

## Thème 4 : Bilans thermodynamiques

### Cours

---



FIGURE 1 – Chimiste et expérimentateur français, Antoine Lavoisier (1743–1794) établit la loi de conservation de la masse lors des réactions chimiques. En démontrant que la combustion implique l'oxygène, il renverse la théorie du phlogistique. Son insistance sur la mesure précise de la masse et de la chaleur fait de lui un précurseur de la thermodynamique chimique. Il fonde aussi la nomenclature chimique moderne.

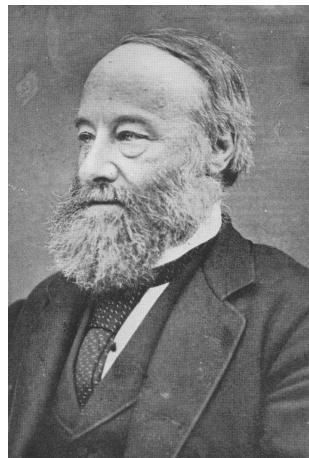


FIGURE 2 – Physicien britannique, James Prescott Joule (1818–1889) montre que la chaleur est une forme d'énergie, et non une substance, en réalisant des expériences de conversion entre travail et chaleur. Il établit l'équivalence entre énergie mécanique et énergie thermique, fondant ainsi le premier principe de la thermodynamique. L'unité d'énergie du Système international porte son nom : le joule J.

# Table des matières

<b>1 Bilans d'énergie</b>	<b>4</b>
1.1 Équilibre d'un système thermodynamique . . . . .	4
1.1.1 Systèmes ouverts, fermés et isolés . . . . .	4
1.1.2 Paramètres de contrôle et variable d'état . . . . .	5
1.2 Travail mécanique . . . . .	6
1.2.1 Définition générale . . . . .	6
1.2.2 Travail des forces de pression . . . . .	6
1.3 Transferts thermiques . . . . .	8
1.4 Premier principe de la thermodynamique en système fermé . . . . .	9
1.4.1 Énoncés . . . . .	9
1.4.2 Comment appliquer le premier principe de la thermodynamique en système fermé ?	10
1.5 Applications . . . . .	11
1.5.1 Chauffe-eau électrique . . . . .	11
1.5.2 Explosion d'un ballon . . . . .	12
1.5.3 Chaleur reçue lors d'un cycle de Carnot . . . . .	14
1.5.4 La température du bain . . . . .	15
<b>2 Bilans d'enthalpie</b>	<b>18</b>
2.1 Enthalpie . . . . .	18
2.2 Changement de température à pression extérieure constante . . . . .	20
2.2.1 Pour une phase condensée incompressible et indilatable . . . . .	20
2.2.2 Pour un gaz parfait . . . . .	21
2.3 Enthalpie et changements d'état . . . . .	22
2.4 Enthalpie et combustions . . . . .	24

# Chapitre 1 : Bilans d'énergie

## Objectifs :

- Calculer le travail des forces de pression reçus par un système au cours de transformations mécaniquement réversibles de nature monobare ou de nature isochore.
- Dans le cas d'un gaz parfait, déterminer le travail reçu au cours d'une transformation isotherme réversible.
- Interpréter géométriquement la valeur et le signe du travail des forces de pression dans un diagramme de Watt ( $p, V$ ), dans le cas de transformations isobares, isochores et isothermes.
- Décrire qualitativement les modes de transfert thermique par conduction, convection et rayonnement.
- Déterminer le signe du transfert thermique connaissant les températures du système et de son environnement. Interpréter le cas où le système et son environnement sont à la même température.
- Expliquer en quoi le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation.
- Expliciter le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé en tenant compte de l'énergie cinétique macroscopique et de l'énergie potentielle d'interaction avec l'extérieur.
- Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.
- Déterminer la variation d'énergie interne d'un système assimilé à un gaz parfait ou à une phase condensée incompressible et indilatante en fonction de la variation de température pour une capacité thermique à volume constant indépendante de la température.

## 1.1 Équilibre d'un système thermodynamique

### 1.1.1 Systèmes ouverts, fermés et isolés

La thermodynamique est le domaine de la physique s'intéressant à la distribution de l'énergie et à ses échanges dans les systèmes physiques.

Tout comme en mécanique, il est important de bien définir le système thermodynamique d'étude.

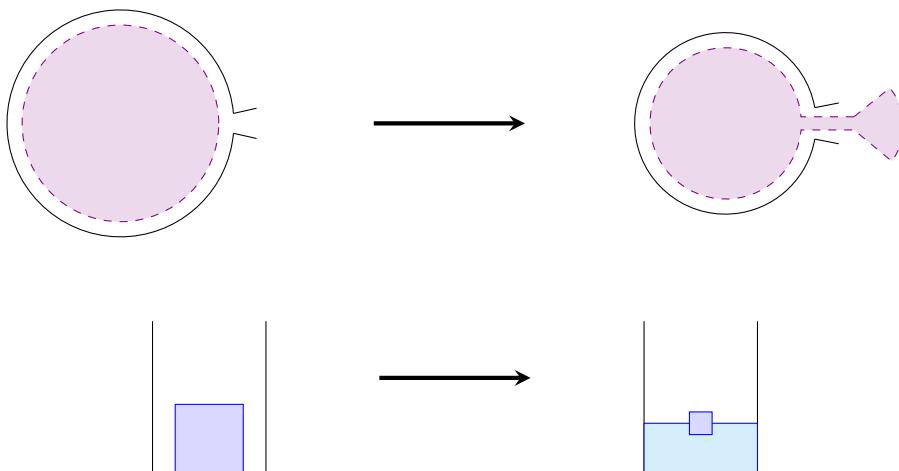


FIGURE 1.1 – Exemples de systèmes thermodynamiques. Haut : gaz s'échappant d'un ballon ; bas : fusion d'un glaçon en eau liquide.

Pour le premier exemple de la figure 1.1, le système considéré est le gaz contenu initialement dans le ballon. On pourrait cependant définir un autre système ; par exemple, le gaz uniquement contenu dans le ballon au cours du temps, qui tendra progressivement vers zéro.

Dans le deuxième exemple de la figure 1.1, on peut prendre plusieurs systèmes : le glaçon (qui n'existera progressivement plus), l'eau liquide (qui n'existe pas au départ), l'ensemble { eau liquide + glaçon } (dont la masse reste constante au cours du temps), l'ensemble { eau liquide + glaçon + verre }...

### Systèmes thermodynamiques ouvert, fermé et isolé

On dit qu'un système thermodynamique est :

- **ouvert** s'il peut perdre ou gagner de l'énergie et/ou de la matière au cours du temps ;
- **fermé** s'il peut perdre ou gagner de l'énergie (mais pas de la matière) au cours du temps ;
- **isolé** s'il ne peut perdre ou gagner ni matière, ni énergie au cours du temps.

👉 *Remarque* : La « frontière » délimitant un système thermodynamique peut être réelle ou fictive.

**Question 1** : Donner des exemples de systèmes ouverts, fermés ou isolés.

#### 1.1.2 Paramètres de contrôle et variable d'état

La thermodynamique se « limite »<sup>1</sup> à l'étude des équilibres thermodynamiques. En d'autres termes, on connaît généralement l'état initial du système, et on cherche alors à déterminer son état final, lorsque « suffisamment de temps » s'est écoulé.

Pour décrire cet équilibre, il faut donc définir des grandeurs physiques quantitatives : énergie  $\mathcal{E}$ , pression  $p$ , température  $T$ , volume  $V$ , masse  $m$ ...

#### Fonction d'état

Une **fonction d'état** est une fonction thermodynamique ne dépendant que de l'état actuel du système, et pas du chemin qu'il aura fallu parcouru pour arriver jusqu'à cet état.

L'énergie interne d'une phase condensée idéale est une fonction d'état car elle ne dépend que de la quantité (ou masse) du corps ainsi que de sa température. De même pour l'énergie interne d'un gaz parfait.

Ces grandeurs sont souvent séparées en deux catégories : les paramètres de contrôle et les variables d'état.

#### Paramètres de contrôle et variable d'état

Un **paramètre de contrôle** (ou paramètre extérieur) est une grandeur thermodynamique du système imposée par les conditions expérimentales. Il est souvent fixé au début, puis maintenu constant au cours du processus thermodynamique.

Une **variable d'état** (ou variable interne) est une grandeur thermodynamique qui se stabilise jusqu'à une valeur d'équilibre compatible avec les paramètres de contrôle.

👉 *Remarque* : Un paramètre de contrôle pour une expérience peut devenir une variable d'état pour une autre expérience, et inversement !

1. Au moins pour le premier semestre !

## 1.2 Travail mécanique

### 1.2.1 Définition générale

On admet<sup>2</sup> que l'énergie qu'un système transmet mécaniquement lors de son déplacement  $\ell$  suite à l'action d'une force  $F$  est :

$$W = F \times \ell$$

On appelle  $W$  « travail de la force  $F$  »<sup>3</sup>.

Le plus souvent, le travail reçu par un système thermodynamique se résume au travail des forces de pression.

### 1.2.2 Travail des forces de pression

Considérons un piston horizontal exposant une surface  $S$  à l'atmosphère extérieure ainsi qu'au gaz au sein du cylindre. On note  $p_{\text{ext}}$  la pression extérieure, et  $p$  la pression intérieure.

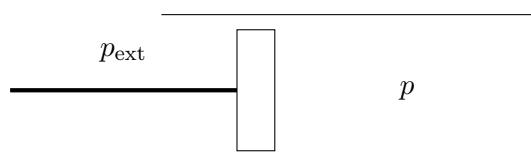


FIGURE 1.2 – Mouvement d'un piston.

**Question 2 :** Exprimer les forces pressantes intérieure et extérieure au piston.

**Question 3 :** À quelle condition sur  $p$  et  $p_{\text{ext}}$  le piston est-il immobile ? Montrer que cette condition est nécessaire et suffisante.

#### Équilibre mécanique d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique est à l'**équilibre mécanique** avec son environnement si la pression intérieure  $p$  et la pression extérieure  $p_{\text{ext}}$  sont égales.

2. Nous le démontrerons au prochain thème.

3. On note  $W$  le travail à partir de l'anglais « work ».

On exerce sur le piston une pression extérieure suffisante pour le déplacer d'une distance  $dx$  vers l'intérieur du cylindre.

**Question 4 :** Exprimer le travail élémentaire  $\delta W_p^{\text{ext}}$  des forces de pression extérieure en fonction de  $p_{\text{ext}}$ ,  $S$  et  $dx$ .

**Question 5 :** Quel est alors le travail  $\delta W$  fourni de la part du gaz intérieur au piston ?

### Convention de signes

En thermodynamique, les transferts d'énergie sont toujours comptés vis-à-vis du système étudié. Si l'énergie est cédée à l'extérieur, alors elle sera considérée comme négative ; si l'énergie provient de l'extérieur, alors elle sera considérée comme positive.

### Travail élémentaire des forces de pression

Le **travail élémentaire des forces de pression** fourni par l'extérieur à un système s'écrit :

$$\delta W_p^{\text{ext}} = -p_{\text{ext}} \, dV$$

où  $V$  représente le volume du système et  $p_{\text{ext}}$  la pression extérieure.

$dV$  est donc la variation de volume ayant lieu pendant une durée infinitésimale :

- $dV > 0$  si le volume du système augmente ;
- $dV < 0$  si le volume du système diminue.

**Question 6 :** Dans quel cas le travail des forces de pression est-il positif ? négatif ?

## 1.3 Transferts thermiques

### Quantité de chaleur

On appelle **quantité de chaleur**  $Q$  tout transfert d'énergie n'étant pas d'origine mécanique entre deux systèmes thermodynamiques.

### Thermostat

Un **thermostat** est un système idéalisé dont la température reste constante malgré ses échanges de chaleur avec un autre système thermodynamique.

👉 **Remarque** : Un thermostat peut être naturel (atmosphère, fleuve, lac...) ou artificiel (grande salle, compartiment frigorifique...).

Lors des études thermodynamiques en ATS, le milieu extérieur sera souvent considéré comme étant un thermostat : il pourra céder ou recevoir de la chaleur sans diminuer ou augmenter sa température pour autant. Il existe trois façons de faire des transferts thermiques :

- Par conduction. Il s'agit du cas où la chaleur se transmet de proche en proche dans un milieu, chaque élément de volume échangeant de la chaleur avec les éléments voisins si leur température est différente. On peut améliorer ce type de transfert en utilisant des matériaux très conducteurs (marbre, eau, métal...), ou le limiter avec des matériaux peu conducteurs (air, vide, bois...).
- Par convection. Il s'agit du cas où la chaleur s'accompagne du déplacement macroscopique d'un fluide. Au cours de la convection, des éléments de fluide plus chauds se retrouvent dans des régions de température plus basse, où ils cèdent leur surplus énergétique avant de rejoindre, une fois refroidis, leur région d'origine. On peut améliorer ce type de transfert en maximisant les flux de matière (vent, soufflerie dans de grands espaces...), ou le limiter en empêchant tout transfert macroscopique (double vitrage, faible surface de contact avec l'atmosphère...).
- Par rayonnement. Il s'agit du cas où la chaleur est dissipée par des radiations électromagnétiques. L'émissivité (capacité d'un matériau à émettre par rayonnement thermique par élément de surface) et l'absorptivité (capacité d'un matériau à absorber un rayonnement thermique par élément de surface) sont égales ; ainsi, seules la surface de rayonnement et le choix du matériau peuvent modifier ce type de transfert. Il est cependant impossible de l'annuler, sauf à température nulle.

Dans tous ces cas, les transferts thermiques se font des zones de hautes températures vers les zones de basses températures.

**Question 7** : Dans quel cas n'existe-t-il plus de transferts thermiques ?

### Équilibre thermique d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique est à l'**équilibre thermique** avec son environnement si la température intérieure  $T$  et la température extérieure  $T_{\text{ext}}$  sont égales. Il n'y a alors pas d'échanges thermiques entre l'extérieur et l'intérieur du système.

**Transformation adiabatique**

On appelle transformation **adiabatique** une transformation thermodynamique pour laquelle aucun échange de chaleur n'a lieu avec l'extérieur :

$$Q = 0$$

👉 *Remarque* : On modélise parfois des transformations thermodynamiques rapides comme adiabatiques, car la chaleur n'a alors pas le temps de s'écouler significativement dans un sens ou dans l'autre. Si on considère le processus comme adiabatique, les parois du système ne doivent pas laisser la chaleur passer : on dit que les parois sont *calorifugées*.

**Question 8** : Rappeler l'expression de la puissance thermique apportée par effet Joule pour un résistor de résistance  $R$  parcouru par un courant  $I$ .

**Question 9** : Quelle est donc la chaleur  $Q_J$  apportée par effet Joule pendant une durée  $\Delta t$ , en supposant le courant constant ?

## 1.4 Premier principe de la thermodynamique en système fermé

### 1.4.1 Énoncés

**Énoncé du premier principe de la thermodynamique en système fermé**

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive  $\mathcal{E}$  appelée énergie (totale), qui ne peut être qu'échangée avec l'extérieur sous forme de travail  $W^{\text{ext}}$  ou de chaleur  $Q^{\text{ext}}$  :

$$\Delta\mathcal{E} = W^{\text{ext}} + Q^{\text{ext}}$$

👉 *Remarque* : Cette loi est bien un principe indémontrable, mais totalement vérifiable expérimentalement : l'énergie ne peut ni se créer, ni disparaître ; on peut uniquement la transformer. On attend sinon avec impatience la première machine qui crée davantage d'énergie que ce qu'elle n'en consomme...

Pour un système thermodynamique fermé, on se situe généralement à vitesse constante et à énergie potentielle constante : on a donc  $\mathcal{E}_c = \text{cste}$  et  $\mathcal{E}_p = \text{cste}$ , c'est-à-dire  $\Delta\mathcal{E}_c = 0$  et  $\Delta\mathcal{E}_p = 0$ . Il vient alors que  $\Delta\mathcal{E} = \Delta U = U_f - U_i$ .

### ♥ Reformulation du premier principe de la thermodynamique en système fermé

Pour tout système thermodynamique fermé dont les énergie cinétique et potentielle restent constantes, l'énergie interne  $U$  ne peut être qu'échangée avec l'extérieur sous forme de travail  $W^{\text{ext}}$  ou de chaleur  $Q^{\text{ext}}$  :

$$\Delta U = W^{\text{ext}} + Q^{\text{ext}}$$

👉 **Remarque :** Afin d'alléger les notations, on écrit souvent  $W$  et  $Q$  au lieu de  $W^{\text{ext}}$  et  $Q^{\text{ext}}$ .

**Question 10 :** Supposons qu'un système thermodynamique (phase condensée idéale ou gaz parfait), soumis uniquement à des forces de pression, garde un volume constant. Que vaut  $W$ ? En déduire que  $Q = C_V \times \Delta T$ .

### Chaleur apportée à un système thermodynamique lors d'un processus isochore

La **chaleur apportée à un système thermodynamique** (phase condensée idéale ou gaz parfait) **lors d'un processus isochore** est :

$$Q^{\text{iso-}V} = C_V \times \Delta T$$

### 1.4.2 Comment appliquer le premier principe de la thermodynamique en système fermé ?

Il convient de suivre, dans l'ordre, ces étapes afin d'appliquer ce principe :

1. On définit un système fermé  $\Sigma$  d'étude (pas d'entrée ou de sortie de matière dans le système) ;
2. On exprime son énergie interne à l'état initial  $U_i$  et à l'état final  $U_f$  en fonction des données de l'énoncé ; on en déduit la différence d'énergie interne  $\Delta U = U_f - U_i$  ;
3. On exprime  $W^{\text{ext}}$  et/ou  $Q^{\text{ext}}$  pour la transformation ;
4. On applique le premier principe à  $\Sigma$  pour déterminer la grandeur recherchée.

## 1.5 Applications

### 1.5.1 Chauffe-eau électrique

#### PROBLÉMATIQUE

Considérons un chauffe-eau électrique constitué de parois calorifugées mais ayant en son sein une résistance électrique  $R = 50 \Omega$  parcouru par un courant constant  $I = 5 \text{ A}$ . La contenance du chauffe-eau est  $V = 100 \text{ L}$ .

On assimile l'eau à une phase condensée idéale de masse volumique  $\mu = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  et de capacité thermique massique à volume constant  $c_V = 4,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ; ce sera le système d'étude lors de ce problème.

Quelle est la durée nécessaire  $\Delta t$  pour faire passer l'eau de  $T_i = 20^\circ\text{C}$  à  $T_f = 60^\circ\text{C}$ ?

**Question 11 :** Que peut-on dire du volume de l'eau au cours de sa chauffe ? Justifier. En déduire la valeur du travail des forces de pression dans ce cas.

#### Travail isochore des forces de pression

Le **travail isochore des forces de pression** est nul :

$$W_p^{\text{iso-}V} = 0$$

**Question 12 :** Exprimer  $U_i$  et  $U_f$ , énergies internes de l'eau avant et après la chauffe, ainsi que  $Q$ , chaleur reçue par l'eau au cours de la chauffe.

**Question 13 :** Appliquer le premier principe de la thermodynamique, et en déduire la valeur de  $\Delta t$ .

### 1.5.2 Explosion d'un ballon

#### PROBLÉMATIQUE

Un ballon de baudruche possède un volume d'air initial  $V_i = 3\text{ L}$  à la température  $T_i = 15^\circ\text{C}$ , sous pression atmosphérique  $p_{\text{atm}} = 1\text{ bar}$ . On chauffe lentement le ballon.

Quelle doit être la puissance de chauffe  $\mathcal{P}_C$  pour que ce ballon explose en une durée  $\Delta t = 1\text{ min}$ , sachant que son volume maximal est  $V_{\text{max}} = 5V_i$ ? L'air sera modélisé par un gaz parfait diatomique, de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ . On néglige toute perte thermique à travers les parois du ballon.

**Question 14 :** Que peut-on dire de la pression extérieure ? Pourquoi peut-on dire que la pression intérieure est constante ?

**Question 15 :** Montrer que  $T_f = 5T_i$ .

**Question 16 :** Exprimer  $U_i$  et  $U_f$ , énergies internes de l'air avant et après la chauffe, en fonction de  $p_{\text{atm}}$  et  $V_i$ .

**Question 17 :** On part d'un volume  $V_i$  pour finir à un volume  $V_f$  à la pression extérieure constante  $p_{\text{ext}}$ . Que vaut le travail monobare des forces de pression ?

#### Travail monobare/isobare des forces de pression

Le **travail monobare des forces de pression** pour évoluer du volume initial  $V_i$  au volume initial  $V_f$  est égal à :

$$W_p^{\text{mono-}p} = -p_{\text{ext}} \times (V_f - V_i)$$

Le résultat ci-dessus reste vrai pour une transformation isobare, puisqu'il s'agit d'un cas particulier de transformation monobare.

**Question 18 :** Exprimer  $W$  et  $Q$ , travail reçu et chaleur reçue par l'air au cours de la chauffe.

**Question 19 :** Appliquer le premier principe de la thermodynamique, et en déduire la valeur de  $\mathcal{P}_C$ .

### 1.5.3 Chaleur reçue lors d'un cycle de Carnot

#### PROBLÉMATIQUE

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur ditherme : il s'agit de celui permettant le meilleur rendement.

On admet que la chaleur reçue  $Q_c$  lors de l'étape de combustion a lieu lors d'une détente à température constante  $T_c = 800^\circ\text{C}$ . initialement, la mole de gaz parfait monoatomique ( $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ) est au volume  $V_i = 50\text{ cm}^3$  ; le volume final  $V_f$  est le double de  $V_i$ .

Que vaut  $Q_c$  ?

**Question 20 :** On part d'un gaz parfait, initialement au volume  $V_i$  pour finir à un volume  $V_f$ . Que vaut le travail isotherme des forces de pression ?

#### Travail isotherme des forces de pression d'un gaz parfait

Le travail isotherme des forces de pression pour faire évoluer un gaz parfait du volume initial  $V_i$  au volume final  $V_f$  est égal à :

$$W_p^{\text{iso-}T,\text{G.P.}} = -n R T \times \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

**Question 21 :** Que vaut  $\Delta U$ , variation de l'énergie interne du gaz ? Que remarque-t-on quant au lien température-chaleur ?

**Question 22 :** En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer  $Q_c$ . Faire l'application numérique.

#### 1.5.4 La température du bain

##### PROBLÉMATIQUE

On désire prendre un bain dans une baignoire de volume  $V = 100 \text{ L}$ . On dispose, pour la remplir, d'un réservoir d'eau chaude à  $T_C = 60^\circ\text{C}$  et d'un réservoir d'eau froide à  $T_F = 18^\circ\text{C}$ .

On suppose que l'eau liquide est une phase condensée idéale, et on néglige toute perte thermique ainsi que la capacité thermique de la baignoire. Quelle masse d'eau chaude doit-on verser dans la baignoire afin d'avoir une température finale  $T = 32^\circ\text{C}$  ?

**Question 23 :** Que peut-on dire de la masse volumique de l'eau chaude et de l'eau froide ?

**Question 24 :** Quel système va-t-on étudier ici ?

**Question 25 :** Exprimer l'énergie interne initiale  $U_i$  en fonction de  $m_F$  (masse initiale d'eau froide),  $m_C$  (masse initiale d'eau chaude),  $T_F$ ,  $T_C$  et  $c_V$  (capacité thermique massique de l'eau à volume constant).

**Question 26 :** De même : exprimer l'énergie interne finale  $U_f$  en fonction de  $m_F$ ,  $m_C$ ,  $T$  et  $c_V$ .

**Question 27 :** De quoi pourrait-on qualifier la transformation ? (Isotherme, isobare, etc.) ? En déduire les expressions du travail  $W$  et de la chaleur  $Q$  échangées avec l'extérieur.

**Question 28 :** On note  $M = m_F + m_C$  la masse totale d'eau. En appliquant le premier principe, déterminer  $m_C$ .

## Questions de cours

### À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Donner l'expression du travail élémentaire des forces de pression  $\delta W_p^{\text{ext}}$  fourni par l'extérieur à un système thermodynamique. Comment l'interpréter physiquement (en particulier : son signe) ?
- Qu'est-ce qu'une transformation isochore ? Démontrer que l'expression du travail isochore des forces de pression est  $W_p^{\text{iso}-V} = 0$ .
- Qu'est-ce qu'une transformation monobare ? Démontrer que l'expression du travail monobare des forces de pression est  $W_p^{\text{mono}-p} = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$ .
- Qu'est-ce qu'une transformation isotherme ? Démontrer que l'expression du travail isotherme des forces de pression d'un gaz parfait est  $W_p^{\text{iso}-T, \text{G.P.}} = -nRT \times \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ .
- Énoncer le premier principe de la thermodynamique. Que représente-t-il physiquement ?
- Exercice du chauffe-eau électrique.

- Exercice de l'explosion d'un ballon.
- Exercice du cycle de Carnot.
- Exercice de la température du bain.
- Établir l'expression de  $Q$  pour une transformation isochore d'une phase condensée idéale ou d'un gaz parfait.

# Chapitre 2 : Bilans d'enthalpie

## Objectifs :

- Exprimer l'enthalpie d'un système.
- Déterminer la variation d'enthalpie d'un système assimilé à un gaz parfait ou à une phase condensée incompressible et indilatable en fonction de la variation de température pour une capacité thermique à pression constante indépendante de la température.
- Exprimer le premier principe sous la forme d'un bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare.
- Exploiter l'extensivité de l'enthalpie.
- Déterminer le transfert thermique reçu par un corps pur lors d'un changement d'état à pression constante.
- Déterminer le transfert thermique reçu par un système réactionnel lors d'une combustion complète réalisée à température et à pression constantes, à partir du pouvoir calorifique adapté et des paramètres du système.
- Déterminer la masse de  $\text{CO}_2$  produite lors du dégagement d'une énergie donnée par combustion complète d'un hydrocarbure, les données nécessaires étant fournies.

## 2.1 Enthalpie

Pour une transformation isochore et uniquement soumise à des forces de pression, on a démontré que  $Q = \Delta U = C_V \times \Delta T$ . Cependant, un grand nombre de transformations usuelles a lieu à pression extérieure constante, et donc à volume qui varie.

Prenons l'exemple d'une transformation quasi-statique et monobare.

**Question 1 :** Quel lien a-t-on alors entre  $p$  et  $p_{\text{ext}}$  ? Justifier.

**Question 2 :** En déduire alors que  $dU = -pdV + \delta W_{\neq p} + \delta Q$  lors d'une transformation infinitésimale, où  $\delta W_{\neq p}$  est le travail élémentaire des actions autres que celles de pression.

### Définition de l'enthalpie

L'**enthalpie** est une fonction d'état extensive, définie par :

$$H = U + pV$$

Elle correspond à une énergie d'origine microscopique, comme l'énergie interne  $U$ , à laquelle on rajoute « l'énergie des forces de pression ».

👉 **Remarque :** L'enthalpie est bien une fonction d'état, car  $U$  l'est, et  $p$  et  $V$  sont des paramètres d'état.

Il faut faire l'analogie entre mécanique et thermodynamique pour comprendre l'intérêt de l'enthalpie :

- en mécanique, l'énergie macroscopique d'un système est *a priori* uniquement son énergie cinétique  $\mathcal{E}_c$ . On rajoute alors l'énergie des interactions que ce système a avec l'extérieur (c'est l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p$ ) pour déterminer l'énergie mécanique  $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$  ;
- en thermodynamique, l'énergie microscopique d'un système est *a priori* uniquement son énergie interne  $U$ . On rajoute alors l'énergie des interactions que ce système a avec la pression extérieure (c'est la partie «  $p \times V$  ») pour déterminer l'enthalpie  $H = U + pV$ .

**Question 3 :** Exprimer  $dH$  pour une transformation quasi-statique. Que devient cette expression si l'on rajoute l'hypothèse de pression extérieure constante ?

### ♥ Premier principe de la thermodynamique en termes d'enthalpie (ou : premier principe enthalpique)

Pour une transformation isobare ou une transformation monobare dont les états initial et final sont des états d'équilibre, le premier principe de la thermodynamique peut se réécrire :

$$\Delta H = W_{\neq p} + Q$$

avec  $W_{\neq p}$  le travail autre que celui des forces de pression.

👉 **Remarque :** Pour obtenir ce résultat, on a fait l'hypothèse d'une transformation quasi-statique. Cependant, puisque l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend que des états initial et final, indépendamment de ce qui a pu se passer pendant le processus. Ainsi, le résultat reste toujours valable.

### Chaleur apportée à un système thermodynamique lors d'un processus isobare

La chaleur apportée à un système thermodynamique (phase condensée idéale ou gaz parfait) lors d'un processus isobare est :

$$Q^{\text{iso-}p} = \Delta H$$

## 2.2 Changement de température à pression extérieure constante

### 2.2.1 Pour une phase condensée incompressible et indilatable

#### Variation d'enthalpie d'une phase condensée idéale

La variation d'enthalpie d'une phase condensée incompressible et indilatable est proportionnelle à la variation de température, dans le domaine des températures ordinaires :

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

La constante  $C_p$  est appelée **capacité thermique à pression constante**, et s'exprime en joule par kelvin  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Question 4 :** Prenons l'exemple d'un kilogramme d'eau liquide, dont le volume vaut  $V_4 = 1,000 \text{ L}$  à  $4^\circ\text{C}$  et  $V_{54} = 0,986 \text{ L}$  à  $54^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique  $p \approx 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Calculer la variation d'énergie interne  $\Delta U$  de ce système lorsqu'il passe de  $4^\circ\text{C}$  à  $54^\circ\text{C}$ , sachant que  $c_V(\text{eau liquide}) = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Question 5 :** Calculer également la variation  $\Delta(p \times V)$ . Quelle remarque peut-on faire ?

#### Capacité thermique d'une phase condensée idéale

Pour une phase condensée,  $\Delta(pV) \ll \Delta U$ , donc  $\Delta H \approx \Delta U$  et donc  $C_V \approx C_p$ . On note alors  $C$  la **capacité thermique de la phase condensée idéale**, qu'elle soit à volume constant ou à pression constante.

On note souvent  $c = \frac{C}{m}$  la **capacité thermique massique** de la phase condensée idéale étudiée.

On a donc :

$$\Delta H = C \times \Delta T = m \times c \times \Delta T$$

## 2.2.2 Pour un gaz parfait

### Variation d'enthalpie d'un gaz parfait

La variation d'enthalpie d'un gaz parfait est proportionnelle à la variation de température :

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

La constante  $C_p$  est appelée **capacité thermique à pression constante**, et s'exprime en joule par kelvin  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Question 6 :** En partant de la définition de l'enthalpie, montrer que  $C_p \times \Delta T = C_V \times \Delta T + nR \times \Delta T$ .

**Question 7 :** En déduire une expression simple de  $C_p - C_V$ . Que vaut alors  $C_{p,m} - C_{V,m}$  ?

### Indice adiabatique

L'**indice adiabatique** (ou **coefficient de Laplace**)  $\gamma$  d'un gaz parfait est défini par le rapport des capacités thermiques à pression et à volume constant :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

 **Remarque :** Pour un gaz parfait monoatomique,  $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$ ; pour un gaz parfait diatomique,  $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ .

**Question 8 :** Déduire des questions précédentes et de la définition de l'indice adiabatique une expression de  $C_V$  en fonction de  $n$ ,  $R$  et  $\gamma$ .

**Question 9 :** De même, déterminer une expression de  $C_p$  en fonction de  $n$ ,  $R$  et  $\gamma$ .

### Capacités thermiques pour un gaz parfait

Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante d'un gaz parfait peuvent s'exprimer simplement en fonction de la quantité  $n$  de gaz, de la constante des gaz parfaits  $R$  et de l'indice adiabatique  $\gamma$  :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

## 2.3 Enthalpie et changements d'état

Notons  $H$  l'enthalpie du corps pur étudié,  $Q$  la chaleur absorbée pendant la transition de phase et  $W$  le travail reçu.  $f$  désignera l'état final du corps pur lorsque la transition de phase est tout juste dépassée, et  $i$  l'état initial du corps pur juste avant que la transition de phase n'ait lieu.

**Question 10 :** Justifier le fait que :  $H_f - H_i = Q$ .

**Question 11 :** Que vaudrait la différence d'enthalpie lors de la transition inverse ?

### Enthalpie massique de changement d'état

Soit un corps pur de masse  $m$  passant d'une phase 1 à une phase 2 à une température constante et une pression constante. L'**enthalpie massique de changement d'état**  $\Delta_{1 \rightarrow 2}h$  de cette transition correspond à la chaleur absorbée par une unité de masse de ce corps pur au cours de la transition :

$$H_2(T_t) - H_1(T_t) = m \times \Delta_{1 \rightarrow 2}h$$

On note parfois cette quantité  $\ell_{1 \rightarrow 2}$ , anciennement dénommée chaleur latente.

On a notamment  $\Delta_{2 \rightarrow 1}h = -\Delta_{1 \rightarrow 2}h$  : l'énergie nécessaire pour la fusion est par exemple opposée à l'énergie nécessaire pour la solidification.

► **Remarque :** L'enthalpie de fusion de l'eau vaut  $\Delta_{\text{fus}}h(\text{eau}) = 333 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  ; l'enthalpie de vaporisation de l'eau vaut  $\Delta_{\text{vap}}h(\text{eau}) = 2257 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### Signe de l'enthalpie de changement d'état

L'enthalpie de changement d'état lors du passage d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est positive : on reçoit de la chaleur pour mettre en place du désordre.

L'enthalpie de changement d'état lors du passage d'une phase peu ordonnée à une phase plus ordonnée est négative : on cède de la chaleur pour mettre en place de l'ordre.

**Question 12 :** Quelle quantité de chaleur doit-on fournir à un kilogramme d'eau liquide, initialement à la température  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ , pour qu'il devienne solide à la température  $T_2 = -10^\circ\text{C}$  ?

## 2.4 Enthalpie et combustions

### Combustion, combustible et comburant

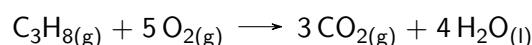
Une **combustion** est une transformation chimique caractérisée notamment par une forte libération de chaleur vers l'extérieur.

Le **combustible** est la substance qui « brûle » (bois, hydrocarbure<sup>a</sup>...) alors que le **comburant** est la substance qui entretient la combustion (très souvent, le dioxygène).

Les combustions sont des transformations le plus souvent **totales** : elles ne cessent que lorsque le comburant ou le combustible viennent à manquer. L'un ou l'autre (voire les deux) est donc le réactif limitant.

*a.* Un hydrocarbure est un composé organique ne contenant que les éléments carbone C et hydrogène H. Il est donc de la forme  $C_nH_m$  avec  $n$  et  $m \in \mathbb{N}^*$ .

Considérons la combustion, supposée totale, du propane  $C_3H_8$  gazeux :



On donne les masses molaires des différentes espèces chimiques ainsi que la masse volumique du propane :

- $M(C_3H_8) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $M(O_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $M(CO_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- $\rho(O_2) = 1,35 \text{ kg/m}^3$  dans les conditions normales de pression et de température.

**Question 13 :** On introduit un kilogramme de propane dans le réacteur, et trois litres de dioxygène. Calculer les quantités initiales  $n(C_3H_8)$  et  $n(O_2)$  de propane et de dioxygène dans le réacteur.

**Question 14 :** Établir le tableau d'avancement de la combustion.

**Question 15 :** Déterminer le réactif limitant et l'avancement final  $\xi_f$ .

**Question 16 :** Quelles quantités de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et d'eau liquide ont été produites ?

**Question 17 :** Déterminer les masses  $m(\text{CO}_2)$  de dioxyde de carbone et  $m(\text{H}_2\text{O})$  d'eau correspondantes.

### Pouvoir calorifique supérieur

On appelle **pouvoir calorifique supérieur** (PCS) la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de masse de combustible, la chaleur étant totalement récupérée tout au long de la combustion. Il s'exprime, dans le Système International, en joule par kilogramme  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .<sup>a</sup>

Cela implique que les espèces présentes dans le réacteur sont à la même température du début à la fin de la transformation, et que l'eau produite est sous forme liquide. Il s'agit de la limite supérieure de l'énergie récupérable lors de cette combustion.

<sup>a</sup>. Dans la littérature, le PCS est parfois donné en  $\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ ... ce qui rend le tout confus, puisqu'on utilise le même symbole pour deux grandeurs proches mais différentes.

**Question 18 :** Le PCS du propane est de  $48,9 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Déterminer la chaleur maximale  $Q_{\max}$  libérée par la combustion d'un kilogramme de propane.

**Question 19 :** Estimer le « rendement écologique », qui correspond à la masse de dioxyde de carbone produite par unité d'énergie produite.

#### Pouvoir calorifique inférieur

On appelle **pouvoir calorifique inférieur** (PCI) la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de masse de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée.

On a donc  $\text{PCI} = \text{PCS} - Q_{\text{vaporisation}}(\text{eau})$ .

**Question 20 :** On rappelle que l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est de  $\Delta_{\text{vap}}h(\text{eau}) = 2257 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Déterminer la chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau lors de la combustion d'un kilogramme de propane.

**Question 21 :** Le PCI du propane est de  $45,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Est-ce cohérent ?

## Questions de cours

### À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Donner la définition de l'enthalpie, puis l'expression du premier principe enthalpique. À quelle(s) condition(s) cette version du premier principe est-elle utilisable ?
- Donner l'expression de l'enthalpie d'une phase condensée idéale en fonction notamment de sa capacité thermique massique à pression constante  $c_p$ . Pour quelle raison peut-on dire que  $\Delta H \approx \Delta U$  (et donc que  $c_p = c_V = c$ ) ?
- Définir l'indice adiabatique  $\gamma$ . Donner les expressions de  $C_V$  et  $C_p$  pour un gaz parfait en fonction de  $n$ ,  $R$  et  $\gamma$ .
- Rappeler la définition de l'enthalpie de changement d'état. Quelle est son unité, dans le système international ? Comment interpréter son signe ?
- Donner les définitions du pouvoir calorifique supérieur et du pouvoir calorifique inférieur.