

# Chapitre 03 – Transformations monobares

## I) Enthalpie

### 1) Définition

On appelle **enthalpie** la grandeur :

$$H = U + PV$$

Comme les autres énergies, c'est une **fondction d'état extensive et additive**.

### 2) Capacité thermique à pression constante

Lorsqu'un corps subit une variation de température  $dT$  à pression constante, son enthalpie varie de  $dH$ . On appelle **capacité thermique à pression constante** :

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

Dans le cas du GP et de la PCI,  $H$  ne dépend que  $T$  (pas de  $P$ ). Ainsi,

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

On suppose de plus que  $C_P$  est constant.

$$dH = C_P dT \Rightarrow \Delta H = C_P \Delta T$$

### Cas du GP

Dans le cas du GP, on a :

$$H = U + PV = U + nRT \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \Rightarrow C_P = C_V + nR$$

On définit le **coefficient de Laplace** du gaz :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

On en déduit donc :

$$\gamma = \frac{C_V + nR}{C_V} \Rightarrow C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \Rightarrow C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

### Cas de la PCI

Dans le cas d'une PCI, son volume est par définition constant. De plus, on dérive à pression constante. Donc  $PV = cte$ .

$$H = U + PV \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} \Rightarrow C_P = C_V$$

Pour une PCI, on note simplement  $C$  la capacité thermique du corps, sans préciser à pression ou volume constant.

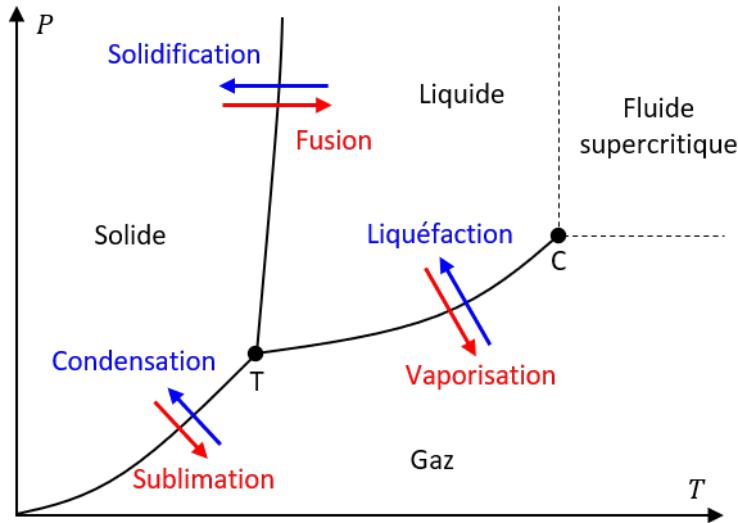
OdG : capacité thermique massique de l'eau  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

### 3) Enthalpie de changement d'état

On considère un changement d'état d'un corps pur à  $T$  fixée, donc également à  $P$  fixée. On appelle **enthalpie de changement d'état** ou **chaleur latente**, notée  $\Delta_{1 \rightarrow 2} H$  ou  $L_{1 \rightarrow 2}$ , l'énergie reçue par le système au cours de la transformation :

$$\text{Corps pur}_{(1)} \rightarrow \text{Corps pur}_{(2)}$$

Les exercices donneront généralement les enthalpies massiques de changement d'état :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$  ou  $\ell_{1 \rightarrow 2}$ .



Pour faire un changement d'état solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz, il faut fournir de l'énergie pour briser les interactions (Van der Waals, liaisons H) entre les entités (réactions **endothermiques**). On en déduit donc que :

$$\Delta_{\text{fus}} h \text{ et } \Delta_{\text{vap}} h \text{ et } \Delta_{\text{sub}} h > 0$$

Les réactions inverses sont **exothermiques** :

$$\Delta_{\text{sol}} h = -\Delta_{\text{fus}} h < 0 \quad \Delta_{\text{liq}} h = -\Delta_{\text{vap}} h < 0 \quad \Delta_{\text{con}} h = -\Delta_{\text{sub}} h < 0$$

OdG :

- enthalpie massique de fusion de l'eau à 0 °C :  $\ell_{\text{fus}} = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C :  $\ell_{\text{vap}} = 2260 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

## II) PP pour des transformations monobares

### 1) Réécriture du premier principe

Soit un **système fermé** qui subit une **transformation monobare**, avec **équilibre mécanique** dans les états initial et final.

Ainsi,

$$P_{\text{ext}} = cte = P_0 = P_1$$

Le premier principe donne :

$$\Delta \mathcal{E}_m + \Delta U = W_{nc} + Q \quad \text{avec : } W_{nc} = W_{fp} + W_u$$

Or, le travail des forces de pression vaut :

$$W_{fp} = - \int_{V_0}^{V_1} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_1 - V_0) = -(P_1 V_1 - P_0 V_0)$$

Ainsi, le PP devient :

$$\Delta \mathcal{E}_m + (U_1 - U_0) = -(P_1 V_1 - P_0 V_0) + W_u + Q \quad \Rightarrow \quad \Delta \mathcal{E}_m + \left( \underbrace{U_1 + P_1 V_1}_{= H_1} \right) - \left( \underbrace{U_0 + P_0 V_0}_{= H_0} \right) = W_u + Q$$

PP version enthalpique :

Soit un système fermé qui subit une **transformation monobare**, avec **équilibre mécanique** dans les états initial et final.

$$d\mathcal{E}_m + dH = \delta W_u + \delta Q \quad \Rightarrow \quad \Delta \mathcal{E}_m + \Delta H = W_u + Q$$

Avec tout ce qui précède :

- $\Delta\mathcal{E}_m = \Delta\mathcal{E}_c + \Delta\mathcal{E}_p$  souvent négligé dans les exercices de thermodynamique
- $\Delta H = C_P \Delta T$  pour GP et PCI pour une transformation qui modifie la température
- $\Delta H = m \times \Delta_{1 \rightarrow 2} h$  pour un changement d'état d'une masse  $m$  de l'état (1)  $\rightarrow$  (2) à  $T$  constant
- $W_u = \int \mathcal{P}_u dt$
- $Q = \int \mathcal{P}_{th} dt$

## 2) Application : bilan macroscopique

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation entre les états 0 et 1 ne dépend pas du chemin réellement suivi par le système pour aller de 0 à 1. On peut donc choisir un chemin fictif sur lequel il est plus simple d'y calculer le  $\Delta H$ .

Exercice TD : préparation d'un thé glacé

## 3) Application : bilan infinitésimal

Lorsque l'on cherche à obtenir l'évolution de  $T(t)$ , il faut procéder à un PP infinitésimal.

Exercice TD : chauffage d'un bâtiment

# III) Expériences de calorimétrie

---

## 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  $P_{ext} = 1$  bar dans un calorimètre, dont le rôle est de limiter au maximum les échanges d'énergies avec le milieu extérieur ( $Q \simeq 0$ ).

## 2) Application

Exercice TD : expériences de calorimétries