

## XVII-1 Premier principe

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie. Ainsi, un système isolé, c'est-à-dire un système n'ayant aucun échange d'énergie avec l'extérieur, a une énergie constante. Les échanges d'énergie d'un système non isolé sont le travail mécanique et le transfert thermique, qui ont été étudiés au chapitre précédent. Faire le bilan d'énergie d'une transformation d'un système choisi consiste à calculer sa variation d'énergie, ainsi que les contributions respectives de ces deux types d'échange d'énergie à cette variation.

### I - Le premier principe de la thermodynamique

#### I-1) Énergie d'un système

La notion d'énergie généralise au cas où il y a un mouvement de matière à l'échelle macroscopique la notion d'énergie interne.

L'énergie  $E$  d'un système thermodynamique  $E$  est la somme de :

- Son énergie interne  $U$ ,
- Son énergie cinétique macroscopique  $E_c$ , dans le référentiel de l'étude,
- Une éventuelle énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur  $E_{p,ext}$ , soit :

$$E = U + E_c + E_{p,ext}$$

L'énergie cinétique macroscopique est l'énergie cinétique attribuée aux mouvements observables à l'échelle macroscopique. Pour la calculer on divise le système en volumes mésoscopiques  $d\tau$  de masse  $dm$ . Chacun des volumes mésoscopiques est assimilable,

du fait de sa très petite taille, à un point matériel animé d'une vitesse  $\vec{v}$  et a donc une énergie cinétique égale :

$$E_c = \frac{1}{2} dm v^2$$

L'énergie cinétique de  $\Sigma$  est la somme des énergies cinétiques de tous les volumes mésoscopiques qui le composent.

L'énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur est dans la plupart des cas l'énergie potentielle de pesanteur (interaction avec la Terre), qui est :

$$E_{p,\text{ext}} = mgz_G$$

où  $m$  est la masse de  $E$  et  $z_G$  l'altitude du centre d'inertie du système, c'est-à-dire sa coordonnée sur une axe ( $Oz$ ) vertical dirigé vers le haut.  $E_{p,\text{ext}}$  est définie à une constante additive près correspondant au choix de l'origine  $O$ .

L'énergie  $E$  est définie à une constante additive près. Ceci n'est pas gênant parce que les expériences ne permettent de mesurer que des variations de  $E$  entre deux états.

## I-2) Premier principe de la thermodynamique

### a) Énoncé

**Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un système fermé  $\Sigma$ , la variation de l'énergie  $\Delta E$  de  $E$  est égale à l'énergie qu'il reçoit, somme du travail mécanique  $W$  et du transfert thermique  $Q$ , soit :**

$$\Delta E = W + Q.$$

Le premier principe exprime la conservation de l'énergie. Il est important de se rappeler que le travail  $W$ , et le transfert thermique  $Q$  sont des grandeurs algébriques. Ces énergies sont, par convention,

positives si elles sont effectivement reçues par le système  $\Sigma$  de l'extérieur et négatives si elles sont données par E à l'extérieur.

Les grandeurs  $\Delta E$ ,  $W$  et  $Q$  dépendent du système choisi et de la transformation considérée qu'il faudra toujours préciser avec soin.

### b) Cas d'un système isolé

Un système isolé est un système fermé n'échangeant pas d'énergie avec l'extérieur. Un système isolé n'a pas d'interaction avec l'extérieur donc  $E_{p,ext} = 0$ .

Son énergie s'écrit ainsi :  $E = U + E_c$ .

De plus, l'absence d'échange d'énergie se traduit par  $Q = 0$  et  $W = 0$  lors de toute transformation du système. Ainsi :

**L'énergie  $E = U + E_c$  d'un système isolé est constante.**

Il peut y avoir à l'intérieur du système des transformations d'une forme d'énergie en une autre, mais l'énergie  $E$  du système, somme de toutes les formes d'énergie, est constante.

### c) Forme usuelle du premier principe

La variation d'énergie du système peut s'écrire :

$$\Delta E = (U_f + E_{c,f} + E_{p,ext,f}) - (U_i + E_{c,i} + E_{p,ext,i}) = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{p,ext}$$

De plus, le programme limite les applications aux cas où l'énergie potentielle d'interaction avec l'extérieur est nulle (pas d'interaction) ou bien constante.

Dans le cadre du programme on suppose qu'il n'y a pas de variation d'énergie potentielle et le premier principe s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{p,ext} = W + Q$$

$$\text{Si } \Delta E_{p,ext} = 0 : \Delta U + \Delta E_c = W + Q$$

## d) Remarque

L'équation précédente est relative à un système et à une transformation de ce système qui se définit par : un état initial  $i$ , un état final  $f$ , et un chemin menant de l'état initial à l'état final.

Les termes  $\Delta U$ ,  $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_{p,ext}$  ne dépendent que de l'état initial  $i$  et de l'état final  $f$  et ne dépendent pas du chemin suivi.

En revanche, les termes  $Q$  et  $W$  dépendent du chemin suivi (ceci a été montré au chapitre précédent pour  $W$ ).

Il y a donc une différence de statut entre les termes de l'équation, différence que la notation souligne par la présence ou absence d'un « $\Delta$ ».

## I-3) Obtention de la valeur du transfert thermique

Dans le cadre de la thermodynamique des états d'équilibre étudiée dans le cours de première année, le premier principe est la seule loi permettant de calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par un système au cours d'une transformation. Si on ne fait pas l'hypothèse d'une transformation adiabatique, on ne peut obtenir  $Q$  que par l'équation :

$$Q = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{p,ext} - W$$

## I-4) Transfert thermique dans une transformation isochore

Dans une transformation isochore le travail des forces de pression est nul. S'il n'y a pas d'autre force que les forces de pression, on a alors :  $W = 0$ .

Si, de plus, l'énergie cinétique macroscopique du système dans le référentiel est soit nulle, soit constante,  $\Delta E_c = 0$ .

Le premier principe s'écrit alors :

$$Q_v = \Delta U$$

En particulier, pour élever la température d'un système de  $\Delta T=1\text{K}$  par chauffage isochore il faut fournir une énergie égale, en joules, à la valeur, en joules par kelvin, de sa capacité thermique à volume constant  $C_v$ , puisque dans ce cas :

$$Q_v = \Delta U = C_v dT$$

I-5) Exemples d'application du premier principe

a) Échauffement isochore d'un gaz

On prend pour système le gaz contenu dans le récipient. On est dans le cas du paragraphe 1.4 donc :

$$Q_v = \Delta U$$

Par définition de la capacité thermique à volume constant  $C_v$  :

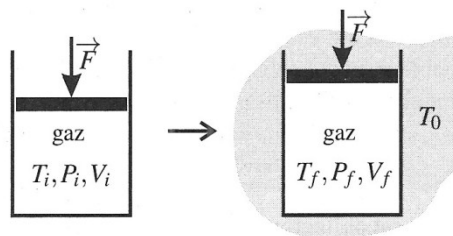
$$Q_v = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT$$

Cette expression se simplifie si  $C_v$  est indépendante de  $T$ . Par exemple pour un gaz de capacité thermique à volume constant  $C_v$  indépendante de  $T$ ,  $C_v = nC_{vm}$  où  $n$  est la quantité de matière dans le système et :

$$Q_v = \Delta U = nC_{vm}\Delta T$$

b) Échauffement isobare d'un gaz

On prend pour système l'ensemble {gaz contenu dans le récipient + piston}.



Le travail de la force  $\vec{F}$  peut se calculer :

- à partir de la formule de la mécanique : le déplacement du piston est  $\Delta l = \frac{V_f - V_i}{S}$ , la force est dans le sens opposé au déplacement donc :

$$W = -F\Delta l = -F \frac{V_f - V_i}{S}$$

en considérant que cette force correspond à une pression sur le piston égale à  $P_{ext} = F/S$  constante, et en appliquant la formule du travail de la force de pression dans le cas monobare :

$$W = -P_{ext}(V_f - V_i) = -\frac{F}{S}(V_f - V_i)$$

On retrouve, bien sûr, la même expression.

Il n'y a pas d'énergie cinétique macroscopique donc :  $\Delta E = \Delta U$ .

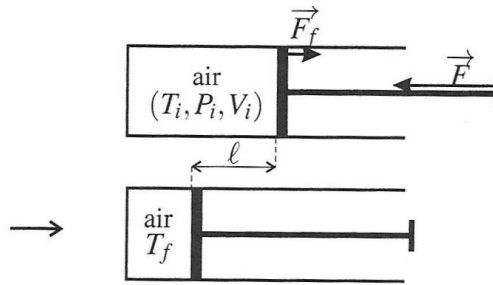
On en déduit, par application du premier principe :

$$Q = \Delta U - W = \Delta U + \frac{F}{S}(V_f - V_i)$$

On remarque que le transfert thermique nécessaire pour chauffer le gaz est plus grand que la variation d'énergie interne puisque  $V_f > V_i$ . Ceci est dû au fait que le gaz fournit du travail en poussant le piston.

### c) Échauffement d'un gaz par compression

Un cylindre fermé par un piston étanche contient de l'air à la température  $T_i$ . On déplace brutalement le piston sur une longueur en exerçant une force de norme  $F$  constante. D'autre part il s'exerce sur le piston qui se déplace une force de frottement de norme  $F_f$  constante. Quelle est la température finale  $T_f$  de l'air dans le cylindre ?



On va appliquer le premier principe au système constitué par l'air contenu dans le cylindre pour cette transformation. On fait l'hypothèse que l'air est un gaz parfait diatomique de capacité thermique à volume constant  $C_{vm} = 5/2.R$  indépendante de la température.

Il n'y a pas de variation d'énergie cinétique macroscopique donc  $\Delta E_c = 0$ . La variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = nC_{vm}(T_f - T_i) = \frac{5}{2}nR(T_f - T_i)$$

en notant  $n$  la quantité de matière dans le système.

La transformation étant brutale, on peut la considérer comme adiabatique, soit :  $Q = 0$ .

Le travail reçu par le gaz est le travail de la force  $\vec{F} + \vec{F}_f$ , exercée par le piston supposé sans masse, soit :

$$W = (F - F_f)l, \text{ car les forces } F \text{ et } F_f \text{ sont de normes constantes.}$$

Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta U = W = (F - F_f)l = \frac{5}{2}nR(T_f - T_i)$$

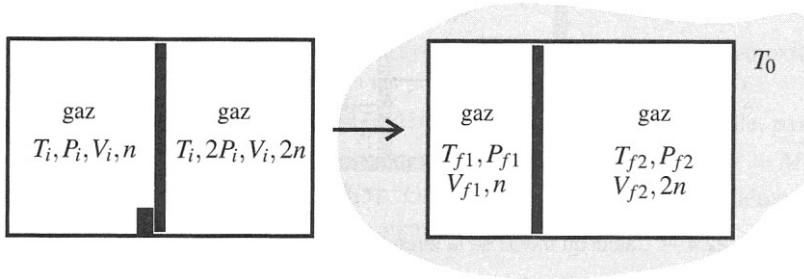
On en tire :

$T_f = T_i + \frac{2}{5nR} (F - F_f)l$ , expression que l'on peut réécrire, en utilisant l'équation d'état du gaz parfait  $P_i V_i = nRT_i$ , sous la forme :

$$T_f = T_i \left[ 1 + \frac{2}{5P_i V_i} (F - F_f)l \right]$$

Cet exemple illustre le fait que la température peut augmenter sans qu'il y ait un transfert thermique, quand le système reçoit l'énergie correspondante sous forme de travail. L'expérience est réalisable et spectaculaire : l'augmentation de température du gaz est suffisante pour provoquer l'ignition d'un petit morceau de papier placé à l'intérieur.

#### d) Transformation d'un système composé



Transformation d'un système composé.

On fait le bilan d'énergie du système  $\Sigma$  constitué par tout ce que l'enceinte contient. Le système ayant une paroi indéformable, il ne reçoit pas de travail :  $W=0$ .

Il n'y a pas d'énergie cinétique macroscopique donc  $\Delta E = \Delta U$ . Par additivité de l'énergie interne, la variation d'énergie interne de  $E$  est :

$$\Delta U = \Delta U_{\Sigma_1} + \Delta U_{\Sigma_2} + \Delta U_{Cloison} = \Delta U_{\Sigma_1} + \Delta U_{\Sigma_2}$$

puisque la cloison sans masse a une capacité thermique à volume constant nulle. En supposant que les deux compartiments



contiennent un même gaz parfait de capacité thermique à volume constant molaire  $C_{vm}$ , il vient :

$$\Delta U = nC_{vm}(T_0 - T_i) + 2nC_{vm}(T_0 - T_i) = 3nC_{vm}(T_0 - T_i)$$

On en déduit par application du premier principe le transfert thermique reçu par  $\Sigma$  :

$$Q = \Delta U = 3nC_{vm}(T_0 - T_i)$$

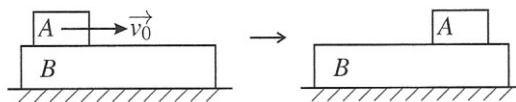
Le bilan d'énergie du système  $\Sigma_1$  ne peut être établi complètement. En effet, on sait calculer  $\Delta U_{\Sigma_1}$ , mais on ne sait pas calculer le travail  $W_1$ , reçu par  $\Sigma_1$  de la part de la cloison qui se déplace. Ce travail est positif puisque le volume de  $\Sigma_1$  diminue. De même  $\Sigma_2$  reçoit un travail  $W_2$  négatif. Si la cloison est sans masse,  $W_1 = -W_2$  : les deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  échangent de l'énergie sous forme de travail. Ils en échangent aussi sous forme de transfert thermique si la cloison n'est pas adiabatique.

Ainsi, le choix du système  $\Sigma$  permet d'ignorer les échanges d'énergie entre ces deux systèmes que l'on ne sait pas modéliser.

### e) Système mécanique avec frottements

On considère un solide A de masse  $m_A$  en translation à la vitesse  $\vec{v}$  glissant avec frottement sur un solide fixe B. On considère la transformation suivante : dans l'état initial la vitesse de A est  $\vec{v}_i = \vec{v}_0$ . Dans l'état final A est immobilisé  $\vec{v}_F = \vec{0}$

On va faire le bilan d'énergie du système {A + B} sur cette transformation.



La variation d'énergie cinétique du système est

$$\Delta E_c = E_{cf} - E_{ci} = 0 - \frac{1}{2} m_A v_0^2$$

La variation d'énergie interne du système est, par additivité :

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$$

Il est raisonnable de supposer la transformation adiabatique parce qu'elle est très rapide. De plus les corps A et B sont à la même température que l'air ambiant au début de l'expérience. Par ailleurs les forces extérieures agissant sur le système {A + B} sont les suivantes : le poids de A qui ne travaille pas puisque le mouvement de A est horizontal, le poids de B qui ne travaille pas puisque B est fixe, la force exercée par la table sur B qui ne travaille pas parce que B est fixe. Les forces de pression ne travaillent pas car la pression extérieure est uniforme et les volumes des solides ne varient pas.

Le premier principe pour le système {A + B} dans cette transformation s'écrit donc :

$$\Delta U + \Delta E_c = 0 \Leftrightarrow \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{1}{2} m_A v_0^2$$

Cette relation exprime le fait que l'énergie cinétique de A est transformée en énergie interne de A et de B. Localement, à l'endroit où il y a eu contact, la température des solides a augmentée.

Il est important de noter que le bilan d'énergie de {A + B} ne comporte pas le travail de la force de frottement que B exerce sur A car ce travail représente un transfert d'énergie à l'intérieur du système.

## II – L'enthalpie

### II-1) Définitions

#### a) Enthalpie d'un système thermodynamique

On appelle enthalpie d'un système thermodynamique la fonction d'état :

$$H = U + pV$$

où  $U$  est l'énergie interne,  $P$  la pression et  $V$  le volume. L'enthalpie se mesure en joules.

$H$  est une fonction d'état extensive, puisque  $U$  et le produit  $PV$  sont des fonctions extensives (le produit de la variable intensive  $P$  par la variable extensive  $V$  est extensif).

Elle est aussi additive.

#### b) Capacité thermique à pression constante

On appelle capacité thermique à pression constante d'un système fermé  $\Sigma$  la grandeur  $C_p$  telle que la variation  $dH$  de l'enthalpie de  $\Sigma$  lorsque la température varie de  $dT$ , la pression restant constante, est :

$$dH = C_p dT$$

$C_p$  se mesure en joules par kelvin :  $J.K^{-1}$ .

$C_p$  dépend en général de la température  $T$ . La variation d'enthalpie du système dans une transformation isobare où la température passe de la valeur  $T_i$  à la valeur  $T_f$  est donc donnée par :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

La capacité thermique à pression constante est une grandeur extensive et additive qui s'exprime en  $J.K^{-1}$ .

Pour un échantillon de corps pur monophasé on définit :

- La capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  en  $J.kg^{-1}.K^{-1}$
- Et la capacité thermique molaire à pression constante  $C_{pm}$  en  $J.mo1^{-1}.K^{-1}$ . On a alors :

$$C_p = mc_p = nC_{pm} \text{ et } C_{pm} = Mc_p$$

en notant  $m$  la masse et  $n$  la quantité de matière du système.

## II-2) Transformation monobare

On considère donc un système subissant une évolution monobare, sous la pression extérieure constante  $P_{ext}=P_o$  constante, entre un état initial  $i$  caractérisé par les variables d'état  $(T_i, P_i, V_i)$  et un état final  $f$  caractérisé par les variables  $(T_f, P_f, V_f)$ . On suppose de plus qu'il y a équilibre mécanique entre le système et l'extérieur dans l'état final et l'état initial, soit :

$$p_i = p_f = p_o.$$

Le travail des forces de pression dans la transformation est donné par la formule :

$$W_p = -P_o(V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i = -\Delta(PV).$$

On appelle  $W_{autre}$  le travail des forces autres que les forces de pression :

$$W = W_{pression} + W_{autre}.$$

Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_c = -\Delta(PV) + W_{autre} + Q$$

Or :

$$\Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

Finalement :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{autre} + Q$$

Pour un système subissant une transformation monobare, avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, le premier principe peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q = W^* + Q$$

où  $W_{\text{autre}}$  est le travail des forces autres que les forces de pression.

L'intérêt de cette formule est qu'elle évite le calcul du travail des forces de pression pour évaluer le transfert thermique.

Dans le cas où il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression ( $W_{\text{autre}} = 0$ ) et pas d'énergie cinétique ( $\Delta E_c$ ) elle s'écrit :

$$\Delta H = Q_p$$

### II-3) Transfert thermique dans une transformation isobare

On considère une transformation isobare d'un système ( $P_i = P = P_f$ ) dans laquelle il n'y a pas de variation d'énergie cinétique, ni de travail d'autres forces que les forces de pression.

Le travail des forces de pression dans la transformation est donné par la formule :

$$W_p = -p(V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i = -\Delta(PV).$$

Le premier principe permet d'exprimer le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation :

$$Q_p = \Delta U - W = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta H$$

En particulier, pour élever la température d'un système de  $\Delta T=1\text{K}$  par chauffage isobare, il faut fournir une énergie égale, en joules, à la valeur, en joules par kelvin, de sa capacité thermique à pression constante  $C_p$ , puisque dans ce cas :

$$Q_p = \Delta H = C_p \Delta T$$

## Conclusion

Pour un système ne recevant de travail que des forces de pression et n'ayant pas d'énergie cinétique :

$Q_v = \Delta U$  si la transformation est isochore,

$Q_p = \Delta H$  si la transformation est isobare ou si elle est monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.

## II-4) Enthalpie d'un gaz parfait

### a) Gaz parfait quelconque

Dans le cas d'un gaz parfait, l'enthalpie molaire s'écrit :

$$H_m = U_m + pV_m = U_m + nRT$$

D'après la première loi de Joule,  $U_m$  ne dépend que de  $T$ . Il en est clairement de même pour  $H_m$ . C'est la deuxième loi de Joule :

**L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, ce que l'on peut écrire :**

$$H_m = H_m(T)$$

La capacité thermique à pression constante molaire du gaz parfait est :

$$C_{pm} = \frac{dH_m}{dT}$$

Dans un domaine de température  $C_{pm}$  est une constante on a :

$$H_m(T) = C_{pm} T + \text{Constante},$$

et, pour une transformation entre un état  $i$  et un état  $f$  :

$$\Delta H_m = C_{pm}(T_f - T_i)$$

## b) Relations de Mayer

En dérivant l'équation  $H_m = U_m + nRT$  par rapport à T on obtient :

$$\frac{dH_m}{dT} = \frac{dU_m}{dT} + nR \Leftrightarrow C_{pm} - C_{vm} = R$$

qui est la relation de Mayer.

Ainsi, la capacité thermique à pression constante du gaz parfait est supérieure à sa capacité thermique à volume constant.

On donne souvent, pour un gaz parfait, le rapport des capacités thermiques :  $\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} > 1$

Ce rapport est toujours plus grand que 1, d'après la relation de Mayer. On déduit facilement des relations les expressions suivantes des deux capacités thermiques molaires :

$$C_{pm} = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_{vm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

De ces relations découlent les relations suivantes concernant un échantillon de gaz de quantité de matière n :

$$C_p - C_v = nR, C_p = \frac{nR}{\gamma - 1} \text{ et } C_v = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

et les relations suivantes concernant l'unité de masse de gaz :

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}, c_p = \frac{1}{M} \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } c_v = \frac{1}{M} \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

## c) Gaz parfait monoatomique

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique on a vu que :

$$C_{vm} = \frac{3}{2}R$$

On en déduit que :

$$C_{pm} = \frac{5}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{5}{3} = 1,67$$

## d) Gaz parfait diatomique

Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, aux températures usuelles, on a vu que :

$$C_{vm} = \frac{5}{2}R$$

On en déduit que :

$$C_{pm} = \frac{7}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

## II-5) Enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Pour les solides et liquides incompressibles, on a vu que l'énergie interne molaire est fonction uniquement de la température  $U_m(T)$ . On ne peut pas dire la même chose de l'enthalpie molaire :

$H_m = U_m(T) + pV_m$ , parce qu'elle dépend explicitement de la pression.

Cependant, la variation d'enthalpie molaire correspondant à une variation de pression  $\Delta P$ , égale à  $V_m \Delta P$ , est souvent négligeable parce que le volume molaire d'une phase condensée est très inférieur à celui d'un gaz. Dans le cadre du programme, on considérera que  $H_m$  ne dépend que de  $T$ .

$$H_m = U_m(T) + pV_m \sim U_m(T) \Rightarrow H_m = H_m(T)$$



Pour une phase condensée incompressible et indilatable, on peut faire l'approximation que l'enthalpie molaire est indépendante de la pression, soit :

$$H_m = H_m(T)$$

De plus les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant sont pratiquement égales :

$$C_m = C_{pm} = C_{vm} \text{ car } \Delta H_m = \Delta U_m = C_m \Delta T$$

Pour les grandeurs massiques, on a de même :

$$\Delta u = \Delta h = c \Delta T$$

où  $c$  est la capacité thermique massique.

Il faut connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide dont la valeur à température ambiante est :  $c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . C'est une valeur particulièrement élevée.

## II-6) Enthalpie d'un système diphasé

### a) Expression de l'enthalpie

On considère un système constitué par un corps pur dans deux phases différentes notées I et II (I et II représentant deux des lettres S pour solide, L pour liquide ou G pour gaz) et dont l'état est déterminé par les variables d'état suivantes : la quantité de matière totale  $n$  ou la masse  $m$ , la température  $T$  et le titre massique  $x_{II}$  de la phase II. Pour calculer l'enthalpie du système on utilise l'additivité de l'enthalpie :

$$H = n_I H_{mI} + n_{II} H_{mII} = n((1 - x_{II})H_{mI}) + x_{II} H_{mII}$$

$$\Leftrightarrow H = m((1 - x_{II})h_I) + x_{II} h_{II}$$

ou encore :

$$H = n_I H_{mI} + n_{II} H_{mII} = n H_{mI} + n x_{II} (H_{mII} - H_{mI})$$

$$\Leftrightarrow H = m h_I + m x_{II} (h_{II} - h_I)$$

### b) Enthalpies de changement d'état ou chaleur latente

On appelle enthalpie molaire de changement d'état  $\Delta_{I \rightarrow II} H_m$ , la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état I à l'état II en un point du plan (P, T) où les phases I et II coexistent, soit :

$$\Delta_{I \rightarrow II} H_m = H_{mII} - H_{mI} = L_{I \rightarrow II}(T) \text{ se mesure en } Jmol^{-1}$$

On appelle enthalpie massique de changement d'état  $\Delta_{I \rightarrow II} h$  la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état I à l'état II en un point du plan (P, T) où les phases I et II coexistent, soit :

$$\Delta_{I \rightarrow II} h = h_{II} - h_I = l_{I \rightarrow II}(T) \text{ se mesure en } Jkg^{-1}$$

Les enthalpies molaire et massique de changement d'état ne dépendent que de la température T puisque la pression est imposée par la condition d'équilibre de diffusion  $P = P_{I \rightarrow II}(T)$  nécessaire à la coexistence à l'équilibre des phases I et II.

Dans la pratique, l'habitude est de prendre toujours la phase II moins ordonnée que la phase I. De plus, l'indice « I — II » est remplacé par les trois premières lettres du nom du changement d'état.

S — L = fus, L — V = vap et S — G = sub.

Par exemple l'enthalpie molaire de vaporisation est notée :

$$\Delta_{vap} H_m \text{ ou } L_{vap}.$$

L'enthalpie d'un échantillon de corps pur diphasé, comportant les phases I et II, peut se mettre sous les formes suivantes :

$$H = mh_I + mx_{II}(h_{II} - h_I) \text{ et } \Delta_{I \rightarrow II} h = h_{II} - h_I = l_{I \rightarrow II}(T) \\ \Rightarrow H = mh_I + mx_{II}\Delta_{I \rightarrow II} h = nH_{mI} + nx_{II}\Delta_{I \rightarrow II} H_m$$

## II-7) Variations d'enthalpie isobares

### a) Chemin fictif

Le calcul de la variation d'enthalpie entre deux états de même pression est fondamental pour l'application du premier principe aux transformations isobares ou aux transformations monobares avec équilibre mécanique dans l'état final et dans l'état initial.

**Pour le calcul de la variation d'une fonction d'état, on peut choisir le chemin menant de l'état initial à l'état final pour lequel le calcul est le plus simple, même si ce n'est pas le chemin réel suivi par le système.**

### b) Variation d'enthalpie due à un changement de température

On considère un échantillon de corps pur monophasé passant d'un état initial  $i$  caractérisé par les variables d'état  $(T_i, P_0)$  à l'état final  $f$  caractérisé par  $(T_f, P_0)$ .

Pour le calcul de la variation d'enthalpie, on peut considérer un chemin isobare. D'après la définition de la capacité thermique à pression constante  $C_p$  du système, la variation d'enthalpie est :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \sim C_p \Delta T$$

Car dans le cadre des applications on suppose très souvent que la capacité thermique à pression constante est toujours indépendante de la température.

c) Variation d'enthalpie due à un changement d'état isotherme et isobare

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale  $m$  passant d'un état d'équilibre initial où il se trouve dans les phases I et II décrit par les variables d'état  $(T_o, P_o, x_{II,i})$  à un état d'équilibre final du même type décrit par les variables  $(T_o, P_o, x_{II,f})$ .

La variation d'enthalpie est :

$$\Delta H = mh_I + mx_{II,f}\Delta_{I \rightarrow II} h - (mh_I + mx_{II,i}\Delta_{I \rightarrow II} h)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} h = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} H_m$$

Quel est le bilan d'énergie de la transformation ? La transformation étant isobare, s'il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression et s'il n'y a pas d'énergie cinétique, le transfert thermique reçu par le système est :

$$Q_p = \Delta H$$

La transformation étant isobare, le travail des forces de pression reçu par le système est :

$$W = -p\Delta V = pm(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} v$$

d) Généralisation

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale  $m$  passant d'un état initial  $i$  diphasé (phases I et II) caractérisé par les variables d'état  $(T_i, P_o, x_{II,i})$  à un état final  $f$  où il se trouve entièrement dans la phase II et caractérisé par les variables d'état  $(T_f, P_o)$ .

Pour calculer la variation d'enthalpie, on ne change donc pas le résultat en supposant que le système passe par un état intermédiaire dans lequel le corps pur est entièrement dans la phase II et caractérisé par les variables d'état  $(T_i, P_o)$ .

- La première étape de la transformation est alors un changement d'état isotherme et isobare,  $x_{II}$  passant de  $x_{II,i}$  à 1, pour lequel la variation d'enthalpie est donnée par la formule :  

$$\Delta H_1 = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} h = m(1 - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} h$$
- La deuxième étape est une transformation isobare dans laquelle la température passe de  $T_i$  à  $T_f$ . Par définition de la capacité thermique à pression constante, la variation d'enthalpie au cours de cette étape est :

$$\Delta H_2 = mc_{p,II}\Delta T \text{ si } c_{p,II} = \text{cste}$$

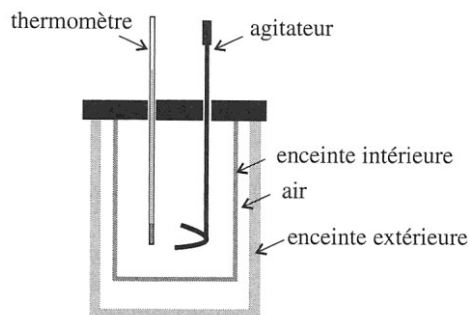
Finalement la variation d'enthalpie au cours de la transformation menant de l'état i à l'état f est :

$$\Delta H = m(1 - x_{II,i})\Delta_{I \rightarrow II} h + mc_{p,II}\Delta T$$

## III - Calorimétrie

### III-1) Le calorimètre

Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et on peut négliger sur la durée d'une expérience de travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur.



Le système thermodynamique  $\Sigma$  étudié sera le système {calorimètre + son contenu}. Pour appliquer le premier principe on devra tenir compte de la capacité thermique du calorimètre parce qu'elle n'est pas négligeable en général devant la capacité thermique de ce qu'il contient. Par habitude, au lieu de donner la capacité thermique du calorimètre, on donne la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que l'on appelle valeur en eau du calorimètre. Ainsi, un calorimètre ayant une valeur en eau  $\mu = 20 \text{ g}$  a une capacité thermique :

$$C = \mu c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 * 20 \cdot 10^{-3} = 84 \text{ JK}^{-1}.$$

La valeur en eau du calorimètre tient compte de la capacité thermique de tous les instruments du calorimètre.

Quelle fonction d'état faut-il utiliser pour appliquer le premier principe au système  $\Sigma$  ? Les expériences dans un calorimètre se font à pression extérieure constante, le système étant en contact avec l'atmosphère par les petites ouvertures laissant passer le thermomètre et l'agitateur. Les transformations sont donc monobares. On utilisera donc l'enthalpie  $H$ , plutôt que l'énergie interne  $U$ . Dans ce qui suit les températures seront notées  $\theta$  et exprimées en degré Celsius.

### III-2) Capacité thermique massique

On souhaite déterminer la capacité thermique massique  $c_{\text{Fe}}$  d'un échantillon fer. Le principe de l'expérience consiste à mesurer la température obtenue en mettant en contact thermique l'échantillon et une quantité connue d'eau, dont la capacité thermique à pression constante  $c_{\text{eau}}$  est connue. On réalise l'expérience dans le calorimètre pour avoir un système isolé thermiquement.

On verse dans le calorimètre  $m_{\text{eau}} = 400 \text{ g}$  d'eau très froide et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants. On trouve  $\theta_0 = 2, 0^\circ\text{C}$ . On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer, que l'on a préalablement pesé (sa masse est  $m_{\text{Fe}} = 200 \text{ g}$ ) et qui est initialement à la température d'une étuve thermostatée,  $\theta_1 = 85,0^\circ\text{C}$ . On vérifie que l'échantillon est bien entièrement couvert d'eau. On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale  $\theta_F = 6,4^\circ\text{C}$ .

On va appliquer le premier principe à  $\Sigma$  système {calorimètre+fer+eau}

L'évolution est monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, il n'y a pas d'énergie cinétique, ni de travail autre que celui de la pression. On a donc  $\Delta H = Q$ . Si le calorimètre est bien isolé, le système n'a pas d'échange thermique avec l'extérieur durant l'expérience donc :

$\Delta H = 0$ . L'enthalpie  $H$  est une fonction additive donc :

$$\Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{fer}} = 0$$

En supposant les différentes capacités thermiques à pression constantes indépendantes de la température, on a :

$$m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + C(\theta_F - \theta_0) + m_{\text{fer}}c_{\text{fer}}(\theta_F - \theta_1) = 0$$

Donc :

$$c_{\text{fer}} = \frac{(m_{\text{eau}}c_{\text{eau}} + C)(\theta_F - \theta_0)}{m_{\text{fer}}(\theta_1 - \theta_F)} = 490 \text{ Jkg}^{-1}$$

La valeur que l'on trouve dans les tables est  $452 \text{ Jkg}^{-1}$

### III-3) Enthalpie de changement d'état

On souhaite déterminer l'enthalpie massique de fusion de l'eau. On dispose de glaçons sortant d'un congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$ , d'eau, d'une balance, d'une bouilloire et d'un calorimètre.

L'idée est de mesurer la température finale d'un système dans lequel on a mis une quantité connue d'eau chaude (de température connue) et un glaçon (de masse et température connues). Il est souhaitable de choisir la quantité d'eau et sa température de telle manière, dans l'état final, que le système soit composé uniquement d'eau liquide, pour avoir une température qui s'homogénéise rapidement dans le système et dont la mesure détermine complètement l'état final du système.

On verse dans le calorimètre  $m_{\text{eau}} = 50\text{g}$  d'eau chaude et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants à la valeur  $\theta_0 = 74^{\circ}\text{C}$ .

On introduit ensuite dans le calorimètre un glaçon sortant du congélateur, à la température  $\theta_1 = -18^{\circ}\text{C}$ , après en avoir déterminé la masse  $m_{\text{glace}} = 19\text{g}$ . On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale :  $\theta_F = 38^{\circ}\text{C}$ .

On va appliquer le premier principe de la thermodynamique au système = {calorimètre et instruments + eau + glace}

L'évolution est monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, il n'y a pas d'énergie cinétique, ni de travail autre que celui de la pression. On a donc, si le calorimètre est bien isolé :

$$\Delta H = 0.$$

L'enthalpie  $H$  est une fonction additive donc :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{glace}} &= 0 \\ \Leftrightarrow m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0) + C (\theta_F - \theta_0) + \Delta H_{\text{glace}} &= 0 \end{aligned}$$



Le calcul de  $\Delta H_{glace}$  glace fait apparaître la capacité thermique de la glace :  $c_s = 2,06 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et l'enthalpie massique de fusion de la glace  $\Delta_{fus}h$  que l'on souhaite mesurer. On imagine un chemin entre l'état initial et l'état final en trois étapes :

- Transformation isobare dans laquelle la température passe de  $\theta_1$  à  $0^\circ\text{C}$ , l'enthalpie varie de :  $m_{glace}c_s(0 - \theta_1)$ ,
- Fusion isobare et isotherme de la glace à  $0^\circ\text{C}$ , l'enthalpie varie de :  $m_{glace}\Delta_{fus}h$ ,
- Transformation isobare dans laquelle l'eau liquide passe de  $0^\circ\text{C}$  à  $\theta_F$ , l'enthalpie varie de :  $m_{glace}c_{eau}(\theta_F - 0)$

Ainsi :

$$(C + m_{eau}c_{eau})(\theta_F - \theta_0) + m_{glace}(c_{eau}\theta_F - c_s\theta_1 + \Delta_{fus}h) = 0$$

D'où :

$$\Delta_{fus}h = -c_{eau}\theta_F + c_s\theta_1 + \frac{(C + m_{eau}c_{eau})(\theta_0 - \theta_F)}{m_{glace}}$$

$$= 360 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

La valeur que l'on trouve dans les tables est  $333 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Remarque

Étant donné que la température finale  $\theta_F$  est au-dessus de la température ambiante, les fuites thermiques font qu'elle est plus basse que ce que l'on calcule. L'expression de  $\Delta_{fus}h$  ci-dessus montre qu'elle est alors surestimée. C'est une erreur systématique.

### III-4) Mesure de la valeur en eau du calorimètre

Pour pouvoir réaliser les expériences précédentes il faut connaître la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre. Pour la déterminer on dispose d'une résistance électrique chauffante  $R = 10\Omega$ , d'une alimentation continue 6 - 12V et d'eau.

L'idée est de mesurer l'élévation de température du calorimètre lorsqu'on apporte une quantité d'énergie connue par la résistance.

On remplit le calorimètre avec une masse  $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$  d'eau. On place la résistance dans le calorimètre sans la connecter. On laisse l'équilibre s'établir et on mesure la température :  $\theta_0 = 21^\circ\text{C}$ .

On branche la résistance sur l'alimentation réglée sur  $U = 12\text{V}$  et pendant une durée  $\tau = 2 \text{ min}$ .

On attend que l'équilibre soit établi et on lit la température finale :  $\theta_F = 27^\circ\text{C}$ . On va appliquer le premier principe de la thermodynamique au système  
= {calorimètre et instruments + eau + résistance}

Le système  $\Sigma$  subit une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final. Le calorimètre étant bien isolé,  $\Sigma$  ne reçoit aucun transfert thermique sur la durée de l'expérience :  $Q = 0$ . Il n'y a pas d'énergie cinétique. Par ailleurs  $\Sigma$  reçoit un travail autre que celui des forces de pression, le travail électrique fourni par le générateur :

$$W_{\text{joule}} = RI^2\tau = \frac{U^2}{R}\tau$$

Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta H = (C + m_{\text{eau}}c_{\text{eau}})(\theta_F - \theta_0) = \frac{U^2}{R}\tau$$

$$\text{Or : } C = \mu c_{\text{eau}} \text{ donc } \mu = \frac{U^2\tau}{Rc_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)} - m_{\text{eau}} = 0,019 \text{ kg}$$