

## CTE – Chapitre B

# Bilans d'énergie – Premier principe

## I - Transformation thermodynamique

### I.1 - Généralités

**Définition : Transformation thermodynamique**

Évolution d'un système lorsqu'on libère une contrainte entre un état initial et un état final, qui sont tous deux des états d'équilibre.

Pendant une transformation thermodynamique,

- le système échange de l'énergie et de la matière,
- voit ses paramètres d'état évoluer.

Dans toute la suite du chapitre on se restreindra à l'étude de l'évolution de systèmes fermés (pas d'échange de matière).

#### Vocabulaire

**Définition : transformation quasi-statique**

C'est une évolution lente du système : le système est en permanence voisin d'un état d'équilibre.

- ⇒ succession d'états d'équilibre
- ⇒ les paramètres d'état sont définis pendant toute la transformation

**Définition : transformation réversible**

C'est une évolution quasi-statique que l'on peut inverser.

- ⇒ le système est en permanence à l'équilibre mécanique avec l'extérieur

#### Échanges d'énergie

Lors d'une transformation thermodynamique, le système échange de l'énergie avec l'extérieur. Ce transfert d'énergie peut se retrouver sous deux formes :

- **Travail** : il s'agit d'un transfert d'énergie mécanique au niveau macroscopique, de façon ordonnée, modélisable par une force. Noté  $W$ .
- **Chaleur** ou transfert thermique : il s'agit d'un transfert d'énergie mécanique au niveau microscopique, de façon désordonnée. Noté  $Q$ .

On respecte les conventions vues au chapitre précédent :

- si  $W, Q > 0$ , le système reçoit de l'énergie,
- si  $W, Q < 0$ , le système fournit ou cède de l'énergie.

Ces grandeurs correspondent à des transferts d'énergie lors d'une transformation, **ce ne sont pas des fonctions d'état**.

#### Notation

On réserve les symboles  $d$  et  $\Delta$  pour des variations respectivement infinitésimale et finie d'un paramètre d'état. On n'écrira donc jamais  $\Delta W$  et  $\Delta Q$ .

	Évolution finie	Évolution infinitésimale	
fonction d'état	$\Delta X = X_f - X_i$	$dX$	indépendant du chemin suivi
transfert	$W, Q$	$\delta W, \delta Q$	dépend du chemin suivi

Pour une transformation cyclique (où l'état final est identique à l'état initial), on a évidemment pour tout paramètre d'état  $\Delta X = X_f - X_i = 0$ , mais a priori  $Q \neq 0$  et  $W \neq 0$ .

## II - Transferts thermiques

Un transfert thermique est toujours un échange d'énergie thermique. On distingue trois types de transfert thermique, selon la façon dont cette énergie est échangée.

### II.1 - Types de transferts

#### a - Conduction thermique

- L'énergie thermique est échangée de proche en proche, par l'intermédiaire de chocs entre entités microscopiques, donc à l'échelle microscopique.
- Ce mode de transfert nécessite un milieu matériel mais il n'y a pas de transfert de matière : la matière ne se déplace pas à l'échelle macroscopique.
- Spontanément le flux thermique est orienté des lieux température élevée vers ceux de température faible.
- C'est un mode de transfert thermique qualifié de « lent »<sup>1</sup>.

#### b - Convection thermique

- L'énergie thermique est échangée par transfert de matière à l'échelle macroscopique.
- Ce mode de transfert nécessite un milieu matériel qui se déplace à l'échelle macroscopique :
  - soit par l'effet de la poussée d'Archimède, on parle alors de convection spontanée (ou convection naturelle)<sup>2</sup>.
  - soit par une action mécanique extérieure, on parle alors de convection forcée<sup>3</sup>.
- C'est un mode de transfert thermique plus rapide que la conduction.

#### c - Rayonnement thermique

- L'énergie thermique est échangée par des photons (émission ou absorption), c'est-à-dire par une onde électromagnétique. Le spectre du rayonnement émis dépend de la température du corps émetteur<sup>4</sup>.
- Ce mode de transfert ne nécessite pas de milieu matériel : le rayonnement étant une onde électromagnétique, elle peut se déplacer dans le vide.
- C'est un mode de transfert thermique qualifié de « rapide ».

### II.2 - Thermostat

#### Définition : Thermostat

Système qui échange de l'énergie thermique tout en conservant sa température constante.

$$Q \neq 0 \quad \text{mais} \quad \Delta T = 0$$

1. Le cours de deuxième année permettra de définir un temps caractéristique du transfert thermique par conduction et donc de mener des comparaisons entre sa durée et d'autres durées. On retient juste que cette « lenteur » mènera à une approximation utile lors de l'étude des moteurs cycliques thermiques.

2. Exemple : dans une pièce chauffée par le sol, l'air chaud (moins dense) monte et l'air froid (plus dense) descend, ce qui assure un transfert de matière et un flux thermique orienté des lieux de température élevée vers ceux de température faible.

3. Exemples : remuer de l'eau en train de chauffer, utiliser un ventilateur.

4. Voir Cours OS-A. Exemple : un corps humain (310 K) émet majoritairement dans l'infrarouge.

Un thermostat peut être

- monophasé : il est caractérisé par sa capacité thermique à volume constant  $C = \frac{dU}{dT}$  qui doit donc tendre vers l'infini. En pratique, il suffit que la capacité thermique du thermostat soit très grande devant les capacités thermiques des autres systèmes avec lesquels il interagit ;
- diphasé : il s'agit d'un corps pur diphasé, pour lequel la variance vaut 1. À pression fixée, tant que les 2 phases coexistent, la température est également fixe, quels que soient les transferts de chaleur mis en jeu.

## II.3 - Vocabulaire

### Définition : transformation isotherme

La température du système reste constante pendant toute la transformation :  $T_{\text{int}} = \text{cste}$ .

### Définition : transformation monotherme

Le système est en contact thermique avec l'extérieur qui reste lui à température constante pendant toute la transformation :  $T_{\text{ext}} = \text{cste}$ .

### Définition : paroi athermane/calorifugée

C'est une paroi qui empêche tout transfert de chaleur à travers elle. À l'inverse une paroi qui les permet est une paroi diathermane.

### Définition : transformation adiabatique

Il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur pendant la transformation :  $Q = 0 \quad \delta Q = 0$ .

Cela implique en général que le système est entouré d'une paroi athermane et que la transformation est assez rapide, ce qui ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermique avec l'extérieur.



## III - Travail mécanique

**Rappel :** le travail élémentaire d'une force  $\vec{F}$  s'exerçant sur un point matériel  $M$  est

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$

Pour un déplacement fini entre une position initiale  $A$  et une position finale  $B$ , le travail dépend de la trajectoire ( $\Gamma$ ) suivie (sauf pour les forces conservatives) et

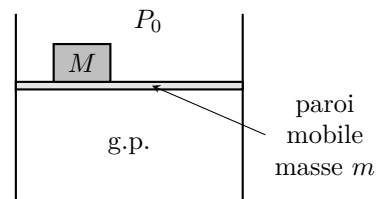
$$W_{AB} = \int_{A(\Gamma)}^B \delta W = \int_{A(\Gamma)}^B \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$

### III.1 - Travail des forces de pression

#### Réceptif à paroi mobile

On considère un gaz parfait contenu dans un récipient cylindrique de section  $S$  dont une paroi horizontale, de masse  $m$ , est mobile. On place sur cette paroi un objet de masse  $M$ . L'extérieur est à la pression  $P_0$

Le système ( $\Sigma$ ) étudié est le gaz contenu dans le récipient, et on cherche à exprimer le travail des forces extérieures lorsque le piston se déplace.



On généralise le résultat obtenu pour une déformation quelconque du système ( $\Sigma$ ) et

#### Loi : Travail des forces de pression

Le travail élémentaire des forces **extérieures** de pression est, pour un système de volume  $V$

$$\delta W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} dV$$

Remarque :

- si  $dV < 0$  (on comprime le gaz),  $\delta W > 0$  : le système reçoit de l'énergie, il est récepteur mécaniquement ;
- si  $dV > 0$  (le gaz se détend),  $\delta W < 0$  : le système cède de l'énergie, il est moteur.

### Vocabulaire

#### Définition : transformation isochore

Le volume du système reste constant pendant toute la transformation :  $V_{\text{int}} = \text{cste}$ .

#### Définition : transformation isobare

La pression du système reste constante pendant toute la transformation :  $P_{\text{int}} = \text{cste}$ .

#### Définition : transformation monobare

La pression extérieure reste constante pendant toute la transformation :  $P_{\text{ext}} = \text{cste}$ .

### Cas particuliers

#### Propriété : transformation isochore

#### Propriété : transformation monobare

#### Propriété : transformation quasistatique

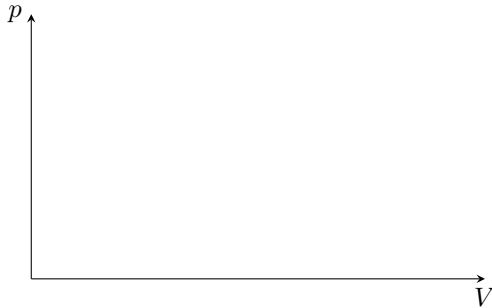
Pendant une transformation quasistatique<sup>5</sup>, le système est en permanence voisin d'un état d'équilibre, on a alors

5. Une transformation réversible étant toujours quasistatique, ce résultat s'applique également dans ce cas.

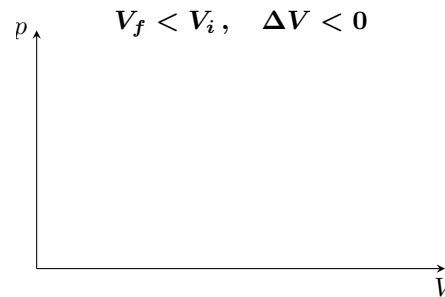
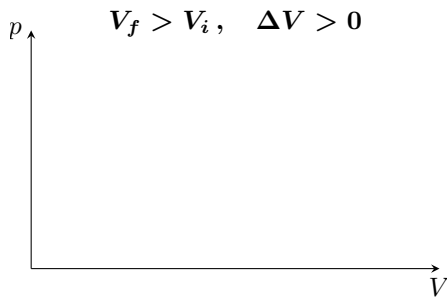
### III.2 - Transformation quasistatique

Dans le cas des transformations **quasistatiques**<sup>6</sup>, pour lesquelles,  $P = P_{\text{ext}}$ , il est souvent utile de représenter la transformation sur un **diagramme de Watt** ( $p, V$ )<sup>7</sup> : le volume  $V$  est en abscisse et la pression  $p$  en ordonnée.

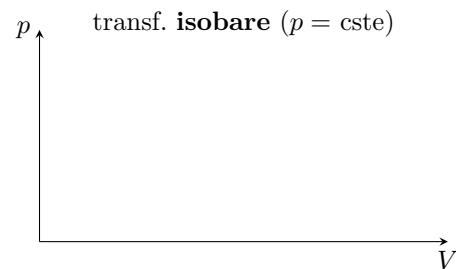
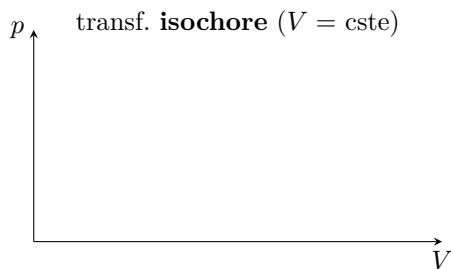
#### Travail lors d'une transformation quasistatique



L'aire sous la courbe est **algébrique**, on retrouve les relations vues précédemment :



#### Cas particuliers



#### Transformation quasistatique isotherme d'un gaz parfait



$$p \stackrel{qs}{=} p_{\text{ext}} ; T \stackrel{\text{iso}T}{=} \text{cste} ; pV \stackrel{gp}{=} nRT ; W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$$

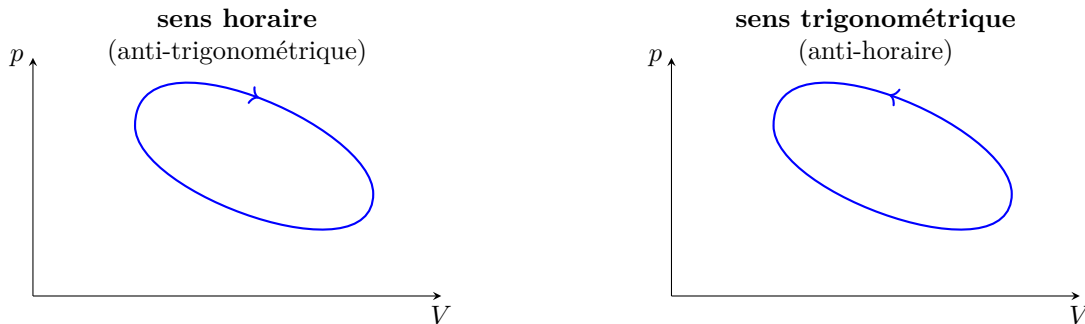
6. Une transformation réversible étant toujours quasistatique, les résultats vus ici s'appliqueront également à ces dernières.

7. Le diagramme de Watt est quasiment identique au diagramme de Clapeyron, à la différence que c'est le volume  $V$  qui est utilisé au lieu de volume massique  $v$  ou molaire  $V_m$ . Il s'applique donc plutôt dans le cas d'un système thermodynamique réel, tandis que le diagramme de Clapeyron permet d'étudier le comportement d'un corps pur, indépendamment de la quantité de matière.

Sur une transformation cyclique (l'état final est identique à l'état initial), le signe du travail reçu par le système dépend du sens de parcours du cycle.

### Travail lors d'un cycle quasistatique

Sur le cycle, on peut choisir deux points arbitraires  $A$  et  $B$ , et on a  $W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BA}$



#### Loi : Travail sur un cycle quasistatique

Le travail total durant le cycle est, en valeur absolue, l'aire intérieure sur le diagramme de Watt :



- sens **trigonométrique**  $\iff W_{\text{cycle}} > 0$  : le système est **récepteur** ;
- sens **horaire**  $\iff W_{\text{cycle}} < 0$  : le système est **moteur**.

## IV - Premier principe de la thermodynamique

#### Loi : Premier principe

- À tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état extensive**, appelée **énergie interne**, notée  $U$ .
- Lors de l'évolution d'un système fermé entre deux états d'équilibre, la variation totale de l'énergie du système est égale à l'énergie reçue par travail ou transfert thermique.



Remarques :

- Une expression alternative est, en distinguant parmi les forces extérieures, les forces conservatives et non conservatives<sup>8</sup>

$$\Delta(E_{c,\text{macro}} + E_{p,\text{ext}} + U) = \Delta(E_{m,\text{macro}} + U) = W^{nc} + Q$$

- Pour un système isolé,  $W = Q = 0$  et  $\Delta(E_{c,\text{macro}} + U) = 0$ .
- Pour un système au repos macroscopique, ce qui sera très souvent le cas en pratique, le premier principe se simplifie en

$$\Delta U = W + Q$$

Pour une transformation infinitésimale, on pourra également écrire

$$dU = \delta W + \delta Q$$

8. On rappelle que les forces de pression **ne** sont textbfpas conservatives.

## Principe calorimétrique

En pratique, on utilisera fréquemment le 1<sup>er</sup> principe pour déterminer le transfert thermique  $Q$  à partir de  $\Delta U$  et  $W$ , la relation utilisée est appelée principe calorimétrique. Pour un système au repos macroscopique, elle s'écrit

$$Q = \Delta U - W$$

### Application : Principe calorimétrique

Déterminer le transfert thermique  $Q$  lors des transformations suivantes :

1. transformation d'une p.c.i.i. de  $T_1$  à  $T_2$  ;
2. transformation isotherme réversible d'un g.p. de  $V_1$  à  $V_2$  ;
3. transformation isobare quasistatique d'un g.p. de  $T_1$  à  $T_2$ .

*Rappel* : une p.c.i.i. et un g.p. suivent tous deux la 1<sup>re</sup> loi de Joule, donc

$$dU = C_v dT \quad \text{et} \quad \Delta U = C_v \Delta T$$

si la capacité thermique à volume constant  $C_v$  est constante.

---

## V - Enthalpie d'un système

---

### V.1 - Définitions

#### Définition : enthalpie d'un système thermodynamique

L'enthalpie d'un système est une grandeur d'état extensive, notée  $H$ , égale à la somme de son énergie interne et du produit de son volume par sa pression.



### Unité et grandeurs associées

- $H$  est homogène à une énergie, son unité est la joule (J) ;
- **Enthalpie massique** :  $h = \frac{H}{m} = \frac{U+pV}{m} = u + pv$ , en  $\text{J kg}^{-1}$ .
- **Enthalpie molaire** :  $H_m = \frac{H}{n} = \frac{U+pV}{n} = U_m + pV_m$ , en  $\text{J mol}^{-1}$ .

#### Définition : 2<sup>e</sup> loi de Joule

Un système vérifie la deuxième loi de Joule si son enthalpie molaire  $H_m$  ne dépend que de la température  $T$  :

## V.2 - Transformation monobare entre deux états d'équilibre

L'enthalpie est la grandeur à utiliser dans le cas d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre. En effet, on peut alors réécrire de façon simplifiée le premier principe en terme de variation d'enthalpie. On décompose alors le travail total en travail des forces de pression  $W_p$  et travail des forces autres que pression  $W'$  :  $W = W_p + W'$ .

### Premier principe pour une transformation monobare

#### Loi : Expression du 1<sup>er</sup> principe pour une transformation monobare

Pour un système fermé qui suit une transformation monobare entre 2 états d'équilibre mécanique

où  $W'$  est le travail des forces autres que pression.

*Remarque* : dans de très nombreuses situations, seules les forces de pression travaillent durant la transformation et on aura alors directement  $\Delta H = Q$ .

### V.3 - Capacité thermique à pression constante $C_p$

#### Définition : Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante  $C_p$  d'un système est définie par :



- Elle représente l'énergie à fournir au système pour élever sa température de 1 K à volume constant.
- Unité :  $\text{J K}^{-1}$ .

#### Unité et grandeurs associées

- Unité :  $\text{J K}^{-1}$ .
- Capacité thermique massique à pression constante :  $c_p = \frac{C_p}{m} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$  en  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ .
- Capacité thermique molaire à pression constante :  $C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .
- Le coefficient de Laplace  $\gamma$  est le rapport de la capacité thermique à volume constant à la capacité thermique à pression constante :



#### Système suivant la 2<sup>e</sup> loi de Joule

Pour un système vérifiant la deuxième loi de Joule :

$$C_p = \frac{dH}{dT} \implies dH = C_p dT \implies \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$

Si  $C_p = \text{cste}$  (ce qu'on suppose souvent en première approximation) :

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

### V.4 - Cas de la p.c.i.i.

On rappelle  $H_m = U_m + pV_m$

#### Ordres de grandeur

Cas de l'eau à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $p = 1 \text{ bar}$

On a donc  $pV_m \ll U_m$  soit  $H_m \approx U_m$ . Comme une p.c.i.i. suit la 1<sup>re</sup> loi de Joule,  $U = f(T)$ , et  $H = f(T)$ .

On généralise ce résultats à toutes les p.c.i.i. :

#### Propriété : Enthalpie et capacités thermiques d'une p.c.i.i.

Dans les conditions usuelles de température et pression, une p.c.i.i. suit la deuxième loi de Joule et on admet

$$U = H \quad ; \quad u = h \quad ; \quad U_m = H_m$$

$$C_p = C_v = C \quad ; \quad c_p = c_v = c \quad ; \quad C_{p,m} = C_{v,m} = C_m$$

Remarques :

- on a évidemment  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1$  ;
- pour l'eau liquide, compte-tenu de la définition de la calorie vue précédemment,

$$c = 4,185 \text{ J K}^{-1} \text{ kg} = 1 \text{ cal/kg/}^\circ\text{C}.$$

## V.5 - Cas du gaz parfait

### Expression de l'enthalpie

Pour un gaz parfait

$$H = U + pV \quad \text{et donc} \quad \boxed{H = U + nRT}$$

On a également

$$H_m = U_m + RT \quad \text{et} \quad h = u + \frac{RT}{M}$$

Comme un gaz parfait suit la 1<sup>re</sup> loi de Joule,  $U$  ne dépend que de  $T$ ,  $H$  ne dépend donc également que de  $T$  : un gaz parfait suit la deuxième loi de Joule.

### Capacités thermiques

On a alors les relations suivantes entre les capacités thermiques à volume ou pression constante :

#### Loi : Relation de Mayer

Pour un gaz parfait

$$\boxed{C_p - C_v = nR}$$

#### Démonstration

On part de  $H = U + nRT$ . On dérive par rapport à  $T$  :

Relations complémentaires : en introduisant le coefficient de Laplace  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , on obtient également

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{nR}{\gamma-1} & C_{V,m} &= \frac{R}{\gamma-1} & c_v &= \frac{R}{M(\gamma-1)} \\ C_p &= \frac{\gamma nR}{\gamma-1} & C_{p,m} &= \frac{\gamma R}{\gamma-1} & c_p &= \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)} \end{aligned}$$

### Cas particuliers

- pour un g.p. *monoatomique*, on sait  $U = \frac{3}{2}RT$  et  $C_V = \frac{3}{2}nR$ . Avec  $H = U + nRT$ , on obtient

$$H = \frac{5}{2}RT \quad \text{et} \quad C_p = \frac{5}{2}nR$$

- pour un g.p. *diatomique* à une température usuelle, on sait  $U = \frac{5}{2}RT$  et  $C_V = \frac{5}{2}nR$ . Avec  $H = U + nRT$ , on obtient

$$H = \frac{7}{2}RT \quad \text{et} \quad C_p = \frac{7}{2}nR$$

## VII - Principes de calorimétrie

### VII.1 - Exemple 1 : détermination d'une température finale d'équilibre dans un calorimètre

Soient deux corps 1 et 2, aux températures initiales  $T_{I1}$  et  $T_{I2}$ , mis en contact à l'intérieur d'un calorimètre (voir figure 1.1) rigide, dont les parois sont entièrement calorifugées et munies d'une petite ouverture permettant un contact uniquement mécanique entre l'intérieur et l'extérieur (pas d'échange thermique ou de matière par cette ouverture). L'extérieur du calorimètre est l'atmosphère à la pression  $p_0 = Cste$ . L'ensemble est à l'équilibre macroscopique dans le référentiel du laboratoire.

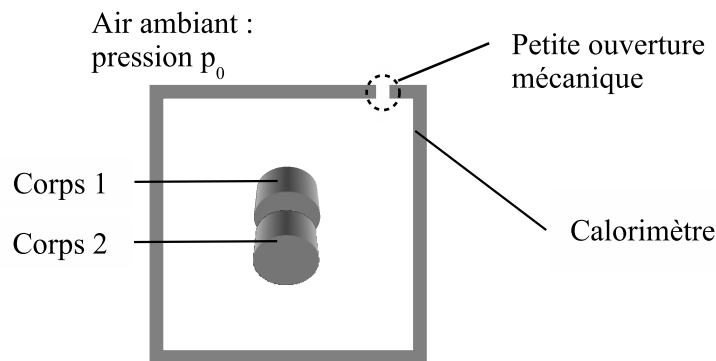


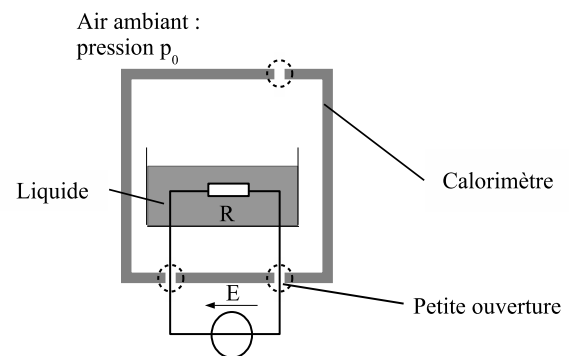
FIGURE 1.1 – Schéma de principe.

On considère que la capacité thermique du calorimètre<sup>9</sup> est négligeable devant celles des deux corps. On considère que les capacités thermiques des deux corps sont indépendantes de la température. On souhaite déterminer les températures finales des deux corps à l'équilibre.

### VII.2 - Exemple 2 : détermination de la capacité thermique d'un liquide par la méthode de Joule

Soit un corps liquide à la température initiale  $T_I$ . On plonge dans ce liquide un résistor de résistance  $R$ . Un récipient contenant le liquide, le résistor et un thermomètre est placé dans un calorimètre rigide, dont les parois sont entièrement calorifugées. Le calorimètre est muni de petites ouvertures permettant un contact mécanique avec l'atmosphère (pas d'échange thermique ou de matière par cette ouverture) et permettant de faire passer des fils électriques pour brancher le résistor à un générateur de tension de fem  $E$ , placé à l'extérieur du calorimètre (voir figure ci-contre). L'atmosphère à la pression  $p_0 = Cste$ .

L'ensemble est à l'équilibre macroscopique dans le référentiel du laboratoire.



On allume le générateur de tension pendant une durée  $\Delta t$ . À la fin de cette durée, on mesure la température du liquide qui est  $T_F$ .

On considère que les capacités thermiques du calorimètre, du récipient, du thermomètre, des fils et du résistor négligeables devant celle du liquide. On considère que la capacité thermique du liquide, notée  $C$ , est indépendante de la température.

On souhaite déterminer la capacité thermique du liquide.

<sup>9</sup>. Entendu comme l'enceinte du calorimètre et éventuellement le matériel intérieur ou les instruments utilisés (thermomètres, etc.).

### VII.3 - Exemple 3 : modélisation d'une transformation avec changement d'état

On place 300 g d'eau liquide à 20 °C dans un congélateur (considéré comme un thermostat) à -18 °C et à la pression atmosphérique considérée constante.

Quel transfert thermique sera échangé par l'eau avec le congélateur si on y laisse l'eau très longtemps ?

Données :

- chaleur latente de fusion de l'eau à 0 °C : 333 kJ kg<sup>-1</sup> ;
- capacité thermique massique de la glace : 2,1 kJ K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> ;
- capacité thermique massique de l'eau liquide : 4,2 kJ K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>.

On supposera les capacités thermiques massiques indépendantes de la température.

Notations utiles à la lecture de l'énoncé :

- $m$  la masse d'eau ;
- $T_I = 20$  °C ;
- $T_{ext} = -18$  °C ;
- $p$  la pression ;
- $Q$  le transfert thermique réponse à la question ;
- $l_f$  la chaleur latente de fusion de l'eau ;
- $c_{liq}$  capacité thermique massique de l'eau liquide ;
- $c_g$  capacité thermique massique de la glace.

Notations sans doute utiles compte tenu du problème étudié :

- $T^*$  la température de solidification de l'eau à la pression atmosphérique ;
- $T_F$  la température finale du système étudié.