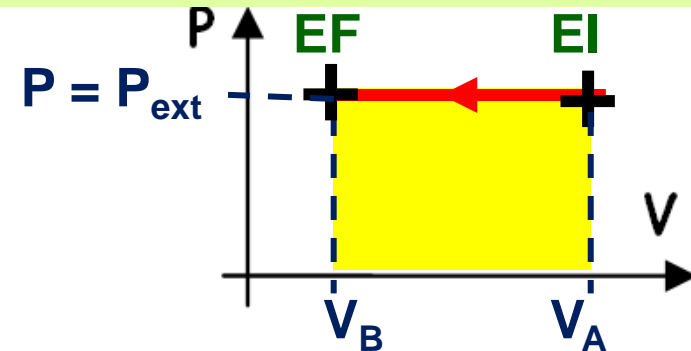
$g(x)$ est une **PRIMITIVE** de $f(x)$: il s'agit d'une fonction dont la dérivée est égale à $f(x)$

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

c) Compression ISOBARE réversible d'un gaz parfait

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

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



d) Détente ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

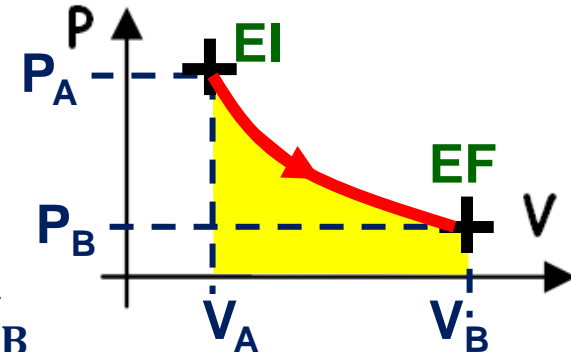
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

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 $nRT = \text{constante}$

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

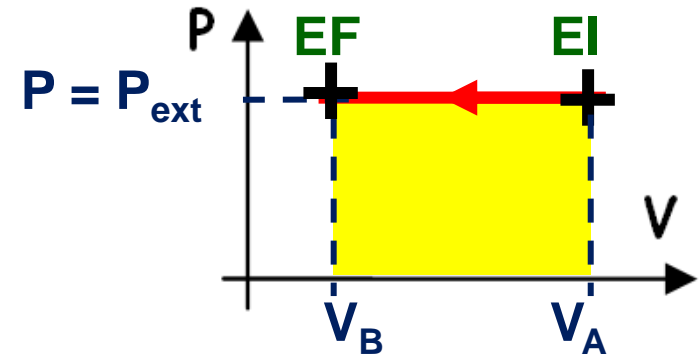


$W_{A \rightarrow B} < 0$: opposé de l'aire sous la courbe

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

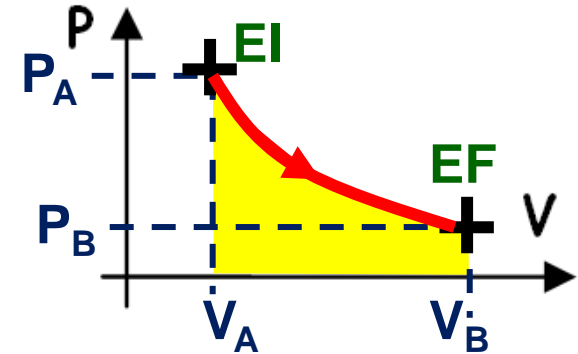
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

↑
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 = constante

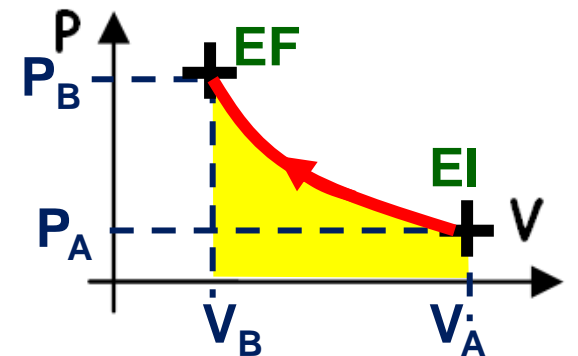
$W_{\text{isotherme}} = - nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$ $W_{A \rightarrow B} < 0$: opposé de l'aire sous la courbe



e) Compression ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

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

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

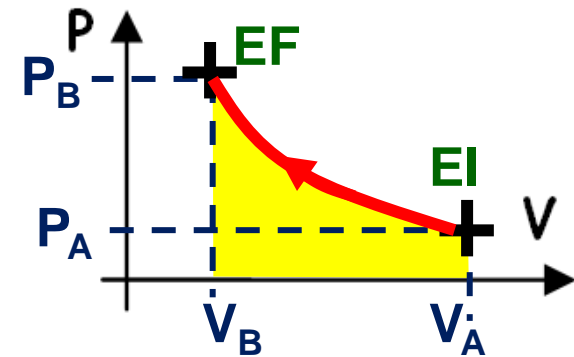


Pour les **systemes fermés**, l'allure d'un diagramme de Clapeyron (P,v) est la même que celle d'un diagramme de Watt (P,V).

e) Compression ISOTHERME réversible d'un gaz parfait

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

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



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

2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE

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

Se note **Q** ou **δQ**

S'exprime en **J**

Grandeur **algébrique**

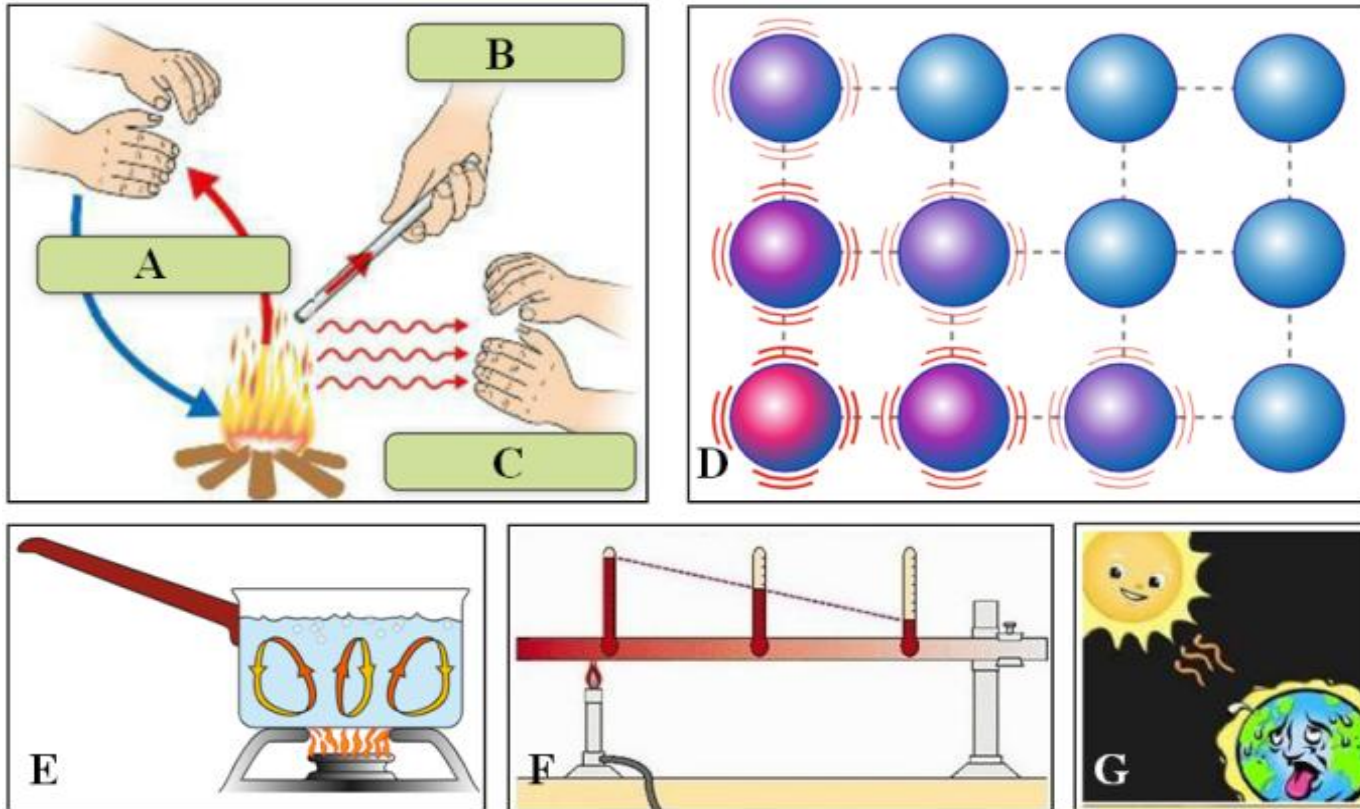
Q ou δQ > 0 : le système **RECOIT** de l'énergie du milieu extérieur.

Q ou δQ < 0 : le système **CEDE** de l'énergie au milieu extérieur.



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

2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE

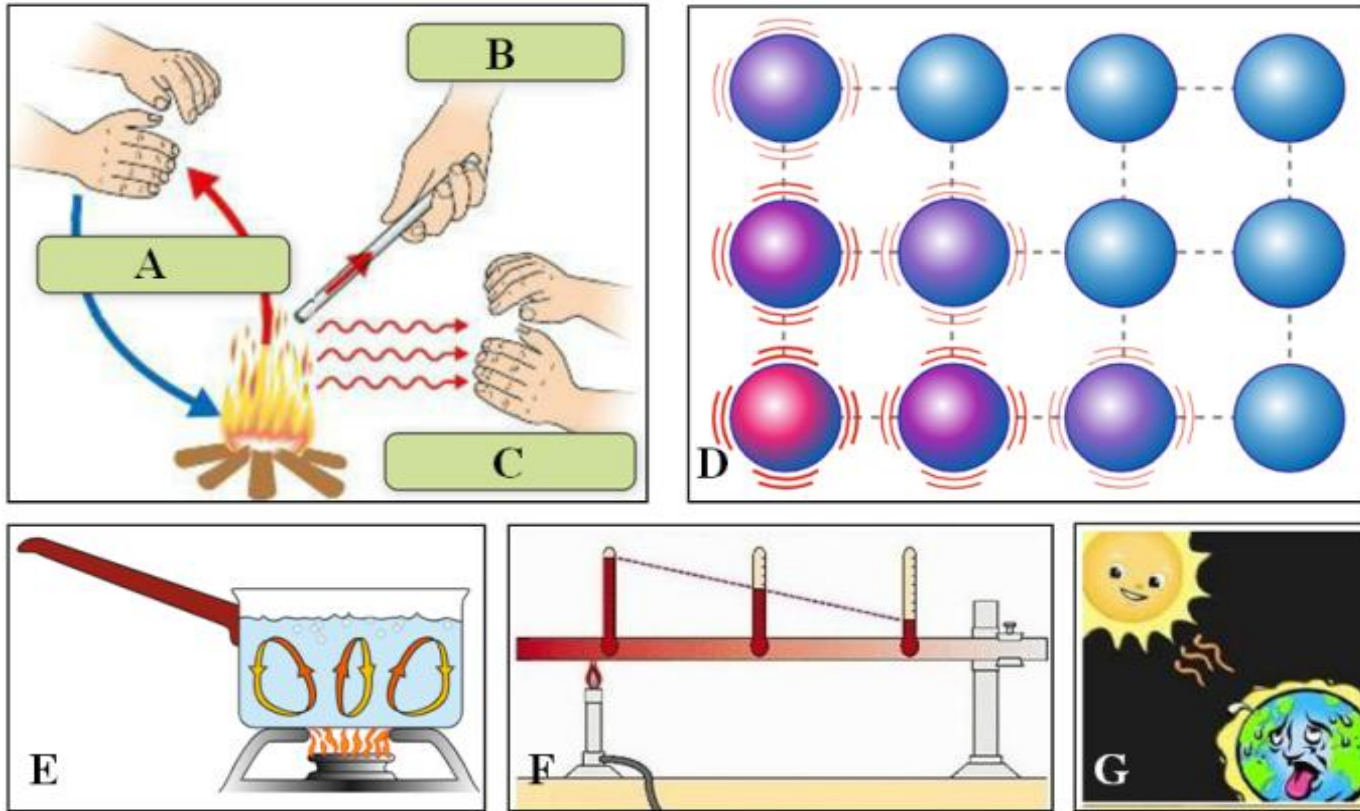


• La **CONDUCTION** thermique ☞ Exemples : **B**, **D** et **F**.

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

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

2) Echange d'énergie par TRANSFERT THERMIQUE



• La **CONDUCTION** thermique

☞ Exemples : **B**, **D** et **F**.

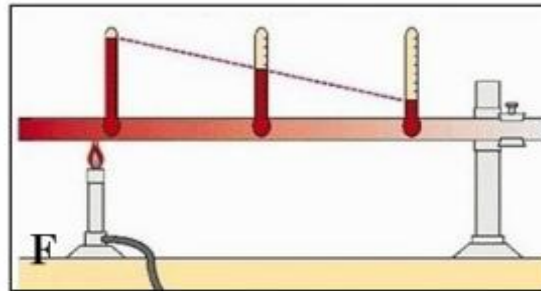
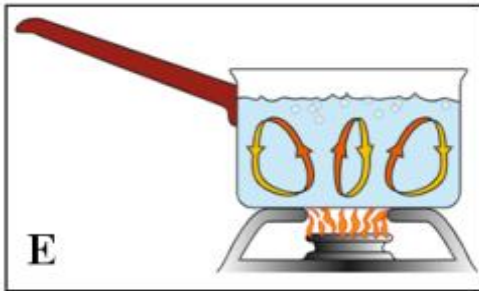
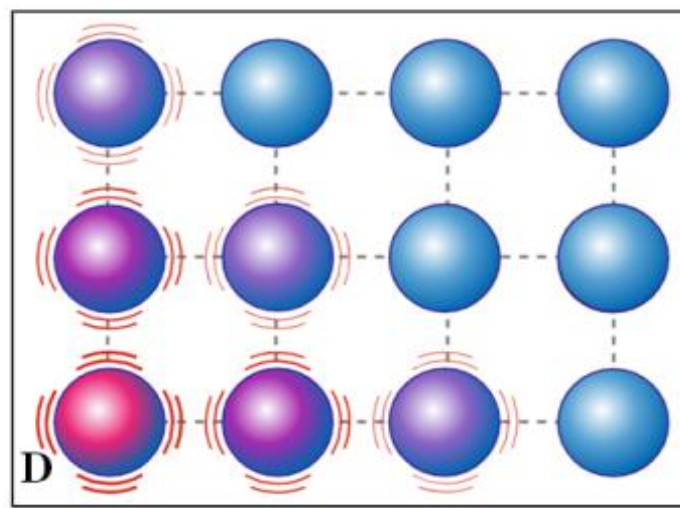
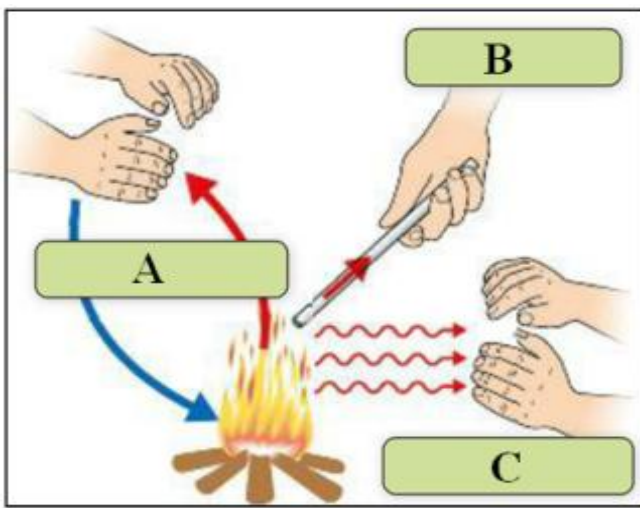
➡ Systèmes concernés : Tous les systèmes mais principalement les solides

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

- son **énergie mécanique MACROscopique E_m** = énergie cinétique $E_{C,macro}$ (liée au mouvement d'ensemble du système) + énergie potentielle $E_{P,macro}$ (liée à des interactions avec un système extérieur)
- son **énergie interne MICROscopique U** = énergie cinétique $E_{C,micro}$ (liée au mouvement de chaque particule du système) + énergie potentielle $E_{P,micro}$ (liée aux interactions entre particules du système)

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

b/ Premier principe de la thermodynamique

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

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

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

Ce qui s'écrit, pour une transformation élémentaire :

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

b/ Premier principe de la thermodynamique

☛ Enoncé général :

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

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

Ce qui s'écrit, pour une transformation élémentaire :

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



Attention aux notations !

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

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

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

☛ Enoncés pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

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

☛ Enoncés pour un système MACROSCOPIQUEMENT AU REPOS :

$$\Delta E_m = 0$$

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

✂ Application 2 : $n_0 = 0,10 \text{ mol}$ 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 :

$$\Delta E_m = 0$$

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

✂ 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^{er} principe** appliqué à ce **système fermé** : $\Delta E_m + \Delta U = W + Q$



= 0 car système **macroscopiquement au repos**

Donc

$$Q = \Delta U - W$$

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

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

- 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^{er} *principe* appliqué à ce *système fermé* : $\Delta E_m + \Delta U = W + Q$

$= 0$ car système **macroscopiquement 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 fonction d'état H définie par la relation :

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

Volume (en m^3)

Enthalpie
(en J)

Energie
interne (en J)

Pression (en Pa)

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

1) Présentation de l'enthalpie

a/ Définition

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

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

Diagram illustrating the components of the enthalpy equation $H = U + P \times V$:

- H**: Enthalpie (en J)
- U**: Energie interne (en J)
- P**: Pression (en Pa)
- V**: Volume (en m^3)

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

GRANDEUR EXTENSIVE

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

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

• <u>L'enthalpie MOLAIRES</u> :	$H_m = \frac{H}{n}$	J mol	GRANDEUR <u>INTENSIVE</u>
$J.mol^{-1}$			
• <u>L'enthalpie MASSIQUE</u> :	$h = \frac{H}{m}$	J kg	GRANDEUR <u>INTENSIVE</u>
$J.kg^{-1}$			

- L'enthalpie MOLAIRE :

J.mol^{-1}

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

J

mol

GRANDEUR INTENSIVE

- L'enthalpie MASSIQUE :

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

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

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

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

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

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

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

2) Grandeur dérivée : la capacité thermique à pression constante

a/ Définition et propriétés

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

☛ Formule : dH = variation de l'enthalpie du système
 $J.K^{-1}$ dT = variation de la température du système

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

GRANDEUR EXTENSIVE

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

2) Grandeur dérivée : la capacité thermique à pression constante

a/ Définition et propriétés

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

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

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

GRANDEUR EXTENSIVE

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

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

• La capacité thermique MOLAIRES à pression constante :

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

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

GRANDEUR INTENSIVE

• La capacité thermique MASSIQUE à pression constante :

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

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

GRANDEUR INTENSIVE

- La capacité thermique MOLAIRE à pression

constante :

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

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

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

**GRANDEUR
INTENSIVE**

- La capacité thermique MASSIQUE à pression

constante :

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

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

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

**GRANDEUR
INTENSIVE**

✎ Application 4 (GAZ PARFAIT) :

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

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

- Capacité thermique à PRESSION constante C_P :

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

- Capacité thermique à VOLUME constant C_V :

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

Donc $C_P = C_V + nR$

Relation de MAYER

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

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

🔗 Application 4 (GAZ PARFAIT) :

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

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

- Capacité thermique à PRESSION constante C_P :

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

- Capacité thermique à VOLUME constant C_V :

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

Donc $C_P = C_V + nR$

Relation de MAYER

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

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

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

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

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

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



Pour une **phase condensée indilatable et incompressible**, on montre que $C_P \approx C_V$, et donc aussi $C_{Pm} \approx C_{Vm}$ et $c_p \approx c_v$ (**Rappel** : $c_{v,\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$).

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

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

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

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

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

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

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

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 ΔT 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 :

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

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

Variation d'**ENERGIE INTERNE**

Variation d'**ENTHALPIE**

Variation ΔT 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⁻¹

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

J mol J.mol⁻¹

✂ 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 ΔH_a d'une masse $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$ d'eau dont la température varie de $T_1 = 25 \text{ °C}$ jusqu'à $T_2 = 10 \text{ °C}$ sous une pression de **1 bar**.

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

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

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

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

J kg J.kg^{-1}

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

J mol J.mol^{-1}

✂ 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 ΔH_a d'une masse $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$ d'eau 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**.

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

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

AN $\rightarrow \quad \Delta H_a = 0,200 \times 4,18.10^3 \times (10 - 25) \quad \quad \quad \underline{\Delta H_a = -1,3.10^4 \text{ J}}$

b) Calculer la variation d'enthalpie ΔH_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 :

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

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

Application 5

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

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

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

AN $\rightarrow \quad \Delta H_a = 0,200 \times 4,18.10^3 \times (10 - 25) \quad \underline{\Delta H_a = -1,3.10^4 \text{ J}}$

b) Calculer la variation d'enthalpie ΔH_b d'une masse $m_{\text{eau}} = 500 \text{ g}$ de glace initialement à $T_0 = 0 \text{ °C}$ 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 $\rightarrow \quad \Delta H_b = \frac{0,500}{2} \times 335.10^3 \quad \underline{\Delta H_b = 8,38.10^4 \text{ J}}$

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

P_{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

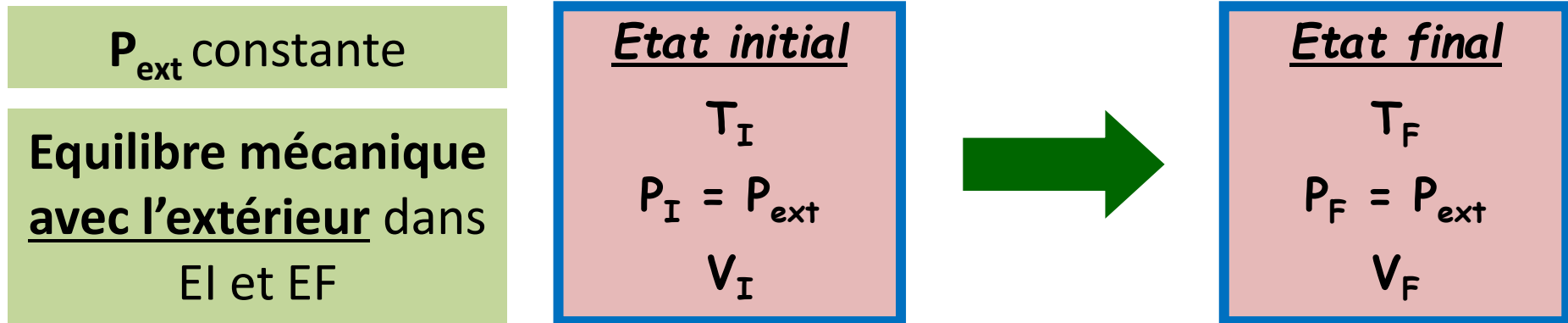
$$\begin{aligned} T_F \\ P_F = P_{\text{ext}} \\ V_F \end{aligned}$$

b) Calculer la variation d'enthalpie ΔH_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 : $\Delta H_b = \frac{m_{\text{eau}}}{2} \times \Delta h_{\text{FUSION (eau)}}$

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

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



Notations utilisées :

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

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

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

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

P_{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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Si seules les forces de pression agissent, alors :

$$\Delta H = Q$$



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

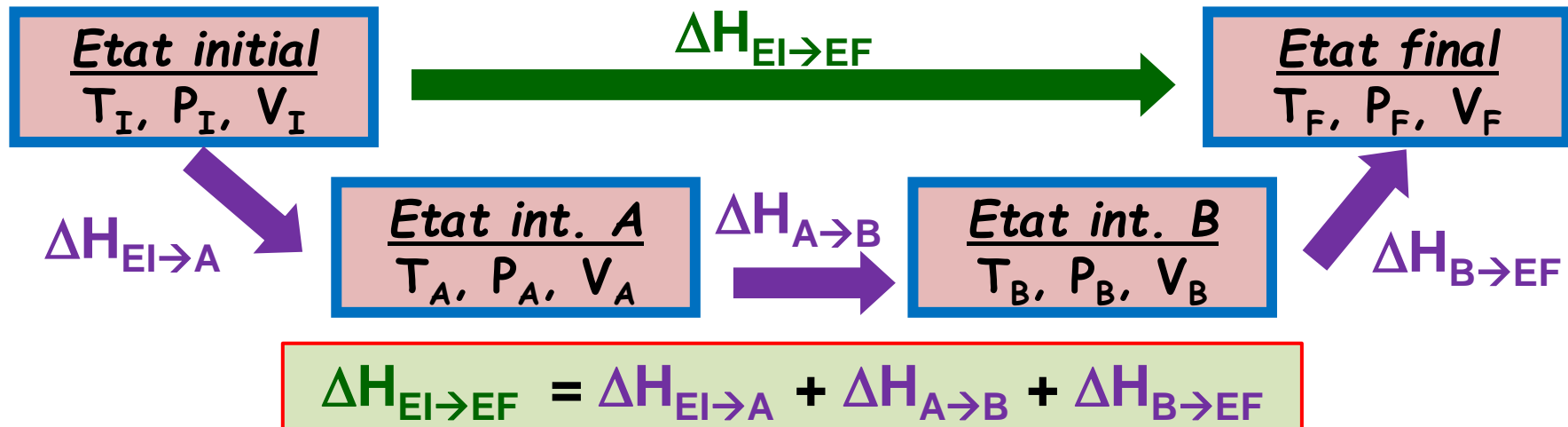
- **Conclusion** : Au cours d'une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial ($P_{\text{ext}} = P_I$) et à l'état final ($P_{\text{ext}} = P_F$) durant laquelle le système fermé reçoit le transfert thermique Q et le travail des forces extérieures W' autres que les forces de pression,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

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

Si seules les forces de pression agissent, alors :

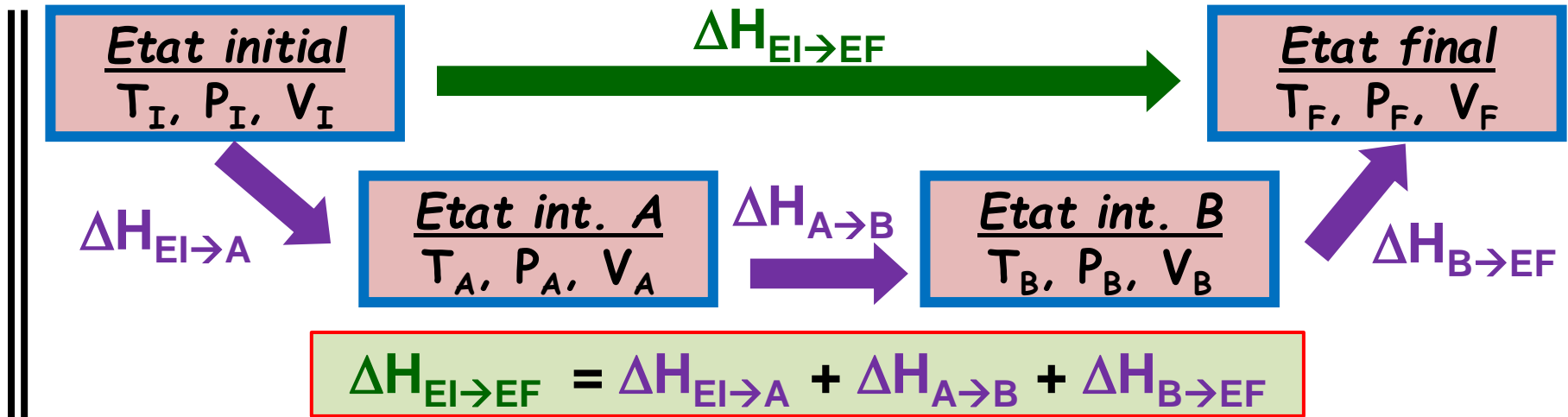
$$\Delta H = Q$$

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

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

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

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

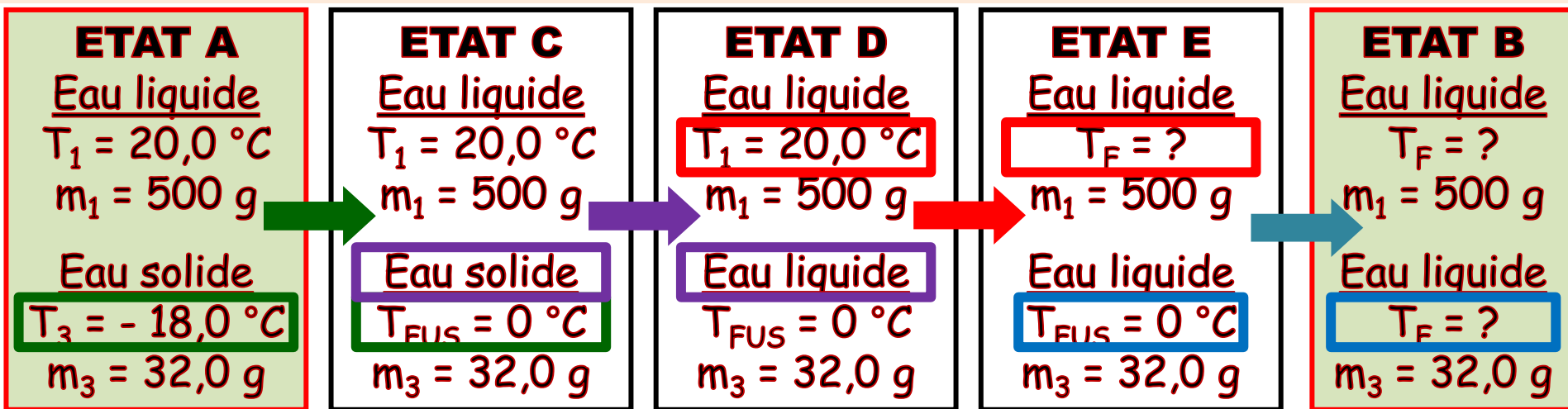
✍ **Application 6** : On introduit une masse $m_1 = 500 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0 \text{ °C}$ dans un thermos avec une masse $m_3 = 32,0 \text{ g}$ de glace pilée à $T_3 = -18,0 \text{ °C}$. Dans l'état final, le thermos contient uniquement de l'eau liquide.

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

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 :

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

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

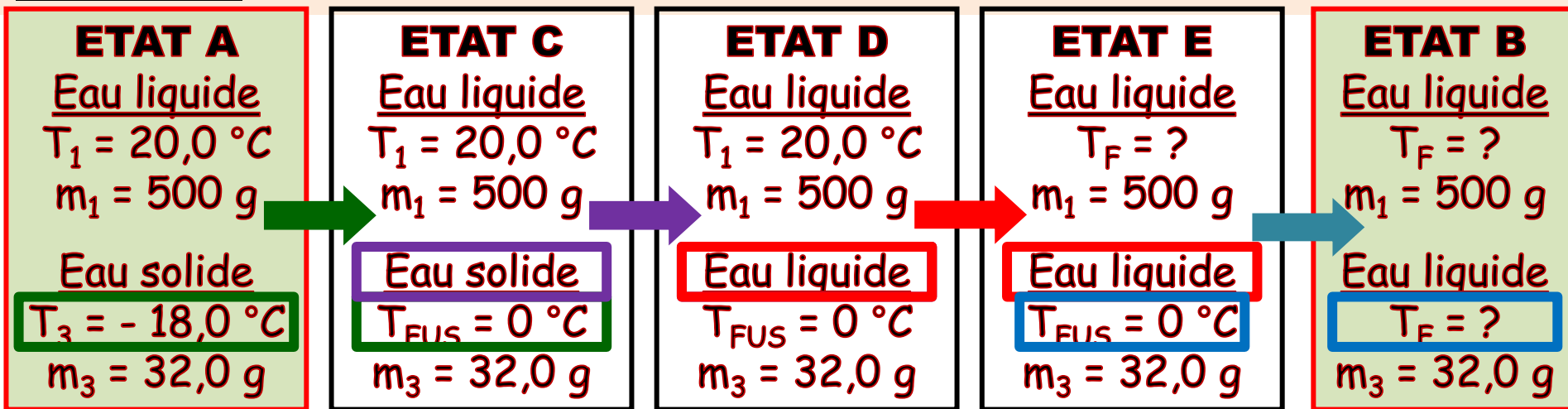
Application 6 :

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

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^{er} 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 transformat°
adiabatique (thermos)

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

Application 6 :

b) En utilisant le 1^{er} 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 transformat° adiabatique (thermos)

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

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

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

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

$$\underline{\text{AN}} : T_F = \frac{0,500 \times 4,18.10^3 \times 293,15 + 0,032 \times 4,18.10^3 \times 273,15 - 0,032 \times 2,09.10^3 \times (273,15 - 255,15) - 0,032 \times 335.10^3}{(0,500 + 0,032) \times 4,18.10^3}$$

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