



Thème III. L'énergie : conversions et transferts (Thermodynamique)

Chapitre n°18 Énergie échangée par un système. Premier principe. Bilans d'énergie.



Combien doit-on mettre de glaçons dans un verre de jus de fruit à température ambiante pour l'obtenir aussi frais qu'à la sortie du réfrigérateur ?
Quelle énergie électrique est nécessaire pour faire bouillir l'eau dans une bouilloire ?



Pré-requis

- Terminale : Thème L'énergie : conversions et transferts
 - Premier principe de la thermodynamique. Transfert thermique, travail.
 - Modes de transfert thermique.
- PCSI : Thème L'énergie : conversions et transferts. Chapitre n°17.

Objectifs du chapitre

- Définir deux types de transferts d'énergie ;
- Énoncer et appliquer le 1^{er} principe de la thermodynamique pour réaliser des bilans d'énergie au cours de diverses transformations ;
- Définir et utiliser l'enthalpie ;
- Réaliser des bilans d'énergie au cours d'une transition de phase en utilisant l'enthalpie.

Plan du cours

I Transformations thermodynamiques 2

- I.1 Définition 2
- I.2 Vocabulaires des transformations 3

II Échanges d'énergie 4

- II.1 Travail des forces de pression 4
 - II.1.a) Expression générale 4
 - II.1.b) Transformations quasi-statiques 5
 - II.1.c) Calculs usuels de W_p 5
 - II.1.d) Interprétation géométrique 6
- II.2 Travail électrique 6
- II.3 Transfert thermique 7
 - II.3.a) Définition 7
 - II.3.b) Trois modes 7
 - II.3.c) Transformations adiabatiques 7
 - II.3.d) Thermostats et transfos monoT 8

III Premier principe 8

- III.1 Énergie totale d'un système 8
- III.2 Énoncés du premier principe 9
 - III.2.a) Énoncé complet 9
 - III.2.b) Énoncé usuel 9
- III.3 Applications du premier principe 10

IV Enthalpie d'un système 11

- IV.1 Définitions 11
 - IV.1.a) Enthalpie 11
 - IV.1.b) Capacité thermique 11
- IV.2 Gaz parfait 12
- IV.3 Phase condensée 13
- IV.4 1^{er} principe avec H 14

V Transition de phase 15

- V.1 Différentes transitions de phase 15
- V.2 Enthalpie de transition de phase 15
- V.3 Bilans énergétiques 16

Ai-je bien appris mon cours ?

- 1 – 😊 – 😞 – Définir les transformations suivantes : isochore, monotherme, isotherme, monobare, isobare, adiabatique.
- 2 – 😊 – 😞 – Donner l'expression du travail des forces de pression pour une transformation quelconque.
- 3 – 😊 – 😞 – Donner l'expression du travail des forces de pression pour une transformation quasi-statique.
- 4 – 😊 – 😞 – Comment peut-on interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans le diagramme de Clapeyron ?
- 5 – 😊 – 😞 – Décrire les trois types de transfert thermique.
- 6 – 😊 – 😞 – Énoncer le premier principe dans le cas général ; dans le cas fréquent (système macroscopiquement au repos) ; pour une transformation monobare avec équilibre mécanique initial et final.
- 7 – 😊 – 😞 – Déterminer le travail des forces de pression et le transfert thermique reçu sur les transformations suivantes : isochore ; isobare ; et isotherme d'un gaz parfait.
- 8 – 😊 – 😞 – Donner la définition de l'enthalpie. Quelle est son unité ?
- 9 – 😊 – 😞 – Donner la définition de la capacité thermique à pression constante. Quelle est son unité ?
- 10 – 😊 – 😞 – Donner l'expression de l'enthalpie molaire d'un gaz parfait.
- 11 – 😊 – 😞 – Quelle propriété présente l'enthalpie molaire d'un gaz parfait ?
- 12 – 😊 – 😞 – Que peut-on dire de l'enthalpie d'une phase condensée par rapport à l'énergie interne ? De même, que peut-on dire des deux capacités thermiques ?
- 13 – 😊 – 😞 – Quelle propriété présente l'enthalpie molaire de phase condensée ?
- 14 – 😊 – 😞 – Définir l'enthalpie massique de transition de phase.

I Transformations thermodynamiques

Il faudra toujours COMMENCER par définir le SYSTÈME FERMÉ étudié.

I.1 Définition

📖 Définitions : Transformations thermodynamiques

Un système subit une **transformation** s'il passe d'un état d'équilibre (état initial, EI) à un autre état d'équilibre (état final, EF). La transformation est déclenchée par la modification d'une contrainte extérieure qui entraîne une rupture de l'équilibre initial.

Système $\{\Sigma\}$	état d'équilibre thermo initial (à $t = 0^-$) $T_I =$ $P_I =$ $V_I =$	$\xrightarrow[\text{contraintes extérieures}]{\text{nature de la transformation}}$	état d'équilibre thermo final $T_F =$ $P_F =$ $V_F =$
----------------------	--	--	---

On considère un système dont l'état d'équilibre initial (à $t = 0^-$) est connu, une contrainte est modifiée à $t = 0$, et le système subit une transformation.

Pour déterminer l'état d'équilibre final, on exploite les conditions d'équilibre vues au chapitre précédent :

- **condition d'équilibre mécanique** : $P = P_{\text{ext}}$ si le système possède des parois mobiles ;
- **condition d'équilibre thermique** : $T = T_{\text{ext}}$ si le système possède des parois diathermanes ;
- **condition d'équilibre d'un système diphasé** : $P = P_{\text{eq}}(T)$.
- On utilise de plus les équations d'état pour les chaque phase du système.

Définitions : Transformations brutales ou quasi-statiques

La transformation pourra être qualifiée de :

- **brutale** : les variables d'état intensives (T, P) ne sont pas définies au cours de la transformation car le système n'y est pas à l'équilibre. Elles sont définies uniquement à l'état d'équilibre initial et à l'état d'équilibre final. La durée de la transformation n'est pas très grande devant le temps d'homogénéisation du système.
- **infiniment lente** (quasi-statique) : les variations sont suffisamment lentes pour pouvoir considérer que le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant. C'est un cas idéal où **les variables d'état intensives sont définies et homogènes à chaque instant**. La durée de la transformation est très grande devant le temps d'homogénéisation du système.

I.2 Vocabulaires des transformations

Définitions

Soit un système Σ de volume V , pression P_Σ , température T_Σ en contact avec un milieu extérieur de pression P_{ext} et de température T_{ext} .

Conditions sur le milieu EXTÉRIEUR		Conditions sur le système Σ	
		ISOCHORE	$V = \text{cste}$
MONOBARE	$P_{\text{ext}} = \text{cste}$	ISOBARE	$P_\Sigma = \text{cste}$
		Elle est nécessairement lente car la pression du système y est définie à tout instant. Cela impose l'équilibre mécanique à tout instant, soit $P_\Sigma = P_{\text{ext}} = \text{cste}$ en présence de parois mobiles.	
MONOTHERME	$T_{\text{ext}} = \text{cste}$	ISOTHERME	$T_\Sigma = \text{cste}$
		Elle est nécessairement lente car la température du système y est définie à tout instant. Cela impose l'équilibre thermique à tout instant, soit $T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$ en présence de parois diathermanes.	

Attention – Erreur à ne pas commettre

! Ne pas confondre les transformations iso- et mono-.

II Échanges d'énergie : travail et transfert thermique

II.1 Travail des forces de pression

Rappel de mécanique : Le travail de la force \vec{F} qui s'exerce sur M au cours du déplacement de A à B s'écrit :

$$\mathcal{W}_{AB}^{\text{méca}}(\vec{F}) = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$

Ce travail est **algébriquement reçu par M** :

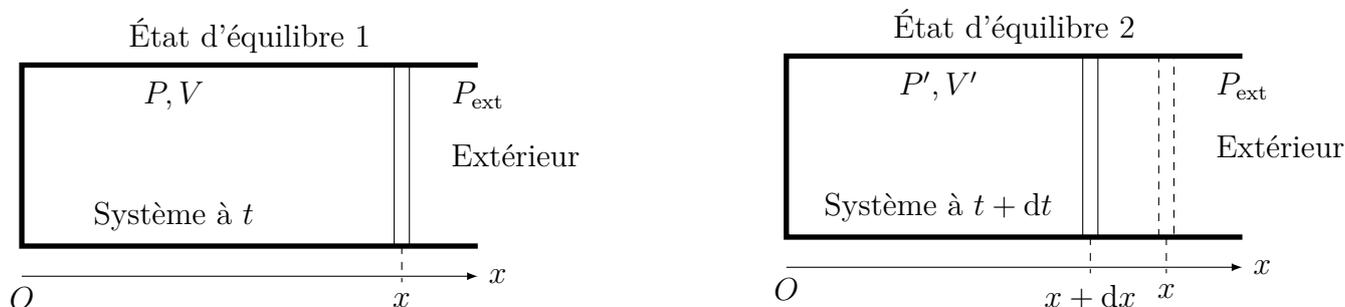
- si $\mathcal{W}_{AB}^{\text{méca}}(\vec{F}) > 0$, M reçoit réellement le travail de la part du milieu extérieur : \vec{F} est motrice ;
- si $\mathcal{W}_{AB}^{\text{méca}}(\vec{F}) < 0$, M fournit le travail au milieu extérieur : \vec{F} est résistante.

II.1.a) Expression générale

Capacité exigible : Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.

On considère un fluide contenu dans un cylindre indéformable fermé par un piston mobile de surface S .

On note $P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S}$ la pression imposée par le milieu extérieur sur le système {gaz + piston}.



🔧 Activité : Travail des forces de pression

- Q1. Exprimer la force de pression subie par le piston de surface S de la part du milieu extérieur.
- Q2. Exprimer le travail élémentaire de la force de pression en fonction de P_{ext} , S et dx .
- Q3. Exprimer la variation du volume du système, notée dV en fonction de S et dx .
- Q4. En déduire l'expression du travail élémentaire en fonction de P_{ext} et dV . Relier le signe du travail au sens d'évolution du volume.

♥ À retenir : Travail des forces de pression

Le **travail des forces de pression reçu algébriquement par le système** soumis à une pression extérieure P_{ext} l'amenant d'un état d'équilibre initial pour lequel le volume est V_I à un état d'équilibre final pour lequel le volume est V_F s'écrit :

$$\mathcal{W}_P = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} dV$$

⚠ Attention – Erreur à ne pas commettre

- Ne pas oublier le signe $-$!
- La pression qui intervient est la pression EXTÉRIEURE qui est a priori différente de la pression intérieure du système P .

II.1.b) Transformations quasi-statiques

♥ À retenir : Travail des forces de pression

Au cours d'une transformation **quasi-statique**, il y a équilibre thermodynamique (et donc mécanique) à chaque instant, alors la pression P_Σ du système Σ est définie à chaque instant et $P_\Sigma = P_{\text{ext}}$ au niveau des parois mobiles. Le **travail des forces de pression reçu algébriquement par le système** au cours d'une telle transformation s'écrit

$$W_P = \int_{V_i}^{V_f} -P_\Sigma dV$$

II.1.c) Calculs usuels de W_P

Capacité exigible : Calculer le travail sur des transformations isochore, monobare, isotherme.

💡 Méthode : Comment calculer un travail de force de pression ?

Pour les calculs des travaux des forces de pression, faire **TRÈS ATTENTION** à la nature de la transformation, et donc à la dépendance de P_{ext} ou de P avec le volume.

1. Écrire l'expression générale $W_P = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}} dV$
2. Si isochore : $dV = 0$, donc $W_P = 0$
3. Si monobare : P_{ext} constante, et donc $W_P = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$
4. Si quasi-statique : $\forall t, P(t) = P_{\text{ext}}(t)$, et $W_P = \int_{V_i}^{V_f} -P(V) dV$
5. Il faut maintenant déterminer la dépendance de P avec V :
 - Si isobare : P est constante, indépendante de V , donc $W_P = -P(V_f - V_i)$
 - Sinon, on ne sait pas calculer.
 - sauf isotherme d'un gaz parfait, car $P = \frac{nRT}{V}$, avec nRT constante puisque isotherme.

🔪 Activité : Calculs de travaux de forces de pression

- Q1. Calculer le travail des forces de pression au cours d'une transformation isochore, au cours de laquelle la pression passe de P_1 à P_2 .
- Q2. Calculer le travail des forces de pression au cours d'une transformation monobare au cours de laquelle le volume du système passe de V_1 à V_2 .
- Q3. Calculer le travail des forces de pression au cours d'une transformation isobare à la pression P_1 , au cours de laquelle le volume passe de V_1 à V_2 .
- Q4. Calculer le travail des forces de pression reçu par n moles d'un gaz parfait subissant une transformation quasi-statique isotherme à la température T_0 , son volume passant de V_1 à V_2 et la pression de P_1 à P_2 . Commenter le signe.

II.1.d) Interprétation géométrique dans le diagramme de Clapeyron

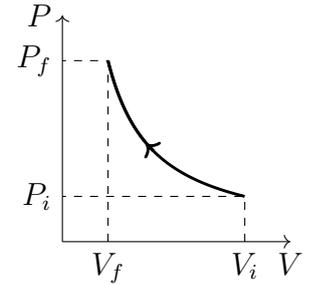
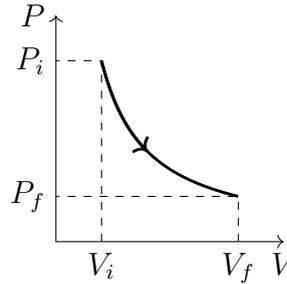
Capacité exigible : Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.

On représente souvent graphiquement l'évolution de P en fonction de V au cours d'une transformation dans un **diagramme de Clapeyron**.

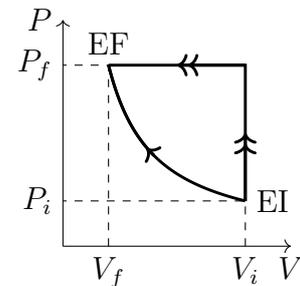
Travail des forces de pression et diagramme de Clapeyron

- Q1. Représenter une transformation isochore dans le diagramme de Clapeyron. Que vaut l'aire sous la courbe ?
 Q2. Représenter une transformation isobare dans le diagramme de Clapeyron.
 Q3. Représenter une transformation isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron.

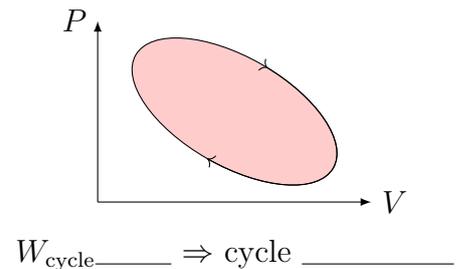
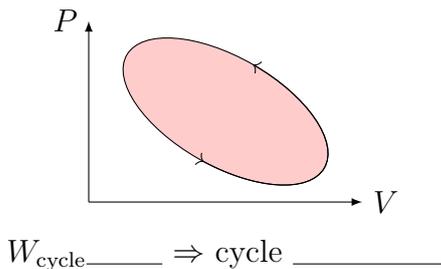
Q4. Pour les deux transformations ci-contre, quel est le signe du travail des forces de pression ? quel lien existe-t-il avec l'aire algébrique sous la courbe $\int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$?



Q5. Comparer l'aire sous la courbe sur les deux transformations ci-contre. Que peut-on dire du travail sur deux transformations différentes du même état initial au même état final ?



Q6. Pour une **transformation cyclique** (c'est-à-dire composée de plusieurs transformations permettant de revenir au même état initial), le **travail algébriquement reçu par le système de la part du milieu extérieur correspond à l'opposé de l'aire algébrique délimitée par le cycle**.



II.2 Travail électrique

À retenir : Travail électrique

Le **travail électrique algébriquement reçu par le système** traversé par le courant $i(t)$ dont la tension à ses bornes, en convention récepteur, est $u(t)$:

$$W_{\text{élec}} = \int_{t_A}^{t_B} \mathcal{P}(t) dt = \int_{t_A}^{t_B} u(t) \times i(t) dt$$

En régime permanent ($u(t) = U$ et $i(t) = I$ ne dépendent pas du temps), un conducteur ohmique reçoit algébriquement, au cours d'une transformation d'une durée Δt , le travail électrique :

$$W_{\text{élec}} = U \times I \times \Delta t = RI^2 \times \Delta t = \frac{U^2}{R} \times \Delta t$$

II.3 Transfert thermique

II.3.a) Définition



Définition : Transfert thermique

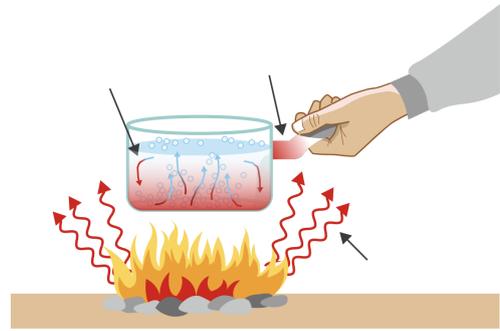
Un **transfert thermique**, noté Q est une quantité d'énergie thermique désordonnée (agitation microscopique) échangée entre deux systèmes. Il est compté reçu algébriquement par le système.

Il n'existe pas d'expression générale pour le transfert thermique.

II.3.b) Trois modes de transferts thermiques

Capacité exigible : Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.

Distinguer ci-contre les trois modes de transferts thermiques.



■ La **conduction thermique** (ou **diffusion thermique**) est un phénomène de transport d'énergie thermique sans transport de matière, de proche en proche, qui intervient dans un milieu dont la température n'est pas homogène.

Ce transport se produit spontanément et se retrouve dans tous les types de systèmes.

Il s'effectue dans le sens des températures décroissantes et tend à homogénéiser la température du système. C'est le mode de transfert thermique qui domine dans les solides.

■ La **convection** est un transfert thermique par déplacement macroscopique de matière, et concerne donc les fluides (liquide et gaz) et pas les solides.

La convection peut être naturelle : au contact d'un simple radiateur, l'air chaud se dilate et devient moins dense que l'air froid, il monte et assure ainsi un brassage naturel. Il peut être forcé, par exemple, avec un ventilateur ou un four à chaleur tournante.

La convection est plus efficace que la conduction, et domine donc dans les fluides. Il est ainsi plus efficace de remuer son café pour le refroidir que de le laisser se refroidir seul sans remuer.

■ Le **rayonnement thermique** est un transfert d'énergie thermique par l'intermédiaire des ondes électromagnétiques. Ces dernières sont émises par tout corps de température non nulle et sont par la suite absorbées par la matière. Il se superpose aux deux premiers et a la particularité d'avoir lieu même en l'absence de milieu matériel et de contact entre les deux corps.

Le soleil chauffe la Terre par rayonnement.

II.3.c) Transformations adiabatiques



Définition : Transformation adiabatique

Une **transformation adiabatique** s'effectue sans transfert thermique avec l'extérieur : $Q = 0$.

Comment réaliser une transformation adiabatique ?

Pour cela il faut entourer le système d'une **paroi athermane** (ou **calorifugée**), qui doit bloquer les trois modes de transfert thermique. L'isolation thermique permet d'**augmenter fortement le temps caractéristique d'établissement de l'équilibre thermique**. Dans ce cas, **l'équilibre mécanique est atteint beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique**. Au moment où le système a atteint l'équilibre mécanique, on peut alors considérer la transformation subie par le système comme étant adiabatique. Une transformation rapide peut être considérée comme adiabatique : au cours de la transformation, les échanges thermiques n'ont pas le temps de s'effectuer.

II.3.d) Thermostats et transformations monothermes

Capacité exigible : Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.

Définition : Thermostat et transformation monotherme

- Un **thermostat** est un système thermodynamique susceptible d'échanger du transfert thermique tout en conservant une température constante et uniforme.
- Au contact d'un thermostat, à travers une **paroi diathermane**, la transformation du système est **monotherme** : $T_{\text{ext}} = \text{cste}$.

Comment réaliser en pratique un thermostat ? On peut utiliser un très grand réservoir (lac, piscine, air d'une pièce, ...) qui va pouvoir échanger du transfert thermique sans que sa température ne varie. **Le thermostat doit avoir une capacité thermique très grande devant la capacité thermique du système.**

À retenir : Transformation isotherme

- Pour qu'un système Σ subisse une **transformation isotherme**, c'est-à-dire $T_{\Sigma} = \text{cste}$, il doit être mis **en contact avec un thermostat** via des parois diathermanes.
- Pour qu'à chaque instant $T_{\Sigma} = T_{\text{ext}} = \text{cste}$, il faut que la transformation soit suffisamment lente pour que les transferts thermiques aient le temps de s'effectuer : une **transformation isotherme** est donc **nécessairement quasi-statique**.

Attention : adiabatique \neq isotherme

- si la transformation est rapide (devant le temps d'établissement de l'équilibre thermique), la transformation pourra être modélisée comme étant adiabatique.
- si la transformation est lente (devant le temps d'établissement de l'équilibre thermique), la transformation pourra être modélisée comme étant isotherme.

III Premier principe

III.1 Énergie totale d'un système

Définition : Énergie totale

L'**énergie totale** \mathcal{E} d'un système thermodynamique est la somme de l'énergie mécanique à l'échelle macroscopique $\mathcal{E}_m^{\text{macro}}$ (énergie cinétique à l'échelle macroscopique et énergies potentielles liée aux actions mécaniques extérieures conservatives) et de l'énergie interne U : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_m^{\text{macro}} + U$

III.2 Énoncés du premier principe

III.2.a) Énoncé complet

♥ À retenir : Énoncé du premier principe de la thermodynamique

1. À tout système thermodynamique, on associe une **fonction d'état extensive** U appelée **énergie interne**.
2. Au cours d'une transformation d'un **système FERMÉ** entre deux états d'équilibre thermodynamique, **la variation de l'énergie totale du système est égale à la somme des travaux et des transferts thermiques reçus algébriquement par le système** :

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{W} + \mathcal{Q} \Leftrightarrow \Delta \mathcal{E}_m^{\text{macro}} + \Delta U = \mathcal{W} + \mathcal{Q}$$

- $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{EF}} - \mathcal{E}_{\text{EI}}$ est la variation de l'énergie totale entre l'état initial et l'état final ;
- \mathcal{W} est le travail (des forces non conservatives) **reçu algébriquement** par le système (en joule, J) ;
- \mathcal{Q} est le transfert thermique **reçu algébriquement** par le système (en joule, J).

III.2.b) Énoncé usuel pour un système macroscopiquement au repos

♥ À retenir : Énoncé fréquent du 1^{er} principe (syst. macro^t au repos)

En 1^{re} année, les systèmes thermodynamiques fermés étudiés seront macroscopiquement au repos, tels que $\Delta \mathcal{E}_m^{\text{macro}} = 0$

La variation de l'énergie interne du système est égale à la somme des travaux et des transferts thermiques reçus algébriquement par le système FERMÉ :

$$\Delta U = \mathcal{W} + \mathcal{Q}$$

Capacité exigible : Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.

⚠ Attention aux notations

- ΔU , car c'est la **VARIATION** de l'énergie interne entre l'EI et l'EF : $\Delta U = U_f - U_i$
 ΔU dépend de l'état initial et de l'état final, et non de la nature de la transformation.
- \mathcal{W} et \mathcal{Q} (sans rien devant) car c'est la **quantité d'énergie reçue par le système au cours de la transformation** de l'EI vers l'EF
 \mathcal{W} et \mathcal{Q} ne sont pas la variation d'une quelconque grandeur.
 \mathcal{W} et \mathcal{Q} dépendent de la nature de la transformation suivie pour aller de l'EI vers l'EF.

♥ À retenir : Travail et transfert thermique algébriques

Les échanges d'énergie **travail** ou **transfert thermique** sont toujours exprimés en valeur algébrique reçus par le système étudié :

- \mathcal{W} et \mathcal{Q} sont lorsque le système reçoit réellement de l'énergie de la part du système extérieur,
- \mathcal{W} et \mathcal{Q} sont lorsque le système fournit réellement de l'énergie au système extérieur.

III.3 Applications du premier principe

💡 Méthode : Utilisation du 1^{er} principe (bilan d'énergie)

- | | EI | <u>nature de la transformation</u> → | EF |
|--|------------|--------------------------------------|---------|
| 1. Définir précisément le système FERMÉ étudié. | | | |
| 2. Préciser proprement les états d'équilibre initial et final du système étudié et indiquer la nature de la transformation (adiabatique, ...) | Σ_1 | $T_{1I} =$ | $T_F =$ |
| | | $P_{1I} =$ | |
| | | $V_{1I} =$ | |
| Si le système étudié est constitué de deux sous systèmes dont les états initiaux sont différents, séparer le système en deux sous-systèmes : $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$. | Σ_2 | $T_{2I} =$ | $P_F =$ |
| | | $P_{2I} =$ | |
| | | $V_{2I} =$ | $V_F =$ |
| 3. Écrire le premier principe entre les deux états définis à l'étape précédente : $\Delta U = \mathcal{W} + \mathcal{Q}$ | | | |
| 4. Calculer la variation de l'énergie interne du système (ou de l'énergie totale) : $\Delta U = U_F - U_I$.
Si le système est initialement constitué de plusieurs sous-systèmes, il faudra utiliser l'additivité de l'énergie interne : $\Delta U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = \Delta U(\Sigma_1) + \Delta U(\Sigma_2)$ | | | |
| 5. Calculer le travail : $\mathcal{W} = \mathcal{W}_{\text{pression}} + \mathcal{W}'$, avec \mathcal{W}' les travaux autres que celui des forces de pression. | | | |
| • cas général : $\mathcal{W}_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} dV$ | | | |
| • transformation quasi-statique : $\mathcal{W}_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P dV$ | | | |
| 6. En déduire le transfert thermique par application du 1 ^{er} principe : $\mathcal{Q} = \Delta U - \mathcal{W}$
Le transfert thermique se calcule uniquement à l'aide du premier principe.
<i>Le travail et le transfert thermique <u>dépendent</u> du chemin suivi.</i> | | | |

Capacité exigible : Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir un travail W et un transfert thermique Q . Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne ΔU . Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.

🔪 Activité : Bilans d'énergie sur un gaz parfait

- Q1. Déterminer le transfert thermique reçus par deux moles d'un gaz parfait subissant une compression isotherme, son volume passant de V_0 à $V_0/2$. Commenter.
- Q2. On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée et indéformable, initialement à $T_1 = 20$ °C, et que l'on chauffe jusqu'à $T_2 = 100$ °C. La capacité thermique molaire à volume constant du gaz est $C_{V,m} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz lors de cette transformation.

🔪 Activité : Bilan d'énergie sur une phase condensée

On met dans une bouteille dite « isotherme (Thermos ®) » un volume $V_1 = 80$ cL de thé à $T_1 = 90$ °C et $V_2 = 20$ cL d'eau liquide à $T_2 = 20$ °C. On souhaite déterminer la température finale T_F .

- Q1. Comment peut-on qualifier la transformation ? En déduire que la variation de l'énergie interne est nulle.
- Q2. En utilisant l'additivité de l'énergie interne, établir l'expression de la variation de l'énergie interne en fonction de V_1, V_2, T_1, T_2, T_F , et de la capacité thermique massique à volume constant de l'eau liquide.
- Q3. En déduire l'expression de la température T_F . Faire l'application numérique.

IV Enthalpie d'un système

IV.1 Définitions

IV.1.a) Enthalpie d'un système thermodynamique

Définition : Enthalpie

L'enthalpie, notée H , d'un système à l'équilibre thermodynamique est définie par

$$H = U + PV$$

- H l'enthalpie du système (en joule, J) : c'est une énergie ;
- U l'énergie interne du système (en joule, J) ;
- P la pression du système (en pascals, Pa) ;
- V le volume du système (en m^3).

À retenir : Propriétés de l'enthalpie

De même que l'énergie interne, l'enthalpie possède deux propriétés principales :

■ L'enthalpie est une fonction d'état :

- **À l'équilibre thermodynamique**, l'enthalpie dépend des grandeurs d'état $T, P, V, n \dots$ du système thermodynamique : $H(T, P, V, n, \dots)$, si l'on connaît la valeur des grandeurs d'état $T, P, V, n \dots$ alors on peut en déduire la valeur de U .
- **La variation $\Delta H = H_f - H_i$ de l'enthalpie entre l'état initial et l'état final ne dépend que de EI et EF et pas du chemin suivi (transformation suivie) entre ces deux états.**

■ L'enthalpie est extensive et additive :

- H est proportionnelle à n .
- Soient deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 d'enthalpies respectives $H(\Sigma_1)$ et $H(\Sigma_2)$. L'énergie interne du système de la réunion des systèmes Σ_1 et Σ_2 vaut : $H(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = H(\Sigma_1) + H(\Sigma_2)$

Définitions : Enthalpies molaire et massique

L'enthalpie étant une grandeur extensive, on définit :

■ **Enthalpie molaire** : $H_m = \frac{H}{n} = U_m + PV_m$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

■ **Enthalpie massique** : $h = \frac{H}{m} = u + Pv$ en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

IV.1.b) Capacité thermique à pression constante

Capacité exigible : Définir la capacité thermique à pression constante d'un système.

Définition : Capacité thermique à pression constante

Lors d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle la température varie de dT , la pression étant gardée constante, l'enthalpie du système varie de :

$$dH = C_P dT$$

avec C_P (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) la **capacité thermique à pression constante**.

Autrement dit : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

📖 Définitions : Capacité thermique à pression constante molaire et massique

La capacité thermique à pression constante étant une grandeur extensive, on définit :

- la **capacité thermique molaire à pression constante** $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$);
- la **capacité thermique massique à pression constante** $c_P = \frac{C_P}{m}$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$).

IV.2 Gaz parfait

Capacité exigible : Exprimer l'enthalpie molaire $H_m(T)$ d'un gaz parfait à partir de l'énergie interne.

🔧 Enthalpie et C_P d'un gaz parfait

- Q1. En utilisant la loi des gaz parfaits, exprimer l'enthalpie molaire d'un gaz parfait. Commentaire.
En déduire l'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique
- Q2. Relier la capacité thermique molaire à pression constante à la capacité thermique molaire à volume constant pour un gaz parfait.
- Q3. En déduire la valeur de la capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz parfait monoatomique.
- Q4. Exprimer C_{Pm} et de C_{Vm} en fonction du rapport isentropique $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$ et R .

♥️ À retenir : Enthalpie d'un gaz parfait

- L'enthalpie molaire d'un gaz parfait est liée à l'énergie interne molaire par

$$H_m(T) = U_m(T) + RT$$

Elle ne dépend que de la température.

- La variation de l'enthalpie d'un gaz parfait, au cours d'une transformation quelconque entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F , s'écrit

$$\Delta H = H(T_F) - H(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} nC_{Pm}(T)dT$$

- Très souvent, C_{Pm} sera considérée indépendante de la température :

$$\Delta H = nC_{Pm}(T_F - T_I)$$

- Les capacités thermiques molaires des gaz parfaits sont reliées par :

$$C_{Pm} = C_{Vm} + R$$

IV.3 Phase condensée

Capacité exigible : Comprendre pourquoi l'enthalpie molaire H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T .

Exemple 1. On considère 1 kg d'eau liquide, modélisée par une phase condensée incompressible et indilatable, de capacité thermique massique à volume constant $c_V = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

— Variation de l'énergie interne si la température varie de $10 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta U = mc_V \Delta T = 41,8 \text{ kJ}$$

— Variation de PV si la pression varie de 1 bar, en considérant le volume comme étant constant :

$$\Delta(PV) = \frac{m}{\rho} \Delta P = \frac{10^5}{10^3} = 100 \text{ J}$$

— Ainsi $\Delta(PV) \sim \frac{\Delta U}{400} \ll \Delta U$, soit $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx \Delta U$

♥ À retenir : H et C_P d'une phase condensée

- L'enthalpie molaire (ou massique) d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température :

$$H_m = H_m(T) \approx U_m(T)$$

- Les **capacités thermiques à volume constant et à pression constante d'une phase condensée sont environ égales**. On parle donc de **capacité thermique**, notée C (c , C_m) sans précision.
- La variation de l'enthalpie molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F s'écrit

$$\Delta H = H(T_F) - H(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} n C_m(T) dT$$

- Très souvent, C_m (resp. c) sera considérée indépendante de la température :

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \times C_m \times (T_F - T_I) \\ &= m \times c \times (T_F - T_I) \end{aligned}$$

Capacité exigible : Connaitre l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

♥ À retenir : Capacité thermique massique de l'eau liquide

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

IV.4 Premier principe avec l'enthalpie

Capacité exigible : Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.

♥ À retenir : 1^{er} principe avec l'enthalpie

Pour un système **FERMÉ** subissant une **transformation monobare avec équilibre mécanique** à l'état initial ($P_I = P_{\text{ext}}$) et à l'état final ($P_F = P_{\text{ext}}$) OU une **transformation isobare** :

$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & \xrightarrow[\text{OU isobare } P=P_{\text{ext}}=\text{cste}]{\text{monobare } P_{\text{ext}}=\text{cste}} & \text{EF} \\ T_I = & & T_F = \\ \boxed{P_I = P_{\text{ext}}} & & \boxed{P_F = P_{\text{ext}}} \\ V_I = & & V_F = \end{array}$$

au cours de laquelle il reçoit le transfert thermique Q et des **travaux autres que ceux des forces de pression** W' , le premier principe s'écrit :

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

Si seules les forces de pression agissent ($W' = 0$) :

$$\Delta H = Q$$

Démonstration. D'après le premier principe de la thermodynamique : $\Delta \mathcal{E}_m + \Delta U = \mathcal{W}_{\text{pression}} + W' + Q$, avec :

- le travail des forces de pression reçu : $\mathcal{W}_{\text{pression}} = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I)$ car P_{ext} est constante ;
- le travail autre que les forces de pression W' reçu par le système (par ex. du travail électrique si une résistance électrique est contenue dans le système) ;

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_m + \Delta U &= -P_{\text{ext}}(V_F - V_I) + W' + Q \\ \Delta \mathcal{E}_m + U_F - U_I &= -P_{\text{ext}}V_F + P_{\text{ext}}V_I + W' + Q \\ \Delta \mathcal{E}_m + U_F + P_{\text{ext}}V_F - (U_I + P_{\text{ext}}V_I) &= W' + Q \\ \text{avec } P_F = P_{\text{ext}} \text{ et } P_I = P_{\text{ext}} & \\ \Delta \mathcal{E}_m + \underbrace{(U_F + P_F V_F)}_{=H_F} - \underbrace{(U_I + P_I V_I)}_{=H_I} &= W' + Q \\ \Delta \mathcal{E}_m + \Delta H &= W' + Q \end{aligned}$$

🔪 Activité : Bilan enthalpique d'un gaz

On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée par un piston libre de se déplacer et que l'on chauffe de $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. On néglige les capacités thermiques autres que celle du gaz. Le piston mobile est au contact du gaz d'un côté, et de l'atmosphère à $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ de l'autre.

Les capacités thermiques molaires du gaz sont $C_{V,m} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $C_{P,m} = 29,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer le transfert thermique reçu par le gaz nécessaire à cette augmentation de température.

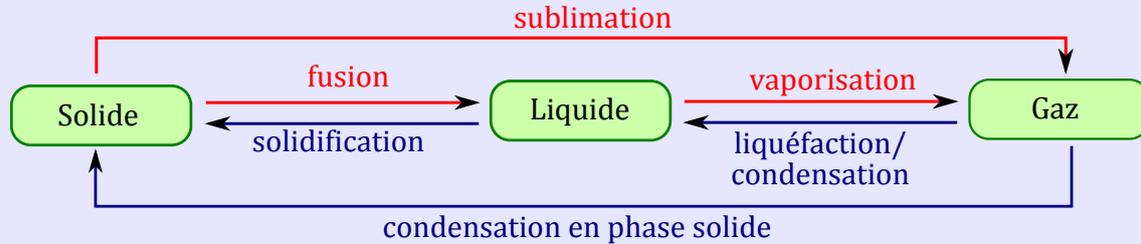
V Transition de phase

V.1 Différentes transitions de phase

Définition : Transition de phase

Une **phase** est une région du système où les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Une **transition de phase** (ou changement d'état) est une transformation macroscopique de la structure du système le faisant passer d'une phase à une autre.



V.2 Enthalpie de transition de phase

Capacité exigible : Définir l'enthalpie de transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.

Définition : Enthalpies de transition de phase

L'**enthalpie massique de transition de phase** d'un corps pur passant de la phase φ_1 à la phase φ_2 , à la température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{eq}}(T)$, est la différence des enthalpies massiques d'un corps pur dans la phase φ_2 (à T et $P = P_{\text{eq}}(T)$) et dans la phase φ_1 (à la même température T et à la pression d'équilibre $P = P_{\text{eq}}(T)$) :

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T) \text{ en } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- **Enthalpie massique de fusion** à T_{fus} : $\Delta_{\text{fus}} h(T_{\text{fus}}) = h_L(T_{\text{fus}}) - h_S(T_{\text{fus}}) = -\Delta_{\text{sol}} h(T_{\text{fus}})$
- **Enthalpie massique de vaporisation** à T_{vap} : $\Delta_{\text{vap}} h(T_{\text{vap}}) = h_V(T_{\text{vap}}) - h_L(T_{\text{vap}}) = -\Delta_{\text{liq}} h(T_{\text{vap}})$
- **Enthalpie massique de sublimation** à T_{sub} : $\Delta_{\text{sub}} h(T_{\text{sub}}) = h_V(T_{\text{sub}}) - h_S(T_{\text{sub}}) = -\Delta_{\text{cond}} h(T_{\text{sub}})$

Quel est le signe de l'enthalpie de transition de phase ?

- Considérons une transition de phase se produisant à température T constante et à la pression $P_{\text{eq}}(T)$ constante, alors on peut écrire le premier principe $\Delta H = Q \Leftrightarrow m\Delta h = Q$

Au cours d'une vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} h(T) = \frac{Q}{m}$, il faut fournir de l'énergie au système pour réaliser la vaporisation, donc il faut que Q soit positif. Cela implique $\Delta_{\text{vap}} h(T) > 0$, de même $\Delta_{\text{fus}} h(T) > 0$ et $\Delta_{\text{sub}} h(T) > 0$.

- Pour les changements d'état inverses, les enthalpies de transition de phase sont négatives.

V.3 Bilans énergétiques en présence d'une transition de phase

Capacité exigible : Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phase.

💡 Méthode : Bilans énergétiques en présence de transition de phase

Pour étudier une transformation mettant en jeu des transitions de phase, les étapes sont identiques à ce qu'on a fait en l'absence de transition de phase, mais il est nécessaire de :

- découper le système en sous-systèmes selon la transformation subie par chacun, notamment changements d'état ou non (Par exemple pour un glaçon dans un verre d'eau, on considèrera le sous-système glaçon et le sous-système eau liquide) ;
- calculer la variation d'enthalpie de chaque (sous-)système selon le **chemin fictif** menant de l'état initial à l'état final faisant apparaître des étapes au cours desquelles, il se produit :
 - soit une transition de phase isobare et isotherme de l'ensemble du sous-système ;
 - soit un changement de température sans transition de phase de l'ensemble du sous-système ;

🔧 Activité : Bilan enthalpique lors de la vaporisation de l'eau

On souhaite faire passer un kilogramme d'eau de l'état liquide E ($P_E = 1,0 \text{ bar}$; $T_E = 300 \text{ K}$) par voie monobare sous 1 bar à l'état gazeux D ($P_D = 1,0 \text{ bar}$; $T_D = 600 \text{ K}$).

On donne l'enthalpie massique de vaporisation à $T_v = 373 \text{ K}$: $\Delta_{\text{vap}}h(T_v) = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et la capacité thermique massique à pression constante de l'eau vapeur : $c_{P,\text{vap}} = 1,94 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

- Q1. Justifier que le transfert thermique reçu est égal à la variation d'enthalpie du système.
- Q2. Définir un chemin permettant de calculer la variation de l'enthalpie et déterminer la variation d'enthalpie du kilogramme d'eau au cours de cette transformation.
- Q3. En déduire le transfert thermique nécessaire. Faire l'application numérique.

🔧 Activité : Bilan enthalpique lors de la préparation d'un thé glacé

On souhaite réaliser du thé glacé, en mettant un volume $V_1 = 500 \text{ mL}$ d'eau liquide à $T_1 = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un thermos® avec 4 glaçons de $8,0 \text{ g}$ à $T_2 = -18 \text{ }^\circ\text{C}$. On suppose que le système est à la fin entièrement sous forme liquide et on souhaite déterminer la température finale.

- Q1. Montrer que la variation d'enthalpie du système dans le thermos est nulle.
- Q2. Que peut-on écrire en utilisant le fait que l'enthalpie est additive ?
- Q3. Proposer un chemin fictif permettant d'exprimer la variation d'enthalpie du sous-système Σ_2 (glaçons du départ).
- Q4. En déduire la variation de l'enthalpie ΔH_2 de Σ_2 en fonction de $m_2, c_g, c_\ell, \Delta_{\text{fus}}h(T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C})$.
- Q5. Exprimer la variation de l'enthalpie totale du système en fonction des données.
- Q6. En déduire la température finale du système.
 - Enthalpie massique de fusion de l'eau à $0 \text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta_{\text{fus}}h(T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
 - Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
 - Capacité thermique massique de l'eau solide (glace) : $c_g = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$