



19 . BILANS D'ÉNERGIE

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

I.	Introduction	1
II.	Premier principe de la Thermodynamique.....	1
II.1.	Énoncé.....	1
II.2.	L'énergie interne.....	1
III.	Les échanges d'énergie	2
III.1.	Le travail W	2
III.2.	Le transfert thermique Q.....	2
III.3.	Forme explicite du premier principe.....	2
III.4.	Forme différentielle du premier principe.....	2
IV.	Le travail des forces de pression.....	2
IV.1.	Transformation monobare d'un gaz.....	2
IV.2.	Représentation graphique du travail des forces de pression.....	3
V.	Applications du premier principe à quelques transformations particulières du gaz parfait.....	3
V.1.	Transformation isochore	3
V.2.	Transformation isotherme.....	4
V.3.	Transformation isobare	4
V.4.	Capacités thermiques des solides et des liquides.....	5

I. Introduction

L'énergie macroscopique telle qu'elle est définie en mécanique n'est pas une grandeur conservative puisqu'elle peut varier par production à l'intérieur d'un système à cause de phénomènes dissipatifs. Il faut donc introduire un nouveau concept d'énergie qui soit elle conservative, c'est à dire qui ne puisse varier que par échange avec le milieu extérieur.

II. Premier principe de la Thermodynamique

II.1. Énoncé

Pour tout système fermé, on peut définir une **fonction de variables d'état, extensive**, appelée **énergie E**, qui est **conservative**, c'est à dire constante lorsque le système n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.

Si le système échange de l'énergie avec l'extérieur, la variation d'énergie ΔE de l'énergie totale du système est égale à l'énergie reçue par le système de la part du milieu extérieur.

$$\Delta E = E^r$$

II.2. L'énergie interne

On définit l'énergie interne par la grandeur U telle que :

$$U = E - (E_{\text{macro}} + E_{\text{pext}} + E_{\text{pint}})$$

E_{macro} : étant l'énergie cinétique macroscopique. C'est ,par exemple, l'énergie cinétique du centre de masse du système si celui ci est animé d'un mouvement de translation.

E_{pext} étant l'énergie potentielle extérieure, associée aux forces extérieures au système, forces qui dérivent d'une énergie potentielle.

E_{pint} étant l'énergie potentielle intérieure **macroscopique**, comme, par exemple, l'énergie potentielle d'un ressort.

L'énergie interne est donc une **énergie microscopique** due à l'agitation des particules du système et des interactions microscopiques qui existent entre elles.

III. Les échanges d'énergie

III.1. Le travail W

C'est un échange d'énergie **d'origine macroscopique**. Il résulte du déplacement macroscopique du point d'application d'une force macroscopique.

C'est, par exemple, le travail des forces pressantes sur les parois délimitant le système thermodynamique.

On ne compte pas dans ce travail, le travail des forces extérieures qui dérivent d'une énergie potentielle.

III.2. Le transfert thermique Q

C'est un échange d'énergie qui se fait **au niveau microscopique**. Il n'y a pas de déplacement macroscopique.

Il résulte, par exemple, d'une inégalité de température entre le système et le milieu extérieur avec lequel il est en contact.

III.3. Forme explicite du premier principe

$$\Delta(U + E_{\text{cmacro}} + E_{\text{pext}} + E_{\text{pint}}) = W + Q$$

W et Q sont positifs s'ils sont effectivement reçus par le système. Ils se mesurent en joules

III.4. Forme différentielle du premier principe

Lorsque le système est macroscopiquement au repos, que son énergie potentielle macroscopique tant intérieure qu'extérieure ne varie pas, on pourra écrire pour une transformation élémentaire du système (c'est à dire lorsque les paramètres du système varient de façon infinitésimale) :

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

dU traduit la variation élémentaire de la fonction énergie interne, il s'agit d'une **différentielle exacte**.

En revanche, δW et δQ sont simplement des quantités élémentaires mais non des différentielles, **il n'existe pas de fonction W ni Q** .

IV. Le travail des forces de pression

IV.1. Transformation monobare d'un gaz

Le qualificatif **monobare** signifie **à pression extérieure constante**, à ne pas confondre avec le qualificatif **isobare**, à **pression intérieure constante**.

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

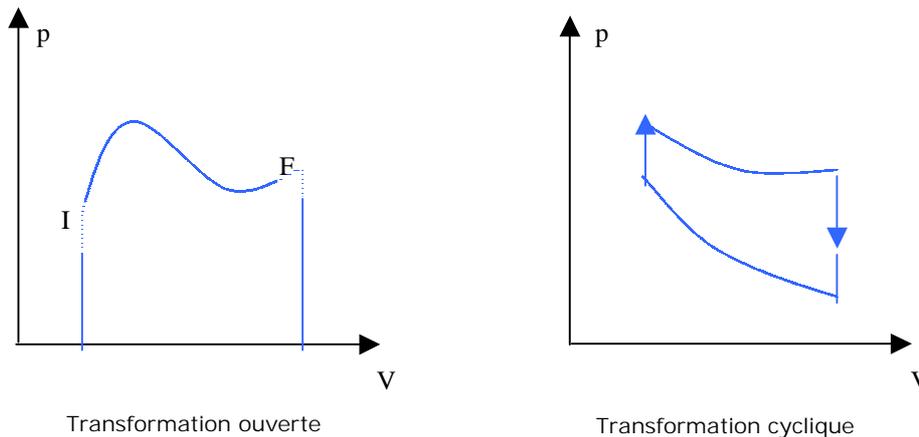

 $P_1 > P_{ext}$

IV.2. Représentation graphique du travail des forces de pression

Lors d'une **transformation réversible** $p_{ext} = p$. (Voir la définition dans le chapitre 20)
Le travail élémentaire des forces de pression est donc :

$$\delta W = -pdV$$

Dans le diagramme de Clapeyron, le travail reçu par le système au cours d'une transformation réversible est représenté par l'aire sous la courbe, mesurée positivement dans le cas d'une diminution de volume.



Transformation *cyclique*

Si l'état final est identique à l'état initial, on dira que le système a subi un cycle
Le travail est représenté par l'*aire* délimitée par le cycle elle sera comptée **positivement** si le cycle est décrit dans le **sens trigonométrique** et **négativement** s'il est décrit dans le **sens horaire**.

V. Applications du premier principe à quelques transformations particulières du gaz parfait

V.1. Transformation isochore

Le volume est constant donc le travail des forces de pression est nul : $W = 0$.

Premier principe : $\Delta U = Q_V$.

On définit la **capacité thermique à volume constant** C_V par : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ elle s'exprime en $J.K^{-1}$.

$$Q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T, V) dT$$

Cas particulier du **gaz parfait**, l'énergie interne ne dépend que de la température et C_V **indépendant de T** donc

$$\Delta U = C_V(T_F - T_I)$$

La détente de Joule Gay Lussac :

C'est une détente **iso énergétique** : $\Delta U = 0$. En effet, $Q = 0$ les parois du système sont calorifugées, $W = 0$ car le volume du système est constant.

On constate que **pour un gaz parfait la température ne varie pas**.

Pour la plupart des **gaz réels la température diminue**

V.2. Transformation isotherme

La température du gaz est constante tout au long de la transformation.

Pour un gaz parfait $p = nR \frac{T}{V}$ donc

$$\delta W = -pdV = -nRT_0 dV / V \text{ soit } W = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Or $\Delta U = 0$ donc $W = -Q$

V.3. Transformation isobare

La pression du gaz reste constante : $dP = 0$

Il existe une fonction d'état appelée **enthalpie H** telle que :

$$H = U + PV$$

Pour une transformation isobare $dH = dU + pdV = \delta Q_p$

$$\text{Pour une transformation isobare } \Delta H = Q_p$$

On définit la **capacité thermique à pression constante** C_p par $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ elle s'exprime en $J.K^{-1}$.

Pour un gaz parfait on établit la **relation de Mayer** : $C_p - C_V = nR$ et $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

$$\text{Soit } C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \text{ et } C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

La détente de Joule Thomson

C'est une détente à **enthalpie constante**, or pour un gaz parfait l'enthalpie ne dépend que de la température donc au cours d'une telle détente **la température du gaz parfait ne varie pas**.

V.4. Capacités thermiques des solides et des liquides

On admet que lorsqu'un solide ou un liquide subit une transformation à pression constante son volume varie si peu que l'on peut considérer que la transformation s'effectue aussi à volume constant.

On confondra donc la capacité thermique à volume constant avec la capacité thermique à pression constante $C_v = C_p = C$.

Ainsi la variation d'enthalpie est égale à la variation d'énergie interne.

Si de plus la capacité thermique est indépendante de la température on aura :

$$\Delta H = \Delta U = C(T_F - T_i)$$

C'est cette formule que l'on utilisera dans les exercices de calorimétrie faisant intervenir des phases condensées.