

# Chapitre T2 – Bilans d'énergie, premier principe de la thermodynamique

## Plan du cours

- I Conservation de l'énergie lors d'une transformation**
  - I.1 Transformation thermodynamique
  - I.2 Énergie du système
  - I.3 Premier principe
- II Transfert d'énergie : travail**
  - II.1 Travail des forces de pression
  - II.2 Diagramme de Clapeyron
- III Transfert thermique**
  - III.1 Différents modes de transferts thermiques
  - III.2 Flux thermique
- IV Bilan d'énergie**
  - IV.1 Enthalpie
  - IV.2 Calorimétrie
  - IV.3 Loi phénoménologique de Newton

## Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Citer les différentes contributions microscopiques et macroscopiques à l'énergie d'un système.
- Analyser qualitativement les différents termes intervenant dans l'écriture du premier principe.
- Caractériser qualitativement les trois modes de transfert thermique : conduction, convection, rayonnement.
- Exploiter la relation entre flux thermique, résistance thermique et écart de température, l'expression de la résistance thermique étant donnée.
- 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.
- Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.
- Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable. Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.
- Conduire un bilan d'énergie sur un système modélisé par un gaz parfait ou par une phase condensée incompressible et indilatable.
- Exprimer le premier principe 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  $H_m(T)$  du gaz parfait à partir de l'énergie interne.
- Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

## Questions de cours

- Définir le vocabulaire usuel des transformations : isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme, adiabatique.

- Énoncer le premier principe en définissant soigneusement tous les termes.
- Définir l'enthalpie d'un système et donner ses propriétés. Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.
- Dans le cas d'un gaz parfait, exprimer  $C_p$  et/ou  $C_v$  à partir du coefficient isentropique  $\gamma$  et de la relation de Mayer.
- Définir la résistance thermique d'un matériau en introduisant soigneusement les grandeurs utilisées (schéma!) et leurs unités.
- Donner la valeur de la capacité thermique massique de l'eau.

## Documents

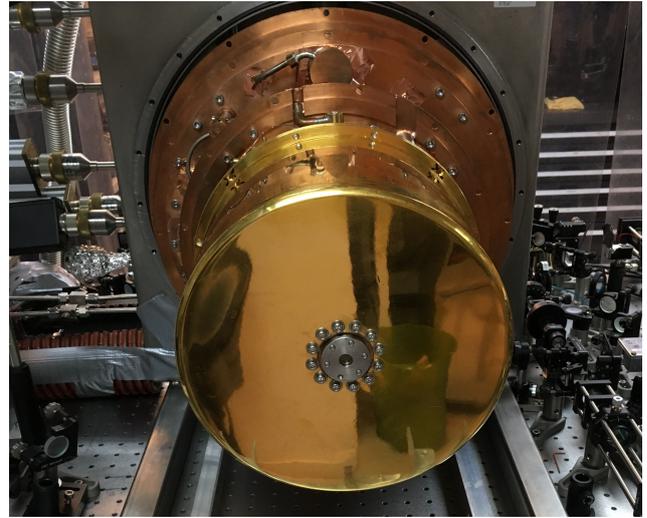
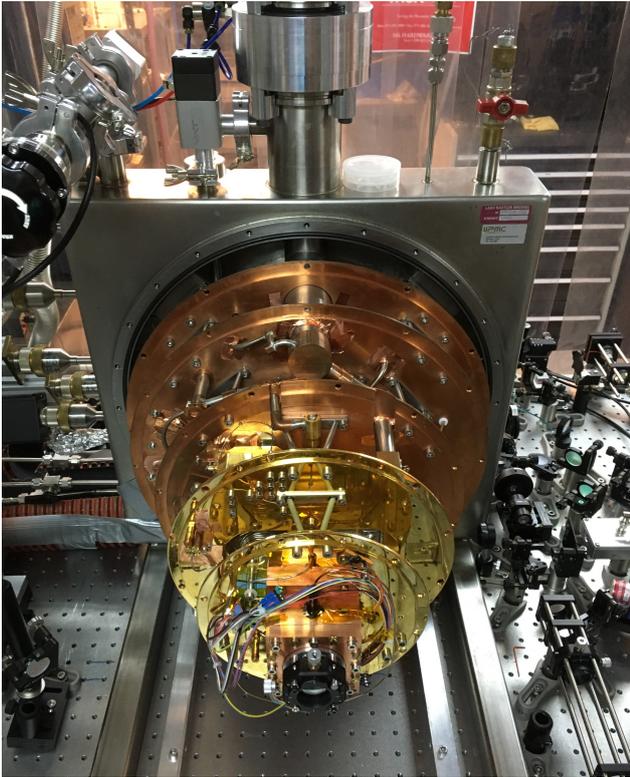
### Document 1 – Voiture à pression atmosphérique



Ce projet n'est qu'un exemple des nombreuses créations souvent farfelues de Tom Stanton. Dans ses vidéos, il présente leur fabrication et les problèmes rencontrés pendant la conception. Le dimensionnement de ses réalisations passe très souvent par une étude physique des phénomènes mis en jeu... Et il y en a beaucoup !

<https://youtu.be/KWAvj8ATXmE>

Document 2 – Transferts thermiques et très basses températures



Le cryostat à dilution représenté ci-contre permet de refroidir des échantillons jusqu'à 30 mK avec un mélange d'hélium  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . De telles températures ne peuvent être atteintes qu'en maîtrisant soigneusement tous les transferts thermiques.

Il comporte cinq platines dont la température est de plus en plus basse : 200 K, 100 K, 4 K, 1 K et 30 mK. Elles sont en cuivre et les deux dernières recouvertes d'or, tous deux excellents conducteurs thermiques, afin d'assurer une bonne thermalisation sur chaque platine. Elles sont reliées entre elles par des piliers en inox et en fibre de verre, qui sont de mauvais conducteurs thermiques, pour limiter la **conduction thermique** entre les platines.

Les platines sont chacune recouvertes d'un écran (photo de droite). Ils s'imbriquent à la manière des poupées russes et font office de boucliers thermiques, qui empêchent le **rayonnement thermique** « chaud » d'atteindre la zone froide (voir aussi [webb.nasa.gov](http://webb.nasa.gov)).

Une fois hermétiquement fermé, l'air contenu dans le cryostat est pompé jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de  $10^{-9}$  bar de manière à limiter, entre autre, la **convection thermique**. Le refroidissement est par ailleurs obtenu en faisant circuler un fluide cryogénique, ici le mélange  $^3\text{He}/^4\text{He}$ .

Ce type de cryostat est notamment utilisé aujourd'hui pour le refroidissement des Q-bits nécessaires au développement de l'informatique quantique.

Document 3 – « Température ressentie »

Un sol en carrelage paraît plus froid qu'un parquet en bois, même si les deux ont la même température. Pourquoi ? Quelques éléments de réponse ici : <https://youtu.be/8bUNGLlp048>.

L'état du système est caractérisé par les variables d'état  $(n, P, V, T)$ . Il est éventuellement en contact avec l'extérieur caractérisé par  $(P_{\text{ext}}, T_{\text{ext}})$ .

Dans le cadre du programme, on ne s'intéresse qu'aux transformations subies par des systèmes **fermés**, c'est-à-dire à  $n = \text{cste}$ .

Les outils introduits dans les prochains chapitres de thermodynamique visent notamment à permettre une modélisation efficace des machines thermiques.

Cycle de Beau de Rochas

## 1 Conservation de l'énergie lors d'une transformation

### Expérience 1 : Briquet pneumatique, ou fire syringe

<https://youtu.be/4qe1Ueifekg?t=14>

L'état final du système dépend a priori du chemin suivi!

### 1.1 Transformation thermodynamique

#### Définition

On appelle **transformation thermodynamique** l'évolution d'un système entre deux états d'équilibre à la suite d'une perturbation. On la qualifie de :

- **isochore**, si le volume du système ne varie pas :  $V = \text{cste}$  (isoV) ;
- **isobare**, si la pression du système ne varie pas :  $P = \text{cste}$  (isoP) ;
- **monobare**, si la pression extérieure ne varie pas :  $P_{\text{ext}} = \text{cste}$  (monoP) ;
- **isotherme**, si la température du système ne varie pas :  $T = \text{cste}$  (isoT) ;
- **monotherme**, si la température extérieure ne varie pas :  $T_{\text{ext}} = \text{cste}$  (monoT) ;
- **réversible** si la transformation est lente et que les pressions et températures du système et de l'extérieur sont à tout instant égales.

Le préfixe « iso » fait référence à une caractéristique du **système**, tandis que le préfixe « mono » se rapporte à une caractéristique de l'**extérieur**.

#### Application 1 – Nature des transformations

1. Préciser la nature des transformations suivantes (isochore, isobare, monobare, isotherme ou monotherme). En déduire qualitativement, la température et la pression du système à l'état final. S'agit-il d'une transformation réversible ?
  - un glaçon sorti du congélateur, laissé sur une coupelle à l'extérieur ;
  - une bouteille d'eau que l'on sort du frigo ;
  - une bouteille de gaz comprimée que l'on ouvre.
2. Comment qualifier la transformation associée à l'utilisation d'un briquet pneumatique ? Comment pourrait-on la rendre réversible ?
3. On s'intéresse à un lancer de poids : s'agit-il d'une transformation réversible si l'on néglige les frottements ? Qu'en est-il si l'on prend en compte les frottements ?

 Réversibilité d'une chute

`chapT2-reversibilite.py`

Pour vérifier qualitativement la réversibilité d'une transformation on peut « passer le film à l'envers » : si la transformation obtenue reste réaliste, elle est réversible.

**Définition**

On dit qu'une transformation est **quasi-statique** si elle passe par une succession d'états d'équilibres proches les uns des autres.

Une transformation réversible est quasi-statique, l'inverse n'est pas vrai. Une transformation n'est jamais parfaitement réversible.

## 1.2 Énergie du système

L'énergie totale d'un système thermodynamique résulte de **contributions macroscopiques et microscopiques**.

**Définition**

L'**énergie totale**  $\mathcal{E}$  d'un système thermodynamique peut s'écrire :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,\text{ext}} + U$$

avec :

- $\mathcal{E}_c$  son **énergie cinétique macroscopique**, c'est-à-dire l'énergie cinétique du centre de masse du système ;
- $\mathcal{E}_{p,\text{ext}}$  son **énergie potentielle macroscopique**, c'est-à-dire l'énergie potentielle associée aux forces extérieures conservatives ;
- $U$  son **énergie interne**, c'est-à-dire la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_{p,\text{int}}$  associée aux interactions entre les particules.

### Application 2 – Différentes contributions

Donner un exemple de transformation permettant de faire varier chacune des contributions à l'énergie totale d'un système thermodynamique.

## 1.3 Premier principe

À notre échelle, **l'énergie est une grandeur qui est toujours conservée**, au sens où elle ne peut être qu'échangée. Si au cours d'une transformation l'énergie du système :

- augmente d'une certaine quantité ( $\Delta\mathcal{E} > 0$ ), le système a reçu cette même quantité d'énergie de l'extérieur. Autrement dit, l'extérieur a fourni cette énergie au système ;
- diminue ( $\Delta\mathcal{E} < 0$ ), le système a cédé de l'énergie à l'extérieur.

Les variations d'énergie du système peuvent être associées :

- au travail d'une force extérieure non conservative ;
- à un transfert thermique.

### Premier principe

Le premier principe exprime la **conservation de l'énergie** : la **variation d'énergie**  $\Delta \mathcal{E}$  d'un système fermé au cours d'une transformation thermodynamique quelconque est égale à l'énergie qu'il reçoit de l'extérieur :

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_c + \Delta \mathcal{E}_{p,\text{ext}} + \Delta U = W_{\text{nc}} + Q$$

où  $W_{\text{nc}}$  est la somme des **travaux des forces extérieures non conservatives** et  $Q$  la somme des **transferts thermiques**.

**Rq** : Le premier principe peut aussi s'écrire en faisant intervenir la somme  $W$  des travaux de **toutes** les forces extérieures :

$$\Delta \mathcal{E}_c + \Delta U = W + Q.$$

### Convention égoïste

Les échanges d'énergie  $W$  et  $Q$  sont des **grandeurs algébriques**. Ils sont toujours comptés

- **positivement** si le système **reçoit** de l'énergie ;
- **négativement** si le système **cède** de l'énergie.

### Premier principe pour une transformation infinitésimale

Entre deux états voisins, on peut écrire le premier principe sous sa forme infinitésimale

$$d\mathcal{E} = d\mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_{p,\text{ext}} + dU = \delta W_{\text{nc}} + \delta Q.$$

**Rq** : Comme en mécanique avec le TEM, les termes des deux membres de l'écriture du premier principe ont des statuts très différents :

- les termes du membre de gauche **ne dépendent que des états initiaux et finaux**, ce qui justifie la notation  $\Delta$  ou  $d$ . Il s'agit en effet de la variation d'une **fonction d'état**, c'est-à-dire une fonction des variables d'état du système qui ne dépend donc que de l'état du système ;
- les termes du membre de droite **dépendent du chemin suivi**, ce qui justifie la notation  $\delta$ . Mettre un  $\Delta$  devant un  $W$  ou  $Q$  est une erreur !

### Propriété 1 (à démontrer)

Dans la très grande majorité des cas usuels,  $\Delta \mathcal{E}_c = \Delta \mathcal{E}_{p,\text{ext}} = 0$ . Le premier principe s'écrit alors

$$\Delta U = W + Q,$$

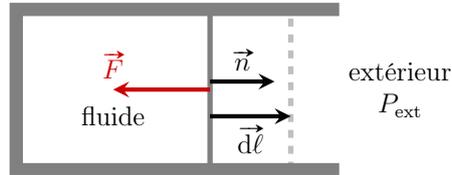
ou, sous forme infinitésimale,

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

## 2 Transferts d'énergie : travail

### 2.1 Travail des forces de pression

On étudie la transformation au cours de laquelle le volume d'un fluide augmente pour passer d'un volume  $V$  à un volume  $V + dV$ , à cause par exemple du déplacement d'un piston de surface  $S$ . L'ensemble est en contact avec l'extérieur à la pression  $P_{\text{ext}}$ .



#### Propriété 2 (à démontrer)

Le **travail élémentaire des forces de pression** reçu par un fluide en contact mécanique avec l'extérieur à la pression  $P_{\text{ext}}$  est

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV.$$

Pour une transformation entre deux états de volumes  $V_i$  et  $V_f$ , on a

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV.$$

**Démo :** calculer le travail élémentaire des forces de pressions qui s'appliquent au système {fluide+piston} pour un déplacement élémentaire  $\vec{dl}$  du piston.

#### Cas particuliers

Transformation	Isochore	Monobare	QS ou rév.
<b>Conséquence</b>			
<b>Travail</b>			

#### Application 3 – Voiture à pression atmosphérique

Proposer une estimation du travail récupérable grâce au dispositif du Doc. 1. Comparer la valeur obtenue à une autre méthode de stockage, de densité énergétique comparable.

### 2.2 Diagramme de Clapeyron

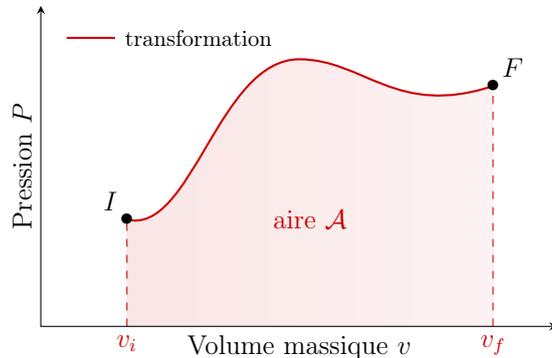
Pour un système fermé ( $n = \text{cste}$ , donc  $m = \text{cste}$ ) qui subit une transformation réversible (ou au moins quasi-statique), on a  $\delta W = -PdV$ , d'où

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = -m \int_{v_i}^{v_f} Pdv.$$

La dernière intégrale correspond à l'aire sous la courbe représentative de l'évolution de la pression du système en fonction de son volume massique au cours de la transformation dans le diagramme  $(P, v)$  dit de Clapeyron (le diagramme  $(P, V)$  est appelé diagramme de Watt).

**Propriété 3 (à démontrer)**

Dans le cas d'une transformation réversible (ou quasi-statique), on peut interpréter graphiquement le travail des forces de pression à l'aide du **diagramme de Clapeyron** ( $P, v$ ).



On a alors

$$W = -m\mathcal{A},$$

où  $\mathcal{A}$  est l'aire algébrique sous la courbe  $P(v)$  associée à la transformation.

**Rq :**  $\mathcal{A}$  et  $W$  sont de signes opposés :

- si  $v_f > v_i$  ( $V_f > V_i$ ),  $\mathcal{A} > 0$  et  $W < 0$  : le système cède de l'énergie ;
- si  $v_f < v_i$ ,  $\mathcal{A} < 0$  et  $W > 0$  : le système reçoit de l'énergie.

**Application 4 – Travail des forces de pression**

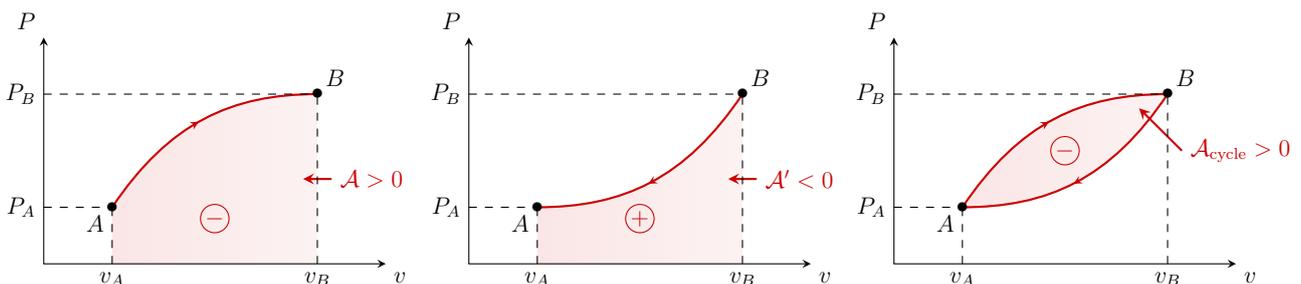
Un gaz voit son volume varier de  $V_0$  à  $2V_0$  au cours d'une transformation réversible réalisée dans des conditions telles que la pression vérifie :  $P = P_0 + \alpha(V - V_0)$ , où  $P_0$ ,  $V_0$  et  $\alpha$  sont des constantes.

1. Donner, sans calcul, le signe du travail  $W$  reçu par le gaz.
2. Exprimer  $W$  sous la forme d'une intégrale.
3. Sans calculer l'intégrale, donner l'expression de  $W$  en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$  et  $\alpha$ .
4. Retrouver cette expression en calculant l'intégrale.

**Cas d'une transformation cyclique**

Dans le cas d'une transformation cyclique réversible (ou QS) entre deux états  $A$  et  $B$ , le travail reçu par le fluide est lié à l'aire délimitée par le cycle. En effet, on a

$$W_{\text{cycle}} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A} = -m(\mathcal{A}' + \mathcal{A}) = -m\mathcal{A}_{\text{cycle}}.$$



#### Propriété 4

Dans le cas où le cycle est parcouru dans le sens :

- **horaire**, on a  $W_{\text{cycle}} < 0$  : le travail reçu par le fluide est négatif. Autrement dit, le fluide fournit de l'énergie sous la forme d'un travail à l'extérieur, on parle de **cycle moteur** ;
- **trigonométrique**, on a  $W_{\text{cycle}} > 0$ . On parle de **cycle récepteur**.

**Démo** : décomposer la transformation cyclique en plusieurs transformations pour lesquelles le signe du travail est facile à interpréter.

## 3 Transferts thermiques

Un transfert d'énergie est possible sans qu'aucune force macroscopique ne travaille : on parle de transfert thermique, noté  $Q$ .

### 3.1 Différents modes de transferts thermiques

Un transfert thermique a toujours lieu des zones de températures élevées vers les zones de plus faible température, c'est-à-dire **dans le sens des températures décroissantes**. On peut distinguer trois catégories (Doc. 2) :

- la **conduction**, qui résulte des collisions entre des particules voisines. Elle a lieu au sein des gaz, des liquides et des solides.

*Exemple* : une barre métallique chauffée à une extrémité, s'échauffe à l'autre extrémité.

- la **convection**, associée à des mouvements d'ensemble des particules. C'est un phénomène complexe à modéliser mais très courant.

*Exemple* : les volutes d'air chaud au-dessus d'une bougie se mélangent avec l'air ambiant.

- le **rayonnement**, qui ne nécessite pas de milieu matériel pour se faire. Il peut se faire dans le vide car l'énergie est transportée sous forme d'ondes électromagnétiques.

*Exemple* : le Soleil qui chauffe la Terre, une lampe puissance, certains radiateurs rayonnants, découpe laser, etc.

#### Application 5 – Transfert thermique et cuisson

1. Citer un procédé de cuisson dans lequel l'aliment reçoit majoritairement du transfert thermique par conduction, par convection puis par rayonnement.
2. On cuit un œuf en le plongeant dans une casserole d'eau bouillante. Indiquer le mode de transfert thermique dominant pour le système {œuf}, le système {œuf+eau} et enfin pour le système {jaune d'œuf}.

#### Définition

Une transformation **adiabatique** est une transformation au cours de laquelle le système n'a aucun échange d'énergie par transfert thermique :  $Q = 0$ .

C'est le cas d'une transformation **rapide**, ou si les parois du système sont **calorifugées**. À l'inverse, si la transformation est lente et que les transferts thermiques avec un thermostat sont efficaces, la transformation devient isotherme.

## Notion de thermostat

### Définition

Un **thermostat** est un système thermodynamique dont la **température de varie pas** même s'il échange de l'énergie, sous la forme d'un transfert thermique ou d'un travail.

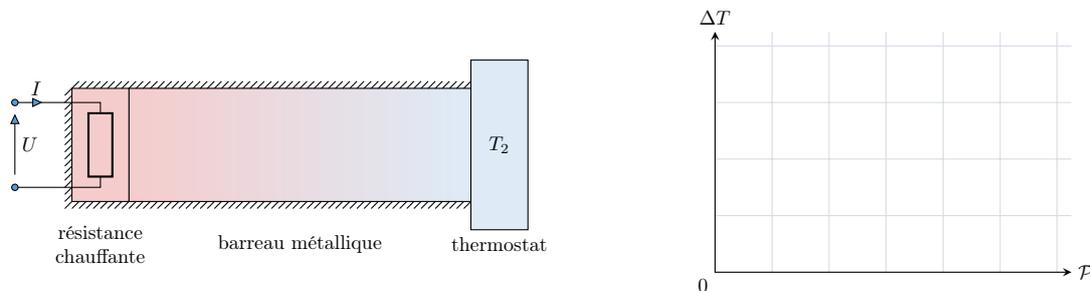
Cela correspond formellement à un système de **capacité thermique infinie**. En pratique un système peut être assimilé à un thermostat si sa capacité thermique est très grande devant celle du système étudié ( $C_{\text{ext}} \gg C$ ).

## 3.2 Flux thermique

### python Conductivité du cuivre

chapT2-flux\_termique\_P.py

On étudie (numériquement ou expérimentalement) l'évolution de la température d'un barreau métallique, donc l'une des extrémités est en contact avec une résistance chauffante à laquelle on fournit une puissance électrique  $\mathcal{P}$ . L'ensemble est calorifugé, à l'exception de l'autre extrémité du barreau qui est en contact avec un thermostat à la température  $T_2$ .



Pour une puissance  $\mathcal{P} = UI$  fixée, on remarque que la température dans le barreau n'est pas uniforme : après le régime transitoire, il apparaît un gradient de température. Il y a donc un transfert d'énergie thermique à travers le barreau.

De plus, on constate que l'écart de température  $\Delta T$  entre les deux extrémités du barreau métallique est à la puissance reçue par la résistance.

Durant un temps  $dt$ , le barreau reçoit de la résistance un transfert thermique

$$\delta Q_R = \mathcal{P}dt = \phi dt.$$

**Rq :** Pour ne pas confondre la puissance  $\mathcal{P}$  avec la pression  $P$ , on note souvent  $\phi$  cette puissance. Comme le transfert thermique, le flux thermique est une grandeur algébrique. Il est positif quand il est orienté dans le sens des températures décroissantes.

### Définition

On définit le **flux thermique** comme la puissance thermique  $\phi$  reçue par le système : pendant la durée  $dt$ , le système reçoit un transfert thermique

$$\delta Q = \phi dt.$$

En régime permanent, la température du barreau est constante (même si elle n'est pas uniforme), donc son énergie interne ne varie pas. Le transfert thermique reçu par le barreau venant du thermostat  $\delta Q_t$  se déduit donc du premier principe appliqué au barreau :

$$0 = \delta Q_R + \delta Q_t.$$

Finalement, la puissance reçue par le thermostat s'écrit

$$-\frac{\delta Q_t}{dt} = \frac{\delta Q_R}{dt} = \phi.$$

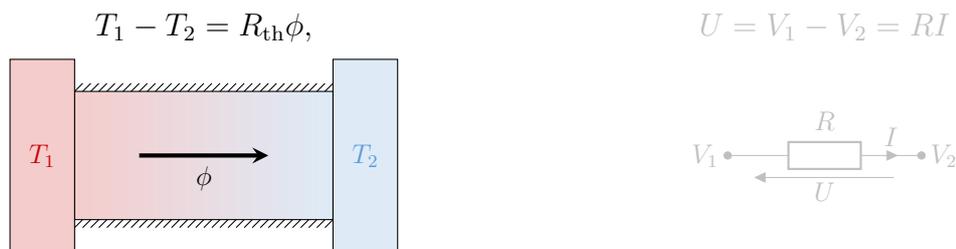
Toute la puissance  $\phi$  dissipée par effet Joule est donc transmise au thermostat. Ce résultat se généralise à toute tranche (mésoscopique) du barreau : chaque section perpendiculaire à l'axe du barreau est traversée par la même puissance thermique  $\phi$ .

### Résistance thermique

Dans le cas où la résistance chauffante est remplacée par un thermostat de température  $T_1 \neq T_2$ , on observe les mêmes résultats que précédemment. En régime permanent, le flux thermique  $\phi$  et l'écart de température  $T_1 - T_2$  sont proportionnels. Par analogie avec la loi d'Ohm, on introduit la résistance thermique.

#### Définition

En régime permanent, le **flux thermique** à travers un système est relié à la différence de température à laquelle il est soumis par la loi



où  $R_{th} > 0$  est la **résistance thermique** qui s'exprime en  $K \cdot W^{-1}$ .

#### Application 6 – Double vitrage

La résistance thermique d'une vitre peut se calculer avec la formule

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda S}$$

où  $e$  est son épaisseur,  $S$  sa surface et  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau. On considère une pièce à la température  $\theta_{int} = 20^\circ C$ , alors que la température de l'extérieur est  $\theta_{ext} = 5^\circ C$ . Les transferts thermiques entre la pièce et l'extérieur se font à travers une vitre carrée de côté  $a = 60$  cm, d'épaisseur  $e = 3,0$  mm, constituée d'un verre de conductivité thermique  $\lambda = 1,15 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . On néglige les flux à travers les autres parois de la pièce et on se place en régime stationnaire.

1. Définir la résistance thermique de la vitre et calculer sa valeur. En déduire le flux thermique sortant de la pièce.
2. Que deviendrait ce flux si on collait deux vitres identiques l'une contre l'autre ?

On remplace maintenant ce simple vitrage par un double vitrage, constitué de deux vitres identiques à la précédente, séparées par une couche d'air de conductivité thermique  $\lambda' = 0,025 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ , d'épaisseur  $e' = 10$  mm.

3. Déterminer la nouvelle valeur du flux thermique.
4. Calculer les températures sur les deux surfaces verre/air à l'intérieur du double vitrage.

## 4 Bilans d'énergie

### 4.1 L'enthalpie

On considère un système **fermé** qui subit une transformation **monobare avec équilibre à l'état initial et à l'état final**, on a  $P_i = P_f = P_0$ . Le premier principe s'écrit

$$\Delta U + \Delta \mathcal{E}_c = W_{\text{tot}} + Q.$$

En distinguant le travail des forces de pression de celui des autres forces, appelé travail utile et noté  $W_u$ , on peut écrire (démonstration à connaître)

$$\Delta \underbrace{(U + P_0 V)}_H + \Delta \mathcal{E}_c = W_u + Q.$$

Dans le cas où l'on ne s'intéresse pas au travail des forces de pression, on introduit pour simplifier l'écriture du premier principe la fonction d'état **enthalpie**.

#### Définition

L'**enthalpie**  $H$  est une grandeur extensive définie par :

$$H = U + PV.$$

#### Premier principe sur l'enthalpie

Pour un système qui subit une transformation **monobare avec équilibre mécanique à l'état initial et à l'état final**, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H + \Delta \mathcal{E}_c = W_u + Q,$$

où  $W_u$  est le travail autre que celui des forces de pression, appelé travail utile.

### Capacité thermique à pression constante

#### Définition

Pour un système fermé dont l'enthalpie ne dépend que de la température, on définit la **capacité thermique à pression constante**  $C_p$  :

$$C_p = \frac{dH}{dT}.$$

De même qu'avec son homologue à volume constant, on utilise souvent les capacités thermiques massiques ou molaires

$$c_p = \frac{C_p}{m} \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{C_p}{n}.$$

#### Propriété 5

Sur un domaine de température où la capacité thermique à pression constante peut être considérée comme constante, la variation d'enthalpie  $\Delta H$  associée à une variation de température  $\Delta T$  est donnée par :

$$\Delta H = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T = m c_p \Delta T.$$

## Enthalpie d'un GP

Pour  $n$  moles de gaz parfait, on a

$$H = U + PV = C_v T + nRT = n \underbrace{(C_{v,m} + R)}_{C_{p,m}} T.$$

### Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un GP ne dépend que de la température.

### Relation de Mayer

Les capacités thermiques d'un GP sont liées par la relation

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R.$$

### Définition

On définit le **coefficient isentropique** comme le rapport des capacités thermiques :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

### Application 7 – Capacités thermiques et coefficient isentropique

1. À l'aide de la relation de Mayer, exprimer les capacités thermiques molaires à volume constant  $C_{v,m}$  et à pression constante  $C_{p,m}$  d'un gaz parfait en fonction du coefficient isentropique  $\gamma$  et de la constante des gaz parfaits  $R$ .
2. Exprimer  $C_{v,m}$  et  $C_{p,m}$  en fonction de  $R$  pour un gaz parfait monoatomique. Calculer  $\gamma$ .
3. Exprimer  $C_{v,m}$  et  $C_{p,m}$  en fonction de  $R$  pour un gaz parfait diatomique. Calculer  $\gamma$ .

## Enthalpie d'une PCII

Pour une PCII, le terme  $PV$  ne dépend pas de la température, d'où  $dH = dU$  et  $C_p = C_v$ .

### Propriété 6

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, on a :

$$C_p = C_v = C.$$

**Rq** : La capacité thermique massique de l'eau est  $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## 4.2 Calorimétrie

### Application 8 – Capacité thermique massique du fer

Plutôt que de donner la capacité thermique d'un calorimètre, on donne la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique : c'est la **valeur en eau** du calorimètre.

On verse dans un calorimètre, de valeur en eau 20 g, une masse  $m_{\text{eau}} = 400$  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 un échantillon de fer, que l'on a préalablement pesé (masse  $m_{\text{Fe}} = 200$  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  $\theta_f = 6,4^\circ\text{C}$ .

1. Déterminer la valeur et la capacité thermique massique  $c_{\text{Fe}}$  du fer.
2. Commenter la valeur obtenue par rapport à la valeur tabulée :  $c_{\text{Fe}} = 452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### Application 9 – Un buveur de café un tantinet tatillon

Un amateur de café ajoute un sucre de masse  $m = 10$  g et de capacité thermique massique  $c = 500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans sa tasse contenant un volume  $V = 40$  mL de café. Initialement, la température du café est  $\theta_c = 50^\circ\text{C}$  alors que le sucre est à température ambiante  $\theta_s$ .

1. Exprimer, puis calculer la température  $\theta_f$  du café sucré.

Pour lui, cette baisse de température est inadmissible, intolérable, insupportable! Il envisage trois méthodes pour obtenir un café sucré à  $50^\circ\text{C}$  :

- lâcher le sucre d'une hauteur  $h$  suffisante ;
  - lancer le sucre dans la tasse avec une vitesse  $v$  suffisante ;
  - prendre un café initialement à une température  $\theta'_c$  plus élevée que  $50^\circ\text{C}$ .
2. Exprimer, puis calculer chacun des paramètres  $h$ ,  $v$  et  $\theta'_c$  dans les trois méthodes. Conclure.

## 4.3 Loi phénoménologique de Newton

L'expérience montre que le transfert thermique à l'interface entre deux milieux est proportionnel à la différence de température  $\Delta T > 0$  entre les deux milieux, à la surface  $S$  de l'interface et à la durée  $dt$  de l'échange. On écrit donc

$$|\delta Q| = hS\Delta T dt, \quad \text{ou} \quad |\phi| = hS\Delta T,$$

où  $h$  est un coefficient de proportionnalité.

Pour un système à la température  $T$  en contact avec l'extérieur à la température  $T_{\text{ext}}$ , le transfert thermique reçu par le système est positif si  $T_{\text{ext}} > T$  donc

$$\delta Q = hS(T_{\text{ext}} - T)dt, \quad \text{ou} \quad \phi = hS(T_{\text{ext}} - T).$$

Avec  $(T_{\text{ext}} - T) = R_N\phi$ , on obtient l'expression de la **résistance thermique de Newton**

$$R_N = \frac{1}{hS}.$$

Interface	solide/gaz	solide/eau
$h$ sans convection forcée ( $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	1 à $10^2$	$10^2$ à $10^3$
$h$ avec convection forcée ( $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$10^1$ à $10^2$	$10^3$ à $10^4$

**Loi phénoménologique de Newton**

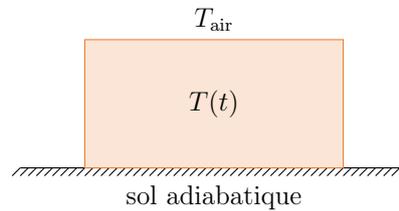
La **puissance thermique**  $\phi$  reçue par le système à la température  $T$  à travers une surface  $S$ , en contact avec l'extérieur à la température  $T_{\text{ext}}$  s'écrit

$$\phi = hS(T_{\text{ext}} - T) = \frac{1}{R_N}(T_{\text{ext}} - T),$$

où  $h$  est le coefficient de transfert thermique ( $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

**Cas d'un système indéformable en contact avec un thermostat**

On considère une PCII de capacité thermique  $C$  dont la température  $T(t)$  est homogène, en contact avec un fluide à la température  $T_{\text{ext}}$ . Les échanges thermiques entre la PCII et le fluide sont associés à une résistance thermique de Newton notée  $R_N$ .



**Propriété 7 (à démontrer)**

La température  $T(t)$ , supposée homogène, d'une PCII en contact avec un fluide de température  $T_{\text{ext}}$  vérifie l'équation

$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_{\text{ext}}}{\tau}, \text{ avec } \tau = R_N C,$$

où  $R_N$  est la résistance thermique de Newton entre le système et le fluide et  $C$  sa capacité thermique.

**Démo :** appliquer le premier principe sur l'enthalpie à la PCII entre les instants  $t$  et  $t + dt$ .

La situation est finalement analogue à l'étude d'un circuit  $RC$  soumis à un échelon.

**Circuit RC**

**Thermique**

Tension (différence de potentiel)  $U = \Delta V$

Intensité  $I$

Résistance  $R$

Condensateur  $C$

Énergie électrique  $\mathcal{E}_C$

Temps caractéristique  $\tau = RC$

