

Thermodynamique – Chapitre 4 : Bilans d'énergie pour un système thermodynamique – Premier principe de la thermodynamique – Energie interne et enthalpie

I. Énergie interne et premier principe

1. Énergie totale d'un système et énergie interne
2. Premier principe – Un principe de conservation de l'énergie
3. Premier principe pour un système macroscopiquement au repos
4. L'énergie interne est une fonction d'état

II. Variation d'énergie interne pour un système monophasé

1. U fonction de deux paramètres d'état
2. Différentielle de U – Capacité thermique à volume constant
3. Application du premier principe dans le cas des transformations isochores
4. Variation d'énergie interne d'une phase condensée
5. Variation d'énergie interne d'un gaz parfait – 1^{ère} loi de Joule

III. Enthalpie H

1. Définition de la fonction enthalpie H et propriétés
2. Différentielle de H – Capacité thermique à pression constant
3. Intérêt de l'enthalpie : transfert d'énergie thermique lors d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.
4. Variation d'enthalpie d'une phase condensée
5. Variation d'enthalpie d'un gaz parfait – 2nde loi de Joule
6. Enthalpie de changement de phase d'un corps pur
7. Application à la calorimétrie

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
<p>Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie.</p> <p>Premier principe de la thermodynamique.</p> <p>Énergie interne du gaz parfait. Extensivité de l'énergie interne.</p> <p>Capacité thermique à volume constant d'un gaz considéré comme parfait.</p> <p>Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée indilatable et incompressible.</p> <p><i>Modélisation de l'évolution de la température d'un système incompressible et indilatable au contact d'un thermostat (chapitre ultérieur)</i></p> <p>Approche descriptive du rayonnement du corps noir. Loi du déplacement de Wien, loi de Stefan-Boltzmann.</p>	<p>Citer les différentes contributions microscopiques et macroscopiques à l'énergie d'un système donné.</p> <p>Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états d'équilibre thermodynamique.</p> <p>Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.</p> <p>Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne d'un système du statut des termes d'échange énergétique avec le milieu extérieur.</p> <p>Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait, l'expression de la capacité thermique à volume constant étant fournie.</p> <p>Exploiter l'expression de la variation de l'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable en fonction de sa température.</p> <p><i>Effectuer un bilan d'énergie pour un système incompressible et indilatable en contact avec un thermostat : établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la température du système. (chapitre ultérieur)</i></p> <p>Utiliser les expressions fournies des lois du déplacement de Wien et de Stefan-Boltzmann pour expliquer qualitativement l'effet de serre. (DM)</p>

Fonction d'état enthalpie

Fonction d'état enthalpie ; capacité thermique à pression constante d'un gaz parfait et d'une phase condensée.

Variation d'enthalpie associée à un changement d'état.

Exprimer le premier principe de la thermodynamique sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.

Exprimer l'enthalpie du gaz parfait à partir de l'énergie interne.

Exprimer la variation d'enthalpie d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible en fonction de la variation de température.

Citer la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

Exploiter l'extensivité de l'enthalpie.

Réaliser un bilan énergétique en prenant en compte des changements d'état.

Extraits de rapports de jury du concours AGRO-VETO

- En thermodynamique, on doit être précis sur la signification accordée aux flèches symbolisant les transferts d'énergie (sens effectif de l'échange : transfert reçu ou fourni, ou bien algébrisation : transfert reçu algébriquement). Ce qui ne peut être rigoureux que si les systèmes ont été bien définis préalablement.
- À l'oral : le jury a été surpris de constater qu'à la question « quel principe traduisant un bilan d'énergie pourrait-on appliquer au système ? » la réponse n'était pas évidente. On est alors contraint de reformuler plus directement la question : « Pourriez-vous appliquer le premier principe de la thermodynamique au système choisi ? ».
- Le premier principe en système fermé a parfois pris la forme : $dU = m c_v dT$
- Il faut bien distinguer et utiliser à bon escient selon les cas l'écriture $\Delta U = W + Q$ ou la forme infinitésimale $dU = \delta W + \delta Q$ (en accordant du sens aux notations Δ , δ et d).

Nous allons dans ce chapitre lier les transferts d'énergie mécanique et les transferts thermiques grâce à la conservation de l'énergie des systèmes (premier principe de la thermodynamique), ce qui permettra de déterminer les uns connaissant les autres en fonction des situations données (en général nous aurons un moyen de calculer le travail mécanique reçu par le système et nous utiliserons le premier principe de la thermodynamique pour déterminer le transfert thermique reçu par le système) ou de déterminer un paramètre d'état inconnu.

I. Énergie interne et premier principe

1. Énergie totale d'un système et énergie interne

L'énergie d'un système thermodynamique constitué d'entités chimiques (atomes, molécules, ions, etc.) peut se décomposer en différents termes que l'on peut classer en deux catégories :

Énergie cinétique d'un système thermodynamique :

Énergie potentielle d'un système thermodynamique due aux forces conservatives qui s'exercent sur le système :

On peut donc définir l'énergie totale d'un système thermodynamique :

2. Premier principe – un principe de conservation de l'énergie

a. Système isolé

b. Système non isolé (mais fermé)

Un système non isolé peut voir son énergie totale évoluer par des échanges avec l'extérieur. Globalement l'énergie de l'union du système et de l'extérieur reste conservée.

En mécanique, la variation de l'énergie mécanique est due au travail des forces extérieures non conservatives : $\Delta E_m = W_{\text{forces non conservatives}}$ (en règle générale, l'énergie mécanique diminue à cause des forces de frottement), cf. programme de 2nde année

En thermodynamique, la variation de l'énergie totale est due aux transferts de type travail (travail des forces non conservatives : forces pressantes, frottements..., travail électrique...) et aux transferts thermiques. On peut ainsi écrire le premier principe de la thermodynamique :

La variation d'énergie totale du système est due uniquement aux échanges effectués avec l'extérieur, il n'y a aucun terme de création, l'énergie totale est dite **conservative**.

3. Premier principe pour un système macroscopiquement au repos

En thermodynamique, les systèmes étudiés seront considérés comme macroscopiquement au repos :

Pour un système fermé macroscopiquement au repos :

Pour toute la suite il sera sous-entendu que le système est macroscopiquement au repos.

a. Premier principe pour une transformation élémentaire ou finie

Premier principe de la thermodynamique pour un système macroscopiquement au repos :

Pour une transformation élémentaire :

Pour une transformation finie :

b. Premier principe en termes de puissances

Si les échanges énergétiques sont donnés en termes de puissances, il peut être plus pratique d'écrire le premier principe en termes de puissances

Premier principe en termes de puissances :**Cas particuliers :**

- Si le système est dans un état dit stationnaire mais hors équilibre, on pourra écrire :
- Si le système n'est pas dans un état stationnaire alors il faudra résoudre l'équation $\frac{dU}{dt} = \mathcal{P}_p + \mathcal{P}' + \mathcal{P}_{th}$ connaissant les expressions des puissances, c'est-à-dire intégrer l'équation différentielle obtenue. Dans ce chapitre nous le ferons pour des puissances constantes. Le cas de puissances non constantes sera vu dans un chapitre ultérieur.

c. Cas des systèmes isolés

Si le système est isolé, le premier principe devient :

Pour une transformation élémentaire :

Pour une transformation finie :



Pas de variation d'énergie interne n'implique pas un système isolé. Des échanges peuvent avoir lieu sans pour autant modifier l'énergie du système (situation pour laquelle les échanges énergétiques se compensent)

4. L'énergie interne est une fonction d'état extensive**Propriétés de l'énergie interne :**

- L'énergie interne est une grandeur extensive : elle sera donc additive

$$U_{\{S1 \cup S2\}} = U_{\{S1\}} + U_{\{S2\}} \Rightarrow \Delta U_{\{S1 \cup S2\}A \rightarrow B} = \Delta U_{\{S1\}A \rightarrow B} + \Delta U_{\{S2\}A \rightarrow B}$$

$$\text{et } \Delta U_{\{S\}A \rightarrow C} = \Delta U_{\{S\}A \rightarrow B} + \Delta U_{\{S\}B \rightarrow C}$$

- L'énergie interne est une fonction d'état :

**À ne pas confondre :**

Les transferts d'énergie sous forme de **travail** et de **transferts thermiques** ne sont pas des fonctions d'état mais des **fonctions de transfert** qui caractérisent une certaine quantité d'énergie reçues entre deux états selon une transformation précise.

Fonction d'état : p, V, T, U, H (cf. III)

Fonction de transfert : Q, W

II. Variation d'énergie interne pour un système monophasé

1. U fonction de deux paramètres d'état

L'état d'un système thermodynamique est parfaitement défini grâce à la connaissance des paramètres d'état p , V et T . Ces trois paramètres sont liés entre eux via l'équation d'état du système. Ainsi la connaissance de seulement deux de ces paramètres est suffisante pour décrire l'état d'un système.

2. Différentielle de U – Capacité thermique à volume constant

a. Capacité thermique à volume constant

Remarque : U est une fonction de deux variables (T et V), il est possible de dériver U en fonction de la variable T ou de la variable V , à condition de laisser l'autre constante. La notation rigoureuse utilisée en mathématique est la suivante, on parle de dérivée partielle :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

b. Capacité thermique molaire et massique à volume constant

Capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m}$

On définit la capacité thermique pour une mole de système, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Capacité thermique massique à volume constant c_V

On définit la capacité thermique pour une unité de masse de système, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ou g^{-1}):

Les capacités thermiques massiques ou molaires à volume constants peuvent se déterminer expérimentalement. Il existe des tables les regroupant pour différents systèmes.

c. Calcul de dU

Vous apprendrez plus tard en mathématique à exprimer la différentielle (petite variation) d'une fonction de plusieurs variables. Pour U cela donnerait : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$.

Ainsi connaissant la capacité thermique à volume constant d'un système on peut calculer dU si le deuxième terme est nul. Deux cas pourront donc être rencontrés :

Transformations à volume constant – transformation isochore :

Transformations d'un système dont l'énergie interne ne dépend pas du volume :

3. Application du premier principe dans le cas des transformations isochores

On considère une transformation d'un système quelconque entre un état A et un état B , ne recevant du travail que de la part des forces pressantes extérieures, telle que $V_A = V_B$ (transformation isochore),

Travail reçu :

Transfert thermique reçu :

Premier principe :

Ainsi :

4. Variation d'énergie interne d'une phase condensée

Propriétés :

Dans les domaines de températures utilisées, la capacité thermique à volume constant des phases condensées est souvent considérée comme constante :

Exemple de l'eau :

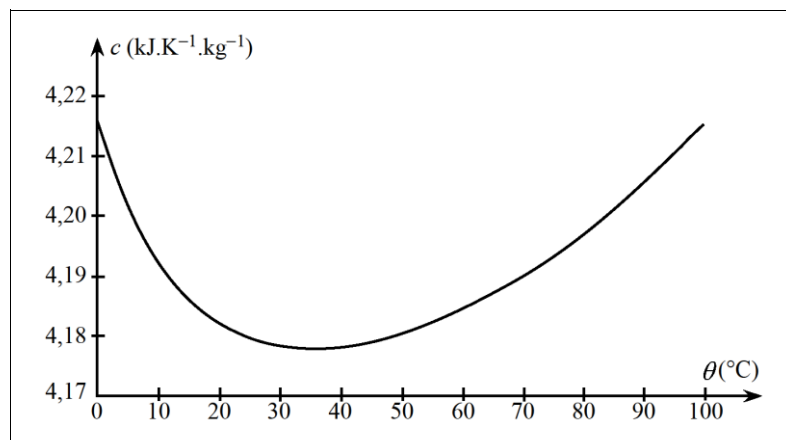


Figure 1 : capacité thermique massique de l'eau liquide en fonction de la température

En ne gardant que deux chiffres significatifs, la capacité thermique massique de l'eau entre 0°C et 100°C est constante et vaut $4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, comme le montre le graphe ci-dessus.

Ordre de grandeur et valeur à retenir :

Capacité thermique massique des phases condensées :

L'eau est un des corps présentant la meilleure capacité thermique :

C'est d'ailleurs pour cela que l'eau est utilisé comme fluide caloporteur (l'eau est capable de stocker plus d'énergie qu'un autre corps, à augmentation de température égale)

5. Variation d'énergie interne d'un gaz parfait – 1^{ère} loi de Joule**Propriété : 1^{ère} loi de Joule****Conséquence :**

Dans les domaines de températures utilisées, la capacité thermique à volume constant des gaz parfaits est souvent considérée comme constante :

Remarque : pas d'abus de langage ici, on parle bien de capacité thermique à volume constant

III. Fonction d'état enthalpie H

L'enthalpie, notée H , est une fonction d'état définie à partir de l'énergie interne et qui permet par l'application du premier principe de la thermodynamique, d'étudier de manière plus simple, les transferts thermiques pour des transformations monobares et isobares.

1. Définition de la fonction enthalpie H et propriétés

Définition :

Pour un système de paramètre d'état p , V et T on appelle enthalpie la fonction d'état extensive :

Propriétés de l'enthalpie :

- L'enthalpie est une grandeur extensive : elle sera donc additive

$$H_{\{S1 \cup S2\}} = H_{\{S1\}} + H_{\{S2\}} \Rightarrow \Delta H_{\{S1 \cup S2\}A \rightarrow B} = \Delta H_{\{S1\}A \rightarrow B} + \Delta H_{\{S2\}A \rightarrow B}$$

$$\text{et } \Delta H_{\{S\}A \rightarrow C} = \Delta H_{\{S\}A \rightarrow B} + \Delta H_{\{S\}B \rightarrow C}$$

- L'enthalpie est une fonction d'état : c'est-à-dire une fonction entièrement déterminée par la connaissance de l'état du système. Sa valeur ne dépend que des paramètres d'état du système.

Ainsi : En tant que fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non de la façon dont a été réalisée la transformation subie par le système.

Pour calculer $\Delta H_{A \rightarrow B}$ il suffit de connaître les états d'équilibre A et B et les paramètres d'état associés. La connaissance de la nature de la transformation n'est pas nécessaire !

- H est une fonction de deux paramètres d'état :

2. Différentielle de H – Capacité thermique à pression constante

a. Capacité thermique à pression constante

Remarque : H est une fonction de deux variables (T et p), il est possible de dériver H en fonction de la variable T ou de la variable p , à condition de laisser l'autre constante. La notation rigoureuse utilisée en mathématique est la suivante, on parle de dérivée partielle :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

b. Capacité thermique molaire et massique à pression constante**Capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$**

On définit la capacité thermique pour une mole de système, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Capacité thermique massique à pression constante c_p

On définit la capacité thermique pour une unité de masse de système, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ou g^{-1}) :

Les capacités thermiques massiques ou molaires à pression constante peuvent se déterminer expérimentalement. Il existe des tables les regroupant pour différents systèmes.

3. Intérêt de l'enthalpie : transfert thermique reçu lors d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.

Exprimons le transfert thermique reçu par un système quelconque ne recevant du travail que de la part des forces pressantes extérieures, lors d'une transformation monobare d'un état A vers un état B , les états A et B étant des états d'équilibre mécanique avec l'extérieur.

Transformation monobare :

Etats initial et final équilibre mécanique avec l'extérieur :

Travail reçu :

Transfert thermique reçu :

Variation d'énergie interne :

Premier principe :

On en déduit le transfert thermique reçu par le système :

Si l'état initial A et l'état final B sont des états d'équilibre mécanique avec l'extérieur alors

Ainsi :

IMPORTANT : on utilisera l'enthalpie que dans le cadre de ces transformations monobare avec $p_A = p_B = p_{\text{ext}} = \text{cste}$

4. Variation d'enthalpie d'une phase condensée

Propriétés :

Pour les transformations étudiées (pas de variation de pression), on pourra écrire :

Dans les domaines de températures utilisées, la capacité thermique des phases condensées est souvent considérée comme constante :

5. Enthalpie d'un gaz parfait – 2^{de} loi de Joule

Propriété : 2^{ème} loi de Joule

Démonstration à partir de la 1^{ère} loi de Joule :

Conséquence :

Ainsi quelle que soit la transformation étudiée, on pourra écrire :

Dans les domaines de températures utilisées, la capacité thermique à pression constante des gaz parfaits est souvent considérée comme constante :

Remarques :

- pas d'abus de langage ici, on parle bien de capacité thermique à pression constante car $C_V \neq C_p$
- $dH = C_p dT$ et $\Delta H_{A \rightarrow B} = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT$ quelle que soit la transformation, ici il n'est pas nécessaire que la pression soit constante.

6. Enthalpie de changement de phase d'un corps pur

Avec ce qui a été vu précédemment on est capable d'analyser toutes transformations d'un système monophasé, les expressions donnant les variations de U ou de H ayant été données pour un système monophasé. Mais comment calculer le transfert thermique qui a lieu lors d'un changement de phase ?

Propriété :

Remarque : $\Delta U \neq Q$ car il y a variation du volume du système au cours du changement d'état, donc le travail des forces pressantes n'est pas nul.

Définition : enthalpie massique (molaire) de changement de phase

L'énergie qu'il faut fournir à un système corps pur de masse m vaut :

L'énergie qu'il faut fournir à un système corps pur de quantité de matière n vaut :

Propriétés énergétique des changements de phase :

7. Application à la calorimétrie*Cf.* TP