

Premier principe. Bilans d'énergie.

23

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.

1 Le premier principe de la thermodynamique

1.1 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, définie au chapitre 21.

L'énergie E d'un système thermodynamique Σ 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 $E_{p,\text{ext}}$,

soit :

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

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 à $\frac{1}{2}dm v^2$. L'énergie cinétique de Σ 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'éner-

gie potentielle de pesanteur (interaction avec la Terre), qui est :

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

où m est la masse de Σ 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.

Remarque

Par rapport à la définition qui a été donnée au chapitre 21, on ajoute parfois à l'énergie interne l'énergie de masse mc^2 où m est la masse de Σ et c la célérité de la lumière. Comme cette énergie ne varie pas dans les phénomènes courants, cela revient simplement à changer la constante additive.

1.2 Premier principe de la thermodynamique

Le **premier principe de la thermodynamique** s'applique à un système Σ donné pour une transformation thermodynamique donnée. On notera, pour la transformation considérée,

$$\Delta X = X_f - X_i$$

la variation d'une fonction d'état quelconque X du système, différence entre la valeur X_f dans l'état final et la valeur X_i dans l'état initial. Ainsi, ΔE est la variation d'énergie, ΔU la variation d'énergie interne, ΔE_c la variation d'énergie cinétique macroscopique, etc.

a) Énoncé

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

$$\Delta E = W + Q. \quad (23.1)$$

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 elle sont effectivement reçues par le système Σ de l'extérieur et négatives si elles sont données par Σ à l'extérieur.

Les grandeurs ΔE , 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 $E_{p,\text{ext}} = 0$. 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 :

$$\begin{aligned}\Delta E &= (U_f + E_{c,f} + E_{p,\text{ext } f}) - (U_i + E_{c,i} + E_{p,\text{ext } i}) \\ &= (U_f - U_i) + (E_{c,f} - E_{c,i}) + (E_{p,\text{ext } f} - E_{p,\text{ext } i}) = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{p,\text{ext}}.\end{aligned}$$

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 :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q. \quad (23.2)$$

d) Remarque importante

L'équation (23.2) 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 $\Delta U = U_f - U_i$ et $\Delta E_c = E_{c,f} - E_{c,i}$ 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 « Δ ».



C'est une erreur grave de mettre un « Δ » devant le W ou le Q .

1.3 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 :

$$Q = \Delta U + \Delta E_c - W. \quad (23.3)$$

Remarque

La théorie des transferts thermiques qui sera vue en deuxième année donnera un moyen de calculer le transfert thermique Q directement.

1.4 Transfert thermique dans une transformation isochore sans travail autre que celui de la pression et sans variation d'énergie cinétique

Dans une transformation isochore le travail des forces de pression est nul (voir chapitre précédent). 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 :

$$Q = \Delta U. \quad (23.4)$$

En particulier, pour élever la température d'un système de $\Delta T = 1$ 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 :

$$Q = \Delta U = C_V \Delta T.$$

1.5 Exemples d'application du premier principe

a) Échauffement isochore d'un gaz (exemple du chapitre 22, page 796)

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

$$W = 0 \quad \text{et} \quad Q = \Delta U.$$

Par définition de la capacité thermique à volume constant C_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 :

$$Q = \Delta U = nC_{Vm}(T_f - T_i) = nC_{Vm}(T_0 - T_i).$$

b) Échauffement isobare d'un gaz (exemple du chapitre 22, page 797)

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 $\Delta \ell = \frac{V_f - V_i}{S}$, la force est dans le sens opposé au déplacement donc :

$$W = -F \Delta \ell = -\frac{F}{S}(V_f - V_i);$$

- en considérant que cette force correspond à une pression sur le piston égale à $P_{\text{ext}} = \frac{F}{S}$,

constante, et en appliquant la formule du travail de la force de pression dans le cas mono-
bare :

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

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.

On verra, dans la section 2, une manière directe de calculer le transfert thermique dans ce cas.

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 ℓ 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 ?

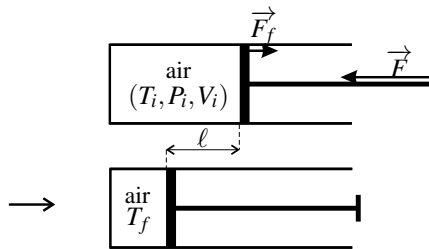


Figure 23.1 – Compression brutale d'un gaz

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 ca-
pacité thermique à volume constant $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$ 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 $F - F_f$ exercée par le piston supposé sans masse, soit : $W = (F - F_f)\ell$, car les forces \vec{F} et \vec{F}_f sont de normes constantes.

Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta U = W \quad \text{soit} \quad \frac{5}{2}nR(T_f - T_i) = (F - F_f)\ell.$$

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

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

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. Par exemple, si on utilise un tube de diamètre $d = 1$ cm dans lequel l'air occupe initialement une longueur

$L = 15$ cm, on a $V_i = \frac{\pi d^2}{4}L = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ et, avec $P_i = 1 \cdot 10^5$ Pa, on a : $P_i V_i = 1,2$ J. Si la force de frottement vaut $F_f = 5$ N et qu'on exerce la force $F = 45$ N en déplaçant le piston de $\ell = 10$ cm, alors $(F - F_f)\ell = (45 - 5) \times 0,10 = 4,0$ J. Dans ce cas la température passe de la valeur $T_i = 300$ K à $T_f = 300 \times \left(1 + \frac{2}{5} \frac{4,0}{1,2} \right) = 700$ K !

d) Transformation d'un système composé (voir figure 22.3 du chapitre 22, page 799)

On fait le bilan d'énergie du système Σ 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 Σ est :

$$\Delta U = \Delta U_{\Sigma_1} + \Delta U_{\text{cloison}} + \Delta U_{\Sigma_2} = C_{V,\Sigma_1}(T_{f1} - T_i) + 0 + C_{V,\Sigma_2}(T_{f2} - T_i),$$

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 Σ :

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

Le bilan d'énergie du système Σ_1 ne peut être établi complètement. En effet, on sait calculer ΔU_{Σ_1} mais on ne sait pas calculer le travail W_{Σ_1} reçu par Σ_1 de la part de la cloison qui se déplace. Ce travail est positif puisque le volume de Σ_1 diminue. De même Σ_2 reçoit un travail W_{Σ_2} négatif. Si la cloison est sans masse, $W_{\Sigma_1} = -W_{\Sigma_2}$: les deux systèmes Σ_1 et Σ_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 Σ englobant Σ_1 et Σ_2 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 (voir figure 23.2). 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.

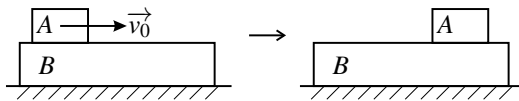


Figure 23.2 – Système mécanique avec frottements

La variation d'énergie cinétique du système est

$$\Delta E_c = E_{c,f} - E_{c,i} = \frac{1}{2}m_A v_f^2 - \frac{1}{2}m_A v_i^2 = 0 - \frac{1}{2}m_A v_0^2.$$

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 :

$$\Delta U + \Delta E_c = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{1}{2}m_A v_0^2.$$

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 augmenté.

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.

2 La fonction d'état enthalpie

2.1 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** :

$$H_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = H_{\Sigma_1} + H_{\Sigma_2},$$

si on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 .

b) Capacité thermique à pression constante

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

$$dH = C_P dT.$$

C_P se mesure en joules par kelvin : $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

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 :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT. \quad (23.5)$$

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

Pour un échantillon de corps pur monophasé on définit la **capacité thermique massique à pression constante** c_P en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et la **capacité thermique molaire à pression constante** C_{Pm} en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. On a alors :

$$C_P = mc_P = nC_{Pm},$$

en notant m la masse et n la quantité de matière du système. De plus, comme $m = nM$, où M est la masse molaire du corps pur :

$$C_{Pm} = Mc_P.$$

2.2 Premier principe pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final

On considère donc un système subissant une évolution monobare, sous la pression extérieure constante $P_{\text{ext}} = P_0$ 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 :

$$P_i = P_f = P_0.$$

Le travail des forces de pression dans la transformation est donné par la formule (22.4), page 804 :

$$W_{\text{pression}} = -P_0(V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i = -\Delta(PV).$$

On appelle W_{autre} le travail des forces autres que les forces de pression : $W = W_{\text{pression}} + W_{\text{autre}}$.

Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q \quad \text{soit} \quad \Delta U + \Delta E_c = -\Delta(PV) + W_{\text{autre}} + Q.$$

Or : $\Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H$. Finalement :

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 :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q \quad (23.6)$$

où W_{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 ($\Delta E_c = 0$) elle s'écrit :

$$Q = \Delta H.$$

2.3 Transfert thermique dans une transformation isobare sans travail autre que celui de la pression et sans variation d'énergie cinétique

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 (22.5), page 804 : $W = -P(V_f - V_i) = P_i V_i - P_f V_f$.

Le premier principe permet d'exprimer le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation : $Q = \Delta U - W = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i = H_f - H_i$, soit :

$$Q = \Delta H. \quad (23.7)$$

En particulier, pour élever la température d'un système de $\Delta T = 1$ 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 :

$$Q = \Delta H = C_P \Delta T.$$

Il faut rapprocher la formule (23.7) de la formule (23.4) et ne pas les confondre. L'encadré ci-dessous récapitule les expressions du transfert thermique à connaître.

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

- $Q = \Delta U$ si la transformation est **isochore**,
- $Q = \Delta H$ si la transformation est **isobare** ou si elle est **monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final**.



Le fait que la valeur de Q coïncide dans certains cas avec la variation d'une fonction d'état ne doit pas faire oublier que Q n'est pas la variation d'une fonction d'état.

2.4 Enthalpie d'un gaz parfait

a) Gaz parfait quelconque

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

$$H_m = U_m + PV_m = U_m + RT, \quad (23.8)$$

en notant U_m et V_m l'énergie interne et le volume molaires et en utilisant l'équation d'état du gaz parfait. 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 où 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 :

$$\Delta H_m = C_{Pm}(T_f - T_i). \quad (23.9)$$

En dérivant l'équation (23.8) par rapport à T on obtient : $\frac{dH_m}{dT} = \frac{dU_m}{dT} + R$, soit :

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R, \quad (23.10)$$

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** :

$$\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}. \quad (23.11)$$

Ce rapport est toujours plus grand que 1, d'après la relation de Mayer. On déduit facilement des relations (23.10) et (23.11) les expressions suivantes des deux capacités thermiques molaires :

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}. \quad (23.12)$$



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

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

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

$$c_P - c_V = \frac{R}{M}, \quad c_V = \frac{R}{M(\gamma - 1)} \quad \text{et} \quad c_P = \frac{R\gamma}{M(\gamma - 1)}.$$

b) Gaz parfait monoatomique

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique on a vu au chapitre 21 que :

$$C_{Vm} = \frac{3}{2}R.$$

On en déduit que :

$$C_{Pm} = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{5}{3}.$$

c) Gaz parfait diatomique

Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, aux températures usuelles, on a vu au chapitre 21 que :

$$C_{Vm} = \frac{5}{2}R.$$

On en déduit que :

$$C_{Pm} = \frac{7}{2}R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{7}{5}.$$

2.5 Enthalpie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Pour les solides et liquides incompressibles, on a vu au chapitre 21 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 ΔP , 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 .

D'autre part, si la température varie de dT , la *pression restant constante*, le terme PV_m ne varie pas, puisque V_m est une constante V_{m0} , donc la variation de l'enthalpie molaire est $dH_m = dU_m = C_{V_m}dT$. Or par définition, $dH_m = C_{P_m}dT$, on a donc $C_{P_m} = C_{V_m}$.

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

$$H_m \simeq H_m(T).$$

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

$$C_{P_m} \simeq C_{V_m}.$$

La valeur commune aux deux capacités thermiques molaires est noté le plus souvent C_m .

Sur un domaine de température où C_m est une constante, on peut écrire :

$$U_m = C_m T + \text{constante} \quad \text{et} \quad H_m = C_m T + \text{constante}', \quad (23.13)$$

avec deux constantes différentes. Et pour une transformation au cours de laquelle la température varie de ΔT :

$$\Delta U_m = \Delta H_m = C_m \Delta T. \quad (23.14)$$

Pour les grandeurs massiques, on a de même :

$$u = cT + \text{constante}, \quad h = cT + \text{constante}' \quad \text{et} \quad \Delta u = \Delta h = c\Delta T,$$

où c est la capacité thermique massique.

Remarque

Le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable est un modèle théorique limite. Pour les liquides et solides réels : $c_P \simeq c_V$.

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

2.6 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 (voir chapitre 21, page 775).

Pour calculer l'enthalpie du système on utilise l'additivité de l'enthalpie :

$$H = n_I H_{m,I} + n_{II} H_{m,II} = n((1 - x_{II})H_{m,I} + x_{II}H_{m,II}),$$

ou encore :

$$H = m_I h_I + m_{II} h_{II} = m((1 - x_{II})h_I + x_{II}h_{II}).$$

Soit, en regroupant les termes en x_{II} :

$$H = n(H_{m,I} + x_{II}(H_{m,II} - H_{m,I})) = m(h_I + x_{II}(h_{II} - h_I)). \quad (23.15)$$

b) Enthalpies de changement d'état

On appelle **enthalpie molaire de changement d'état** $\Delta_{I-II}H_m$ 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 :

$$\Delta_{I-II}H_m = H_{m,II} - H_{m,I}.$$

$\Delta_{I-II}H_m$ se mesure en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On appelle **enthalpie massique de changement d'état** $\Delta_{I-II}h$ 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 :

$$\Delta_{I-II}h = h_{II} - h_I.$$

$\Delta_{I-II}h$ se mesure en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

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 $P = P_{I-II}(T)$ 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 (voir figure 21.9, page 772) :

$$S - L = \text{fus}, \quad L - V = \text{vap} \quad \text{et} \quad S - G = \text{sub},$$

Par exemple l'enthalpie molaire de fusion est notée $\Delta_{\text{fus}}H_m$ et l'enthalpie massique de vaporisation est notée $\Delta_{\text{vap}}h$. L'enthalpie massique de liquéfaction n'a pas de notation propre, mais elle est égale à $-\Delta_{\text{vap}}h$.

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

$$H = n(H_{m,I} + x_{II}\Delta_{I-II}H_m) = m(h_I + x_{II}\Delta_{I-II}h). \quad (23.16)$$

2.7 Variations d'enthalpie isobares

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.

a) 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 :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT.$$

Dans le cadre des applications on suppose très souvent que la capacité thermique à pression constante est toujours indépendante de la température. La formule précédente se simplifie alors en :

$$\Delta H = C_P(T_f - T_i). \quad (23.17)$$

b) 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 $(T_0, P_0, x_{II,i})$ à un état d'équilibre final du même type décrit par les variables $(T_0, P_0, x_{II,f})$.

Remarque

On a donc : $P_0 = P_{I-II}(T_0)$.

La variation d'enthalpie est :

$$\Delta H = m(h_I + x_{II,f}\Delta_{I-II}h) - m(h_I + x_{II,i}\Delta_{I-II}h),$$

soit :

$$\Delta H = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}h. \quad (23.18)$$

En utilisant les enthalpies molaires et la quantité de matière on trouve de la même manière :

$$\Delta H = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}H_m. \quad (23.19)$$

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 :

$$Q = \Delta H.$$

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

$$\begin{aligned} W &= -P\Delta V = -PV_f + PV_i \\ &= -Pm((1 - x_{II,f})v_I + x_{II,f}v_{II}) + Pm((1 - x_{II,i})v_I + x_{II,i}v_{II}) \\ &= -Pm(v_I + x_{II,f}(v_{II} - v_I)) + Pm(v_I + x_{II,i}(v_{II} - v_I)) = -Pm(x_{II,f} - x_{II,i})(v_{II} - v_I). \end{aligned}$$

Exemple

1. Une poche à glace contient une masse totale $m = 500$ g d'un mélange d'eau liquide et de glace avec une fraction $x_L = 0,200$ de liquide. Quel est la valeur maximale du transfert thermique qu'elle peut recevoir tout en restant à la température $T_0 = 273$ K, température d'équilibre eau-glace sous la pression ambiante $P_0 = 1,00 \cdot 10^5$ bar ?

Pour répondre il faut connaître l'enthalpie massique de fusion de la glace à la température T_0 . On trouve dans les tables : $\Delta_{\text{fus}}h = 335$ kJ·kg⁻¹.

La poche de glace reste à la température T_0 tant qu'il y a équilibre entre l'eau et la glace. Le transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie puisque la transformation est isobare. Sa valeur maximale correspond à la fusion de toute la glace soit $x_{L,f} = 1$, donc :

$$Q_{\text{max}} = \Delta H_{\text{max}} = m(1 - x_L)\Delta_{\text{fus}}h = 0,500 \times (1 - 0,200) \times 335 \cdot 10^3 = 134 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

2. On vaporise de manière isotherme et isobare, sous la pression $P_0 = 2,00 \cdot 10^5$ Pa, une masse $m = 10,0$ kg d'eau liquide. Quel transfert thermique doit-on apporter ? Quel est le travail des forces de pression ?

On trouve dans les tables la température d'ébullition de l'eau à la pression P_0 qui est $T_0 = 393$ K. À cette température :

- l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est $\Delta_{\text{vap}}h = 526$ kJ·kg⁻¹,
- le volume massique de la vapeur d'eau est $v_G = 885 \cdot 10^{-3}$ m³·kg⁻¹,
- le volume massique de l'eau liquide est $v_L = 1,06 \cdot 10^{-3}$ m³·kg⁻¹.

On prend pour système la masse d'eau et on considère la transformation isobare et isotherme menant de l'état initial $(T_0, P_0, x_{G,i} = 0)$ à l'état final $(T_0, P_0, x_{G,f} = 1)$.

La transformation est isobare, il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression et pas d'énergie cinétique, donc le transfert thermique reçu par le

système est :

$$Q = \Delta H = m\Delta_{\text{vap}}h = 10,0 \times 526.10^3 = 5,26.10^6 \text{ J.}$$

Le travail algébrique reçu par le système dans cette transformation isobare est :

$$\begin{aligned} W &= -P_0(V_f - V_i) = -P_0(mv_G - mv_L) \\ &= -2,0.10^5 \times 10 \times (885 - 1,06).10^{-3} = -1,8.10^6 \text{ J.} \end{aligned}$$

Ce travail est négatif : il est fourni par le système à l'extérieur. En fournissant du transfert thermique à ce système on obtient qu'il produise du travail mécanique : c'est le principe de base de la machine à vapeur.

c) 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 $(T_i, P_0, x_{II,i})$ à un état final f où il se trouve entièrement dans la phase II et caractérisé par les variables d'état (T_f, P_0) .

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_0) .

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 23.18 du paragraphe précédent :

$$H_{\text{int}} - H_i = m(1 - x_{II,i})\Delta_{I-II}h.$$

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 :

$$H_f - H_{\text{int}} = \int_{T_i}^{T_f} m c_{P,II} dT = m c_{P,II} (T_f - T_i),$$

si l'on suppose la capacité thermique massique $c_{P,II}$ de la phase II indépendante de la température. Finalement la variation d'enthalpie au cours de la transformation menant de l'état i à l'état f est :

$$\Delta H = H_f - H_i = (H_f - H_{\text{int}}) + (H_{\text{int}} - H_i) = m((1 - x_{II,i})\Delta_{I-II}h + c_{P,II}(T_f - T_i)). \quad (23.20)$$

3 Mesures de grandeurs thermodynamiques

Dans ce paragraphe on s'intéresse à des expériences permettant la mesure des grandeurs suivantes :

- capacité thermique à pression constante,
- enthalpie de changement d'état.

Ces expériences, réalisables en travaux pratiques, nécessitent un dispositif appelé calorimètre.

3.1 Le calorimètre

Un **calorimètre** (voir figure 23.3) 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.

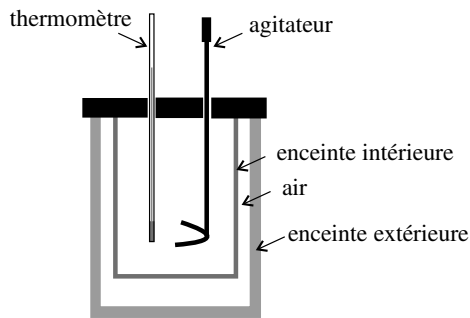


Figure 23.3 – Calorimètre.

Le système thermodynamique Σ 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 $\mu = 20$ g a une capacité thermique :

$$C = 4,18 \times 10^3 \times 20 \cdot 10^{-3} = 84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

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 Σ ? 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 , et le premier principe sous la forme (23.6).

Dans ce qui suit les températures seront notées θ et exprimées en degré Celsius.

3.2 Détermination d'une capacité thermique massique

On souhaite déterminer la capacité thermique massique c_{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_{eau} est connue. On réalise l'expérience dans le calorimètre pour avoir un système isolé thermiquement.

Expérience

On verse dans le calorimètre $m_{\text{eau}} = 400$ 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 $m_{\text{Fe}} = 200$ 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 de la thermodynamique au système

$$\Sigma = \{ \text{calorimètre et instruments} + \text{eau} + \text{fer} \}$$

sur la transformation suivante :

$$\begin{array}{c|c} \text{État initial} & \begin{array}{l} \text{Eau + calorimètre : } \theta_0 \\ \text{Fer : } \theta_1 \end{array} \\ \hline & \begin{array}{l} \text{État final} \\ \text{Eau + calorimètre : } \theta_F \\ \text{Fer : } \theta_F \end{array} \end{array}$$

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 :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{Fe}}.$$

En supposant les différentes capacités thermiques à pression constantes indépendantes de la température, on a, d'après l'expression (23.17) page 832 :

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0), \quad \Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0), \quad \Delta H_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}} (\theta_F - \theta_1),$$

en notant μ la valeur en eau du calorimètre. L'équation $\Delta H = 0$ conduit alors à :

$$\begin{aligned} c_{\text{Fe}} &= \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0)}{m_{\text{Fe}} (\theta_1 - \theta_F)} \\ &= \frac{(400 + 20) \cdot 10^{-3} \times 4,18 \cdot 10^3 \times (6,4 - 2,0)}{200 \cdot 10^{-3} \times (85,0 - 6,4)} = 4,9 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}. \end{aligned}$$

La valeur que l'on trouve dans les tables est $c_{\text{Fe}} = 452 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Remarque

1. Les pertes du calorimètre engendrent une erreur systématique sur le résultat. En effet, la température du calorimètre est en dessous de la température de la pièce donc les fuites thermiques sont vers l'intérieur du calorimètre et tendent à faire augmenter θ_F , ce qui fait grandir la valeur de c_{Fe} déterminée. Il est donc normal que l'on trouve une valeur trop élevée.
2. Pour améliorer la précision de la mesure, on a intérêt à ce que le changement de température de l'eau soit le plus grand possible.

3.3 Détermination d'une enthalpie de changement d'état

On souhaite déterminer l'enthalpie massique de fusion $\Delta_{fus,eau}h$ de l'eau. On dispose de glaçons sortant d'un congélateur à -18°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.

Expérience

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 $\theta_1 = -18^\circ$, 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

$$\Sigma = \{ \text{calorimètre et instruments} + \text{eau} + \text{glace} \}$$

sur la transformation suivante :

$$\begin{array}{l|l} \text{État initial} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Eau liquide : } m, \theta_0 \\ \text{Calorimètre : } \mu, \theta_0 \\ \text{Glace : } m_{\text{glace}}, \theta_1 \end{array} \right. \\ \hline \text{État final} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Eau liquide : } m_{\text{eau}} + m_{\text{glace}}, \theta_F \\ \text{Calorimètre : } \theta_F \end{array} \right. \end{array}$$

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 :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{glace}}.$$

En supposant les différentes capacités thermiques à pression constante indépendantes de la température, on a, d'après l'expression (23.17) :

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0), \quad \Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0),$$

en notant μ la valeur en eau du calorimètre.

Le calcul de ΔH_{glace} fait apparaître la capacité thermique de la glace : $c_S = 2,06 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et l'enthalpie massique de fusion de la glace $\Delta_{\text{fus}}h$ que l'on souhaite mesurer. On utilise la méthode donnée page 832. On imagine un chemin entre l'état initial (glace à θ_1) et l'état final (eau à θ_F) en trois étapes :

- transformation isobare dans laquelle la température passe de θ_1 à 0°C , l'enthalpie varie de : $m_{\text{glace}} c_S (0 - \theta_1)$,
- fusion isobare et isotherme de la glace à 0°C , l'enthalpie varie de : $m_{\text{glace}} \Delta_{\text{fus}}h$,
- transformation isobare dans laquelle l'eau liquide passe de 0°C à θ_F , l'enthalpie varie de : $m_{\text{glace}} c_{\text{eau}} (\theta_F - 0)$.

Ainsi :

$$\Delta H_{\text{glace}} = m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fus}}h - c_S \theta_1).$$

Finalement : $\Delta H = (m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0) + m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \theta_F + \Delta_{\text{fus}}h - c_S \theta_1)$. Et de la relation $\Delta H = 0$ on déduit :

$$\Delta_{\text{fus}}h = \frac{(m_{\text{eau}} + \mu)}{m_{\text{glace}}} c_{\text{eau}} (\theta_0 - \theta_F) + c_S \theta_1 - c_{\text{eau}} \theta_F = 3,6 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}.$$

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

Remarque

Étant donné que la température finale θ_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 $\Delta_{\text{fus}}h$ ci-dessus montre qu'elle est alors surestimée. C'est une erreur systématique.

3.4 Mesure de la valeur en eau du calorimètre

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

Expérience

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

$$\Sigma = \{ \text{calorimètre et instruments} + \text{eau} + \text{résistance} \}$$

sur la transformation suivante :

$$\text{État initial} \mid \text{Eau} + \text{calorimètre} : \theta_0 \quad \parallel \quad \text{État final} \mid \text{Eau} + \text{calorimètre} : \theta_F$$

Le système Σ subit une transformation *monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final*. On peut appliquer le premier principe sous la forme de l'équation (23.6) page 827.

Le calorimètre étant bien isolé, Σ ne reçoit aucun transfert thermique sur la durée de l'expérience : $Q = 0$. Il n'y a pas d'énergie cinétique. Par ailleurs Σ reçoit un travail autre que celui des forces de pression, le travail électrique fourni par le générateur : $W_{\text{autre}} = \mathcal{P}_{\text{Joule}} \tau = \frac{U^2}{R} \tau$. Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta H = \frac{U^2}{R} \tau.$$

La variation d'enthalpie se calcule comme au paragraphe 3.2 :

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0), \quad \Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0), \quad \Delta H_{\text{résistance}} \simeq 0,$$

en négligeant la capacité thermique de la résistance. Ainsi :

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

Il vient donc :

$$\mu = \frac{U^2 \tau}{R c_{\text{eau}} (\theta_F - \theta_0)} - m_{\text{eau}} = \frac{12^2 \times 2 \times 60}{10 \times 4,18 \cdot 10^3 \times (27 - 21)} - 50 \cdot 10^{-3} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ kg}.$$

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- premier principe de la thermodynamique
- fonction d'état enthalpie
- capacité thermique à pression constante
- deuxième loi de Joule
- rapport des capacités thermiques d'un gaz parfait
- loi de Mayer
- enthalpie d'une phase condensée idéale
- ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau
- enthalpie de changement d'état

SAVOIR-FAIRE

- écrire le premier principe pour un système fermé
- distinguer le statut des termes d'échange (Q et W) de celui des termes de variation (ΔU et ΔH)
- calculer un transfert thermique à partir du premier principe
- exprimer le premier principe en terme d'enthalpie pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final
- exploiter l'additivité et l'extensivité de l'énergie interne
- exploiter l'additivité et l'extensivité de l'enthalpie
- faire un bilan d'énergie avec changement d'état
- mettre en œuvre une expérience de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique

MOTS-CLÉS

- | | | |
|---------------------|----------------------|-----------------------|
| • énergie | • enthalpie | • transfert thermique |
| • énergie cinétique | • capacité thermique | • calorimétrie |
| • énergie interne | • travail | |