**Thermodynamique | Chapitre 3 | Cours**

# θ3 · Transformations monobares

## I - Enthalpie

### I.1 - Définition

L'enthalpie, notée $H$, est une fonction d'état extensive et additive définie par : $\boxed{H = U + PV}$

Enthalpie molaire : $H_m = U_m + PV_m$

Enthalpie massique : $h = u + P\mathrm{v}$

### I.2 - Capacité thermique à pression constante

On définit la **capacité thermique à pression constante** $\mathrm{C_P}$ d'un système :

$$\boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

$\mathrm{C_P}$ représente l'énergie qu'il faut fournir au système pour élever sa température de 1 K, à pression fixée.

### I.3 - Cas du gaz parfait

Pour un GP, on a :

$$H = U + PV = \frac{nRT}{\gamma - 1} + nRT \quad \Rightarrow \quad \boxed{H = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\, nRT}$$

On en déduit :

$$\boxed{C_P = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta \mathrm{H} = C_P\, \Delta T = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T}$$

Remarque :

Pour un GP, on vient de voir que : $H_m = U_m + RT \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_{p,m} = C_{\mathrm{V,m}} + \mathrm{R}}$

On définit le **coefficient de Laplace** $\gamma$ d'un GP par : $\boxed{\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}}$

Cela permet d'en déduire : $\boxed{C_{\mathrm{V,m}} = \frac{R}{\gamma - 1}}$ et $\boxed{C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}}$

Application :

- GP monoatomique : $\gamma = \frac{5}{3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_V = \frac{3}{2} n\mathrm{R}} \quad \boxed{C_P = \frac{5}{2} n\mathrm{R}}$
- GP diatomique avec liaison rigide : $\gamma = \frac{7}{3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_V = \frac{5}{2} n\mathrm{R}} \quad \boxed{C_P = \frac{7}{2} n\mathrm{R}}$

### I.4 - Cas du liquide idéal

Pour un PCII, on a :

$$H = U + PV \quad \Rightarrow \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \simeq C_V + \alpha\, PV$$

Avec $\alpha = \frac{1}{\mathrm{V}}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{P}} \sim 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1}$ le coefficient de dilatation isobare.

On en déduit (équation massique) : $\boxed{c_P = c_V + \alpha\, P\mathrm{v}}$

Ordre de grandeur :

$$\begin{cases} c_V(\text{eau}) = 4\,180\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1} \\ \text{v} = \dfrac{1}{\rho} = 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1} \\ P \sim 1\ bar = 10^5\ Pa \\ \alpha \sim 10^{-4}\ \text{K}^{-1} \end{cases} \Rightarrow \alpha\, P\text{v} = 10^{-2} \ll c_V \quad \Rightarrow \quad \boxed{c_P \simeq c_V}$$

Conclusion :

Pour les PCII, on définit **la** capacité thermique : $\boxed{C = C_V = C_P = cte}$

Ainsi : $\boxed{\Delta H = \Delta U = C\,\Delta T}$

Ordre de grandeur à retenir :

$$\boxed{\text{c(eau)} = 4\,180\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

# II - Premier principe pour les transformations monobares

## II.1 - Réécriture du premier principe

Soit un système fermé subissant une transformation monobare (ou isobare). On suppose que l'équilibre mécanique est atteint pour les états extrémaux (EI et EF).

Ainsi, $P_{ext} = cte = P_i = P_f$

Le premier principe donne : $\Delta\mathcal{E}_m^{macro} + \Delta U = W_{fp} + Q + W_u$

Avec $W_u = \int \mathcal{P}_u dt$ les travaux et chaleurs utiles.

Or,

$$W_{fp} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = -P_{ext}\int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{ext}\left(V_f - V_i\right)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_m^{macro} + \left(U_f - U_i\right) &= -P_{ext}\left(V_f - V_i\right) + W_u + Q \\ \Delta\mathcal{E}_m^{macro} + \left(U_f + P_{ext}V_f\right) - \left(U_i + P_{ext}V_i\right) &= W_u + Q \\ \Delta\mathcal{E}_m^{macro} + \left(H_f - H_i\right) &= W_u + Q \\ \Delta\mathcal{E}_m^{macro} + \Delta H &= W_u + Q \end{aligned}$$

Bilan :

Pour les **transformations monobares** ou **isobare** d'un système fermé, avec équilibre mécanique dans l'EI et l'EF, le premier principe s'écrit :

$$\boxed{\Delta\mathcal{E}_m^{macro} + \Delta H = W_u + Q} \quad et \quad \boxed{d\mathcal{E}_m^{macro} + dH = \delta W_u + \delta Q}$$

En particulier, lorsque le système est macroscopiquement au repos : $\boxed{dH = \delta W_u + \delta Q}$

## II.2 - Application : cycle de Lenoir

On considère le cycle suivant. Calculer $W$ et $Q$ pour l'étape 01.

Travail :

$$W_{01} = -\int_0^1 P_{ext}\, dV = -P_0\int_0^1 dV = -P_0(V_1 - V_0)$$

Chaleur : deux méthodes

- Grâce à l'enthalpie : transformation monobare, donc le premier principe (version enthalpique) donne :

$$\boxed{\Delta H_{01} = Q_{01} = C_p(T_1 - T_0)}$$

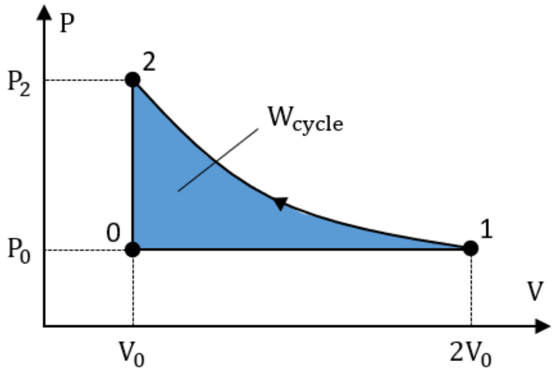
Cette méthode est à privilégier !

- Via l'énergie interne : d'après le premier principe :

$$\Delta U_{01} = C_V(T_1 - T_0) = W_{01} + Q_{01}$$

Donc :

$$Q_{01} = C_V(T_1 - T_0) + P_0(V_1 - V_0) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_0) + nR(T_1 - T_0) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_0) = C_p(T_1 - T_0)$$




## III - Calorimétrie

### III.1 - Principe

La calorimétrie désigne l'ensemble des techniques de mesure des transferts thermiques, permettant notamment de déterminer expérimentalement des capacités thermiques.

Les mesures sont faites à pression atmosphérique ($P_{ext} = cte = 1$ bar) dans un **calorimètre**, dont le rôle est de limiter au maximum les échanges d'énergies avec le milieu extérieur ($Q \simeq 0$)

En calorimétrie, le premier principe devient donc :

$$\boxed{\Delta \mathrm{H} = \mathrm{W_u}}$$

### III.2 - Valeur en eau du calorimètre

Définition :

On appelle **valeur en eau** $\mu$ d'un corps, la masse d'eau fictive qui aurait la même capacité thermique que le corps.

$$\boxed{C_{corps} = \mu_{corps} \cdot c_{eau}}$$

Application : TD ex n°1

On place dans un calorimètre une masse $m_1$ d'eau liquide à la température $T_1$. On ajoute une masse $m_2$ d'eau liquide à la température $T_2$.

**Système** : { eau 1 + eau 2 + calorimètre}. C'est un système fermé.

Le premier principe donne :

$$\Delta H_{\{1+2+calo\}} = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{calo}$$

Ainsi,

$$m_1\, c_{eau}\left(T_f - T_1\right) + m_2\, c_{eau}\left(T_f - T_2\right) + \underbrace{C_{calo}}_{\mu_{calo}\, c_{eau}}\left(T_f - T_1\right) = 0$$

Donc :

$$\boxed{\mu_{calo} = -\frac{m_1\left(T_f - T_1\right) + m_2\left(T_f - T_2\right)}{T_f - T_1}}$$

### III.3 - Méthode électrique

On place dans un calorimètre une masse $m_1$ d'eau liquide à la température $T_1$. On place dans l'eau une résistance R, parcouru par un courant I pendant Δt.

**Système** : { eau + calorimètre}. C'est un système fermé.

Le premier principe donne :

$$\Delta H = \Delta H_{eau} + \Delta H_{calo} = RI^2 \Delta t$$

Ainsi,

$$m_1\, c_{eau}\,(T_f - T_1) + \mu_{calo}\, c_{eau}(T_f - T_1) = RI^2 \Delta t$$

Donc :

$$\boxed{c_{eau} = -\frac{RI^2 \Delta t}{(m_1 + \mu_{calo})(T_f - T_1)}}$$

### III.4 - Mesure d'une capacité thermique

On place dans un calorimètre une masse $m_1$ d'eau liquide à la température $T_1$. On place dans l'eau un solide de masse $m_2$ de capacité thermique $c_{solide}$ inconnue à la température $T_2$

**Système** : { eau + solide + calorimètre }. C'est un système fermé.

Le premier principe donne :

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{calo}$$

Ainsi,

$$m_1\, c_{eau}\,(T_f - T_1) + m_2\, c_{solide}\,(T_f - T_2) + \mu_{calo}\, c_{eau}\,(T_f - T_1) = 0$$

Donc :

$$(m_1 + \mu_{calo})\, c_{eau}\,(T_f - T_1) + m_2\, c_{solide}(T_f - T_2) = 0$$

Donc :

$$\boxed{c_{solide} = -\frac{(m_1 + \mu_{calo})\, c_{eau}\,(T_f - T_1)}{m_2\,(T_f - T_2)}}$$

## IV - Enthalpie de changement d'état

### IV.1 - Définition

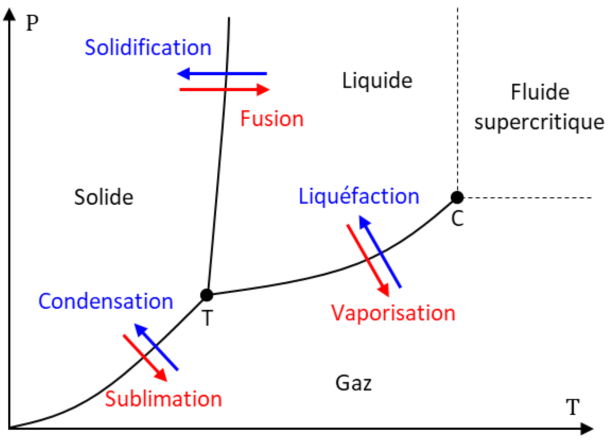
Rappel :

Lorsqu'on effectue un changement d'état à T constante, alors P est constante. Il s'agit donc d'une transformation monobare.

Définition :

On appelle **enthalpie de changement d'état** (ou **chaleur latente**) d'un corps pur, notée $L$ ou $\Delta H$, la variation d'enthalpie de la réaction :

Corps pur $_{(1)}$ → Corps pur $_{(2)}$




Exemple :

- $\boxed{\Delta h_{fus} = \ell_{fus} \geq 0}$ l'enthalpie massique de fusion.
- $\boxed{\Delta h_{vap} = \ell_{vap} \geq 0}$ l'enthalpie massique de vaporisation.
- $\boxed{\Delta h_{sub} = \ell_{sub} \geq 0}$ l'enthalpie massique de sublimation.

Remarque :

Le premier principe appliqué à un système fermé changeant d'état (sans puissance utile) donne : $\Delta h = q$

Ainsi, si $\Delta h > 0$, alors $q > 0$ donc le système reçoit de l'énergie. C'est une réaction **endothermique**.

Ici, il faut fournir de l'énergie pour briser les interactions entre les entités lors des changements d'état : solide → liquide → gaz.

Propriété :

Les réactions inverses ont une enthalpie de changement d'état opposée :

- $\boxed{\Delta \mathrm{h_{sol}} = -\Delta \mathrm{h_{fus}} \leq 0}$ solidification
- $\boxed{\Delta \mathrm{h_{liq}} = -\Delta \mathrm{h_{vap}} \leq 0}$ liquéfaction
- $\boxed{\Delta \mathrm{h_{con}} = -\Delta \mathrm{h_{sub}} \leq 0}$ condensation

Cette fois, $\Delta h < 0$ donc le système cède de l'énergie. C'est une réaction **exothermique**.

## IV.2 - Méthode

Pour une transformation monobare, éventuellement avec un changement d'état, il faut :

- Ecrire le premier principe sous forme enthalpique : $\Delta H = W_u + Q$
- Utiliser le fait que $H$ soit une fonction d'état additive pour calculer $\Delta H_{\{S\}}$ sur le chemin de notre choix : $\Delta H_{\{S\}} = \sum \Delta H_i$.
- Calculer les $\Delta H_i$
  - Cas d'un changement de température uniquement : $\Delta H = C_P \, \Delta T$
  - Cas d'un changement d'état complet (phase 1 → phase 2) : $\Delta H = m \, \Delta h_{1\to 2}$
  - Cas d'un changement d'état partiel (phase 1 → phase 2) : $\Delta \mathrm{H} = m \, x_2 \, \Delta h_{1\to 2}$

Avec $x_2$ la fraction massique du corps dans la phase 2 en fin de réaction.

## IV.3 - Application : préparation d'un thé glacé

Énoncé du TD :

On souhaite réaliser du thé glacé (assimilé à de l'eau), en mettant un volume $\mathrm{V_1} = 500\ \mathrm{mL}$ de thé liquide ($\mathrm{m_1} = 500\ \mathrm{g}$) à $\mathrm{T_0} = 20\ °\mathrm{C}$ dans un thermos avec N glaçons de masse $\mathrm{m_2} = 8{,}0\ \mathrm{g}$ à $\mathrm{T_0'} = -18\ °\mathrm{C}$.

Données :

- Enthalpie massique de fusion de l'eau à 0 °C : $\Delta h_{\mathrm{fus}}(0°\mathrm{C}) = 335\ \mathrm{kJ \cdot kg^{-1}}$ ;
- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $\mathrm{c_{eau}^{L}} = 4{,}18\ \mathrm{kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$ ;
- Capacité thermique massique de l'eau solide : $\mathrm{c_{eau}^{S}} = 2{,}09\ \mathrm{kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$ ;

1) Déterminer la température finale $\mathrm{T_1}$ du système lorsque l'on ajoute $\mathrm{N} = 4$ glaçons.

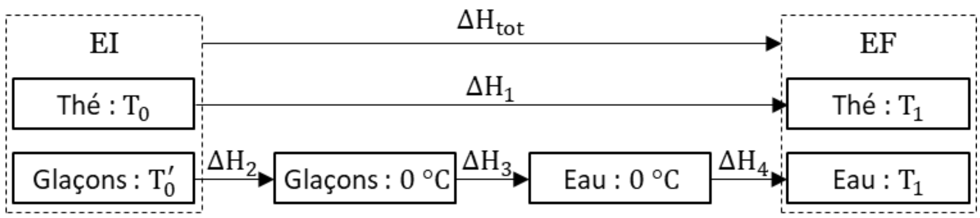
2) Montrer que lorsque l'on ajoute $\mathrm{N} = 15$ glaçons, une partie des glaçons reste sous forme solide. Déterminer la fraction massique $x$ des glaçons ayant fondu.

### Ajout de 4 glaçons

Système : { thé + glaçons }. Il s'agit d'un système fermé.

Hypothèse : les glaçons sont entièrement fondus ⇔ $T_1 > 0$.

On imagine la suite de transformation suivante :



Le système est macroscopiquement au repos, les parois du thermos sont calorifugées et la transformation est monobare. Le premier principe de la thermodynamique donne donc :

$$\Delta H_{tot} = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

On calcule maintenant les termes un à un (on note $T_{fus} = 0$ °C).

$\Delta H_1 = m_1\, c^L_{eau}\, (T_1 - T_0)$

$\Delta H_2 = N m_2\, c^S_{eau} (T_{fus} - T'_0)$ avec : $T_{fus} = 0\,°C$

$\Delta H_3 = N m_2\, \Delta h_{fus}$

$\Delta H_4 = N m_2\, c^L_{eau} (T_1 - T_{fus})$

Finalement,

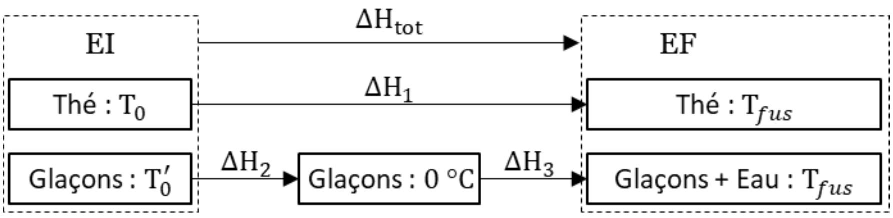
$$0 = m_1\, c^L_{eau}\, (\mathbf{T_1} - T_0) + N m_2 \left( c^S_{eau}(T_{fus} - T'_0) + \ell_{fus} + c^L_{eau}(\mathbf{T_1} - T_{fus}) \right) \Rightarrow \boxed{T_1 = 13{,}4\,°C > 0\,°C}$$

On trouve une température positive, ce qui est cohérent avec l'hypothèse.

### Ajout de 15 glaçons

On applique directement la formule précédente, on trouve : $\boxed{T_1 = -1{,}1\,°C}$. C'est incohérent.

<u>Hypothèse</u> : les glaçons sont partiellement fondus $\Leftrightarrow x_{liq}(EF) > 0$.




Le premier principe de la thermodynamique donne :

$$\Delta H_{tot} = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Avec :

$\Delta H_1 = m_1\, c^L_{eau}\, (T_{fus} - T_0)$

$\Delta H_2 = N m_2\, c^S_{eau} (T_{fus} - T'_0)$

$\Delta H_3 = N m_2\, x_{liq}\, \Delta h_{fus}$

Finalement,

$$0 = m_1\, c^L_{eau}\, (T_1 - T_0) + N m_2 \left( c^S_{eau}(T_{fus} - T'_0) + \boldsymbol{x_{liq}}\, \Delta h_{fus} \right) \Rightarrow \boxed{x_{liq} = 0{,}928 \simeq 93\,\%}$$

Cohérent avec l'hypothèse. 93 % de la masse des glaçons est fondu.