

## Système thermodynamique

**Définition.** En thermodynamique, on étudie principalement les échanges entre un **système thermodynamique**, composé d'un grand nombre de particules), et le milieu extérieur. Un système est dit :

- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur ;
- **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Par convention, une énergie reçue par le système depuis le milieu extérieur est **positive**.

### Exemples

- ▷ **système isolé** : bouteille thermos (dans une certaine limite de temps), univers.
- ▷ **système fermé** : ballon de foot, pneumatique, bouteille d'eau fermée.
- ▷ **système ouvert** : verre d'eau (évaporation possible), ballon de montgolfière.

## Transformations thermodynamiques

**Définition.** Une **transformation** est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins un paramètre d'état du système. L'état de départ est l'**état initial**, l'autre est l'**état final**. Ces deux états sont des états d'équilibre thermodynamique du système.

Les transformations sont très nombreuses et peuvent être de types très différents.

### Exemple

- ▷ compression d'un gaz à l'aide d'un piston,
- ▷ chauffage d'eau dans une casserole,
- ▷ réaction chimique, etc.

**Définition.** Une transformation est dite

- **isochore** lorsque le volume du système n'évolue pas
- **monotherme** lorsque la température du milieu extérieur est constante
- **isotherme** lorsque la température du système n'évolue pas
- **monobare** lorsque la pression du milieu extérieur est constante
- **isobare** lorsque la pression du système n'évolue pas

**Définition.** Un cycle est une transformation où l'état initial est rigoureusement identique à l'état final.

### Exemple

Un cycle frigorifique :

- ▷ le fluide frigorifique est comprimé (compresseur en bas du réfrigérateur) ;
- ▷ il refroidit dans les serpentins à l'arrière du frigo ;
- ▷ il passe dans un détendeur où sa température chute ;

▷ il passe près des aliments pour les refroidir. Après ce cycle, il est de nouveau dans l'état initial.

# 1 Énergie interne

## 1.1 Définition

On considère un système thermodynamique macroscopiquement au repos ; il n'y a aucun mouvement d'ensemble :  $E_c = 0$ . À l'échelle microscopique, les particules sont animés d'un mouvement désordonné : c'est l'agitation thermique. L'énergie cinétique totale est la somme des énergies cinétique individuelles :

$$e_c = \sum_{i=1}^N e_{c,i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

De façon générale, il existe aussi des interactions. On admet que celles-ci sont conservatives : on peut y associer une énergie potentielle.

**Définition.** L'énergie interne  $U$  d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles au niveau microscopique. L'énergie interne est une **fonction d'état**.

Cette définition n'est pas d'un grand intérêt pratique puisqu'on ne connaît pas l'expression de ces énergies.

Les **paramètres** d'état sont les grandeurs  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et  $n$ . Les **fonctions** d'état (comme l'énergie interne) peuvent être calculées à partir des paramètres d'état.

Exprimer l'énergie interne en fonction de ces paramètres d'état est beaucoup plus intéressant.

## 1.2 Énergie interne du gaz parfait

L'énergie cinétique microscopique moyenne d'une particule d'un gaz parfait monoatomique est :

$$e_{c,i} = \frac{3}{2} k_B T$$

où  $k_B$  désigne la constante de Boltzmann :  $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Le facteur  $3/2$  s'explique grâce à un théorème fondamental de la physique statistique : à chaque degré de liberté de mouvement, on associe l'énergie cinétique  $k_B T/2$ .

▷ gaz monoatomique : il y a trois degrés de liberté de translation :  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

$$e_{c,i} = 3 \times \frac{1}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad e_c = \sum_{i=1}^N e_{c,i} = \frac{3}{2} k_B T \times N$$

▷ gaz diatomique (rigide) : il a trois degrés de liberté de translation :  $x$ ,  $y$  et  $z$  et deux degrés de liberté de rotation :



$$e_{c,i} = (3 + 2) \times \frac{1}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad e_c = \sum_{i=1}^N e_{c,i} = \frac{5}{2} k_B T \times N$$

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions donc  $e_{p,i} = 0$ . L'énergie interne d'un gaz monoatomique est donc :

$$U = e_c = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n \underbrace{\mathcal{N}_A k_B}_{=R} T$$

**Bilan.**

- L'énergie interne d'un gaz monoatomique est  $U = \frac{3}{2} n R T$  ;
- l'énergie interne d'un gaz diatomique est  $U = \frac{5}{2} n R T$ .

### 1.3 Capacité thermique à volume constant

**Définition.** La capacité thermique à volume constant est :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

C'est la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, toutes les autres paramètres d'état restant constantes.

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est :

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad \text{donc} \quad C_V = \frac{3}{2} n R$$

La capacité thermique est une variable extensive, on peut donc définir la capacité thermique molaire.

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

- La capacité thermique d'un gaz monoatomique est  $C_V = \frac{3}{2} n R$  ;
- la capacité thermique d'un gaz diatomique est  $C_V = \frac{5}{2} n R$ .

### Application

Énergie interne et capacité thermique de l'air. L'air est composé à 78 % de diazote et 21 % de dioxygène (et environ 1 % d'argon).  $C_V$  est une variable extensive donc on peut donc écrire :

$$C_V = 0,78n \times \frac{5}{2} R + 0,21n \times \frac{5}{2} R + 0,01n \times \frac{3}{2} R$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2} \times 0,78 \times R + \frac{5}{2} \times 0,21 \times R + \frac{3}{2} \times 0,01 \times R$$

$$C_{V,m} = 20,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut presque considérer l'air comme un gaz parfait diatomique.

### 1.4 Capacité thermique d'une phase condensée

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de sa température :

$$U = C T$$

$C$  est la capacité thermique. Les capacités thermiques massiques  $c$  sont des constantes tabulées.

### Exemples :

- ▷ eau :  $c = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  **cet ordre de grandeur est à connaître.**
- ▷ bois :  $c \sim 1000 - 2000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▷ fer :  $c = 444 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▷ aluminium :  $c = 897 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- ▷ cuivre :  $c = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

**Remarque.** Pour les métaux, les capacités thermiques molaires correspondantes sont :

- ▷ fer :  $C_{V,m} = 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▷ aluminium :  $C_{V,m} = 24,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▷ cuivre :  $C_{V,m} = 24,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

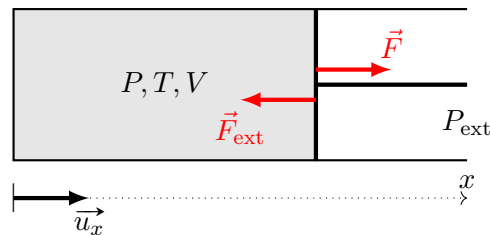
Les capacités thermiques molaires des métaux valent toutes environ  $3R$ .

## 2 Le travail des forces de pression

La force exercée par un fluide sous pression peut être utilisée pour propulser le piston d'un cylindre, et indirectement le rotor d'un moteur. Le but de cette partie est de quantifier le travail mécanique fourni lors d'une transformation thermodynamique.

### 2.1 Expression générale du travail des forces de pression

Considérons le volume  $V$  ci-dessous délimité par un piston mobile.



On note :

- $\vec{F} = PS\vec{u}_x$  la force exercée par le gaz sur le piston
- $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}}S\vec{u}_x$  les forces extérieures agissant sur le piston.

Le travail élémentaire des forces de pression extérieures est :

$$\begin{aligned}\delta W &= \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{OM} = -P_{\text{ext}}S \times dx \\ &= -P_{\text{ext}}dV\end{aligned}$$

Où  $dV = S \times dx$  est la variation élémentaire du volume. On retiendra donc :

Le travail fourni par l'extérieur par l'application d'une pression externe  $P_{\text{ext}}$  entre un état initial de volume  $V_i$  et un état final de volume  $V_f$  est :

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

**Remarque.** Lors d'une détente  $V$  croît, soit  $dV > 0$  : le travail fourni par l'extérieur sur le système est négatif, autrement dit le système fournit un travail mécanique à l'extérieur : on dit qu'il est **moteur**. Inversement dans le cas d'une compression, le travail reçu est positif, le système est dit **récepteur**.

## 2.2 Quelques cas particulier

**Transformation isochore** Le volume est constant donc  $dV = 0$ .

$$W = 0$$

**Transformation monobare** La pression extérieure est constante donc on peut la sortir de l'intégrale :

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

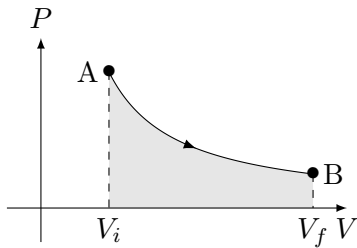
## 2.3 La transformation quasi-statique

Dans le cas de la compression quasistatique d'un gaz, l'équilibre mécanique est réalisé en chaque instant donc  $P_{\text{ext}} = P$ , la pression du gaz est toujours égale à la pression extérieure.

**Dans le cas d'une transformation quasi-statique**, le travail des forces de pression est :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Le diagramme de Clapeyron est la représentation  $(P, V)$ , il est donc particulièrement adapté au calcul de travaux dans le cas de transformations quasi-statiques.

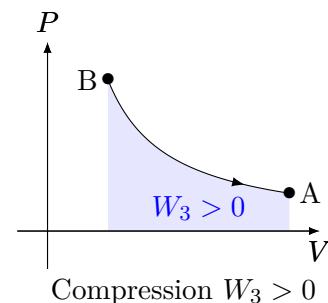
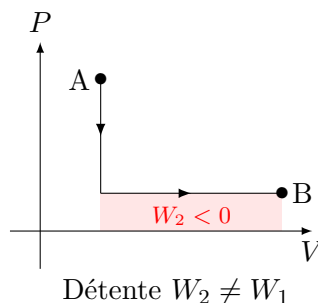
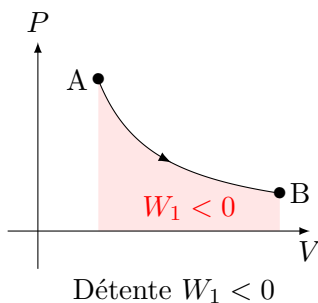


$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$|W|$  est l'aire sous la courbe  $P(V)$ .

**Remarque.** Ce n'est pas le cas des transformations brutales, où la pression et de la température ne sont pas forcément homogènes pendant quelques instants.

### Exemple



### Bilan.

- La valeur absolue du travail est l'aire sous la courbe dans le diagramme  $(P, V)$ .
- Le travail ne dépend pas que de l'état initial et de l'état final, mais aussi du « chemin » suivi pour aller de l'un à l'autre.

**Exemple de la transformation quasistatique isotherme d'un gaz parfait** Si la température du système est maintenue constante par un thermostat à  $T_{\text{ext}} = T_0$ .

$$T = T_0$$

car on est à l'équilibre thermodynamique à tout instant. Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT_0 \quad \Rightarrow \quad P = \frac{nRT_0}{V}$$

Le travail est donc :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT_0}{V} dV$$

$$W = -nRT_0 (\ln(V_f) - \ln(V_i))$$

$$W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

### Application

Cycle de Lenoir. Le cycle que suit le gaz est le suivant :

- On part d'une mole de gaz parfait à  $P_A = 2 \times 10^5$  Pa et  $V_A = 14$  L (état initial) ;
- on fait subir à ce gaz une chauffage isochore, qui double sa pression  $P_B = 4 \times 10^5$  Pa ;
- puis une détente isotherme, qui double son volume  $V_C = 28$  L ;
- enfin un refroidissement isobare, qui le ramène à l'état initial.

❶ Calculer la pression, le volume et la température pour chacune des étapes A, B et C.

Pour l'état A, nous connaissons  $P_A = 2 \times 10^5$  Pa,  $V_A = 1,4 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup> et  $n = 1$  mol. Ainsi :

$$T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = 337 \text{ K}$$

Pour l'état B, la transformation est isochore ainsi  $V_B = 1,4 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>, nous connaissons  $P_B = 4 \times 10^5$  Pa. Ainsi :

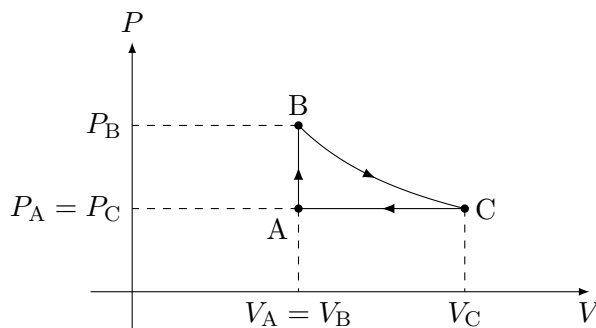
$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = 674 \text{ K}$$

Pour l'état C, la transformation est isotherme ainsi  $T_C = 674$  K, nous connaissons  $V_C = 2,8 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>. Ainsi :

$$P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

On retrouve logiquement  $P_A$ .

❷ Tracer ce cycle dans le diagramme de Clapeyron.



- ③ Calculer les travaux associés aux transformations AB, BC et CA, puis sur le cycle.

Je ne redémontre pas les formules (voir ci-dessus).

- La transformation AB est une transformation isochore :

$$W_{AB} = 0$$

- La transformation BC est une transformation isotherme et quasi-statique, donc on peut démontrer que :

$$W_{BC} = nRT_B \ln \left( \frac{V_B}{V_C} \right) = -3,88 \text{ kJ}$$

- La transformation CA est une transformation isobare :

$$W_{CA} = P_C (V_A - V_C) = 2,8 \text{ kJ}$$

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = -1,08 \text{ kJ}$$

Le fluide reçoit un travail négatif, autrement dit il donne du travail mécanique à l'extérieur : c'est un cycle moteur.

## 2.4 Travail électrique

On peut apporter du travail à un système thermodynamique autre que mécanique. Par exemple, le travail électrique est :

$$W = \int u(t)i(t)dt$$

Par exemple, pour une résistance électrique parcourue par un courant constant  $I$  :

$$W = RI^2\Delta t$$

## 3 Les transferts thermiques

### 3.1 Définition

**Observation** À l'équilibre thermique, une tasse de café est à température ambiante. Son énergie interne a donc diminué. Il y a eu un transfert de l'énergie cinétique microscopique des molécules d'eau de la tasse vers l'environnement.

**Définition.** Le transfert thermique est la quantité d'énergie reçue au niveau microscopique. On la note  $Q$ .

**Remarque.** Comme le travail, le transfert thermique dépend du chemin suivi par la transformation.

### 3.2 Les différents types de transferts thermiques

**Conduction thermique :** C'est un mode de transfert d'énergie sans déplacement de matière, des zones aux températures les plus élevées, vers les zones de températures les plus basses.

#### Exemple

- ▷ Lorsqu'un tisonnier est dans le feu, un transfert thermique se fait le long du tisonnier.
- ▷ C'est la cause des pertes thermiques à travers le vitrage et les murs d'une habitation.

- ▷ La « sensation de froid » lorsque l'on touche du métal est liée à sa grande conductivité thermique.

**Convection :** C'est un mode de transfert d'énergie caractéristique des fluides, dû à leur déplacement. En se déplaçant, la matière transporte avec elle son énergie interne.

#### Exemple

- ▷ Un courant d'air froid.
- ▷ Un mélange.
- ▷ Convection naturelle dans une casserole chauffée par le bas (des rouleaux apparaissent).

**Rayonnement :** C'est un mode de transfert d'énergie via une onde électromagnétique. L'onde en se propageant transporte de l'énergie, qui peut être absorbée et transformée en énergie d'agitation thermique.

**Remarque.** Un corps chaud émet des ondes électromagnétiques : il peut ainsi céder à distance de l'énergie à un corps plus froid.

#### Exemple

- ▷ Transfert thermique du Soleil vers la Terre.
- ▷ Application : les couvertures de survie réfléchissent le rayonnement émis par le corps et permettent de limiter les pertes thermiques.

### 3.3 Quelques cas particuliers

#### Les transformations adiabatiques

**Définition.** Une transformation est dite **adiabatique** lorsqu'il n'y a pas de transfert thermique au cours de celle-ci.

$$Q = 0$$

Dans ce cas, le système est dit **calorifugé**.

#### Exemple

Bouteille thermos / calorimètre

- ▷ Une pellicule de vide entre le vase intérieur et le vase extérieur permet d'éviter la convection et la conduction.
- ▷ Une surface réfléchissante limite les transferts thermiques par rayonnement.

#### Les échanges avec un thermostat

**Définition.** En thermodynamique, un **thermostat** est un système fermé qui peut échanger de l'énergie thermique tout en gardant une température constante et uniforme à chaque instant.

Un thermostat n'échange pas d'énergie sous forme de travail.



### Exemple

- ▷ Thermostat d'un four.
- ▷ Bain-marie.
- ▷ Seau d'eau utilisé pour refroidir une pièce métallique chaude.

### Bilan.

- ▷ Les cas limites adiabatique et isotherme sont des cas limites, approximations de la réalité.
- ▷ Une transformation rapide est en général adiabatique, les transferts thermiques n'ayant pas eu le temps de se faire.
- ▷ Une transformation lente au contact d'un thermostat est en général isotherme.

## 3.4 Cas des transformations adiabatiques : loi de Laplace

**Définition.** Lors d'une transformation quasistatique, l'état du système varie suffisamment lentement pour que l'équilibre thermodynamique soit réalisé à chaque instant.

**Lois de Laplace.** Pour une transformation **adiabatique** et **quasi-statique** d'un **gaz parfait**, on a :

$$PV^\gamma = \text{cte} \qquad P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cte} \qquad TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$\gamma$  est une constante qui dépend du gaz, nous en reparlerons plus loin dans le chapitre.

### Application

On prend 20 L de gaz à  $T = 293 \text{ K}$  et à 1 bar. On comprime ce gaz de façon adiabatique et quasi-statique jusqu'à un volume de 10 L. On donne  $\gamma = 1,4$ . Calculer la pression et la température.

Le produit  $PV^\gamma$  est constant lors d'une transformation adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait. Ainsi :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$P_f = P_i \frac{V_i^\gamma}{V_f^\gamma}$$

$$P_f = 2,64 \text{ bar}$$

Le produit  $TV^{\gamma-1}$  est constant lors d'une transformation adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait. Ainsi :

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$T_f = T_i \frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}}$$

$$T_f = 387 \text{ K}$$

### Remarque.

- il est important de **mémoriser** et **citer** les trois hypothèses d'application de la loi de Laplace :
  - ▷ adiabatique  $Q = 0$  ;
  - ▷ quasi-statique : l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque instant ;
  - ▷ gaz parfait.

2. il ne suffit d'en apprendre qu'une seule, par exemple  $PV^\gamma = \text{cte}$  :

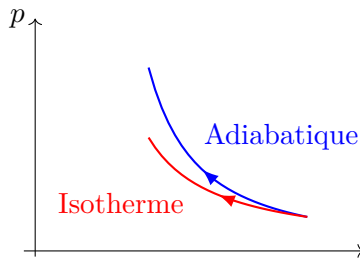
$$P = \frac{nRT}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cte}$$

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cte}}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \Rightarrow \quad P \left( \frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cte}$$

$$\boxed{P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}}$$

3. dans le diagramme de Clapeyron, l'adiabatique est une fonction  $1/V^\gamma$ , avec  $\gamma > 1$ , tandis que l'isotherme est en  $1/V$  : les adiabatiques sont plus raides que les isothermes :



C'est logique :

- dans une compression isotherme, le volume diminue mais la température reste constante
- dans une compression adiabatique, le volume diminue mais, en plus, la température augmente, donc la pression augmente davantage.

## 4 Premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie d'un système peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = E_{\text{échangée}}$$

Cela veut dire que si l'énergie d'un système varie, cela ne peut être que par échange avec l'extérieur :  $E_{\text{échangée}}$  est l'énergie **reçue** par le système.

L'énergie d'un système est définie comme :

$$E = E_c + E_p + U$$

- $E_c$  et  $E_p$  désignent les énergies cinétique et potentielle à l'échelle macroscopique ;
- $U$  désigne l'énergie interne, qui englobe les énergies cinétique et potentielle au niveau microscopique.

Comme on l'a vu, l'échange d'énergie ne peut se faire que sous deux formes :

- via des forces macroscopiques, comme les forces de pression : c'est le travail  $W$  ;
- au niveau microscopique : c'est le transfert thermique  $Q$ .

**Premier principe de la thermodynamique.** La variation d'énergie totale d'un système est :

$$\Delta(U + E_m) = W + Q$$

### Remarque.

1.  $U$  et  $E$  sont des fonctions d'états : ils ne dépendent que de l'état du système.
2.  $W$  et  $Q$  sont définis pour une transformation précise : ce ne sont pas des fonctions d'état. Ils dépendent des états initial et final mais également du chemin parcouru entre les deux.

### Application

Cycle de Lenoir.

- ④ Calculer les transferts thermiques associés aux transformations AB, BC et CA, puis sur le cycle.

Il faut commencer par calculer les  $\Delta U$  :

$$\Delta U_{AB} = \frac{5}{2}nR(T_B - T_A) = 7,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{5}{2}nR(T_C - T_B) = 0$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{5}{2}nR(T_A - T_C) = -7,0 \text{ kJ}$$

D'où les transferts thermiques :

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 7,0 \text{ kJ}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = 3,88 \text{ kJ}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = -9,8 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{cycle}} = +1,08 \text{ kJ}$$

Le fluide reçoit un transfert thermique positif, autrement dit il convertit un transfert thermique en travail mécanique. C'est un moteur.

## 5 Transformation monobare et enthalpie d'un système

### 5.1 Premier principe pour les transformations monobares

Beaucoup de transformations thermodynamiques ont lieu au contact de l'air donc sous une pression extérieure **constante**  $P_0$ . Nous allons voir une version du premier principe pour ces transformations.

**Démonstration** Partons du premier principe, en l'absence de travail autres que celui des forces de pression :

$$\Delta U = W + Q$$

Puis exprimons le travail sur cette transformation avec  $P_{\text{ext}} = P_0$  :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_0 dV = -P_0 (V_2 - V_1)$$

Réinjectons dans le premier principe :

$$U_2 - U_1 = -P_0 V_2 + P_0 V_1 + Q$$

Au début et à la fin de la transformation, on est à l'équilibre thermodynamique :  $P_1 = P_2 = P_0$  :

$$U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 = Q$$

On définit alors :

**Définition.** L'enthalpie d'un système à la pression  $P$  et de volume  $V$  est :

$$H = U + PV$$

- L'enthalpie est une fonction d'état.
- Elle s'exprime en joules (J).

Ainsi :

Lors d'une transformation monobare, si  $W_{\text{elec}} = 0$ , le transfert thermique reçu par le système est :

$$\Delta H = Q$$

**Remarque.** L'enthalpie est extensive. On définit donc :

▷ l'enthalpie massique :

$$h = \frac{H}{m}$$

▷ l'enthalpie molaire :

$$H_m = \frac{H}{n}$$

## 5.2 Capacité thermique à pression constante

**Définition.** La capacité thermique à pression constante est :

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T}$$

C'est la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température.

**Remarque.**  $C_V$  indique l'augmentation de  $T$  résultant d'un transfert thermique effectué à volume constant. En effet, pour une transformation isochore :

$$Q = \Delta U$$

$C_P$  indique l'augmentation résultant de  $T$  d'un transfert thermique effectué à pression constante. En effet, pour une transformation isobare :

$$Q = \Delta H$$

### 5.2.1 Cas du gaz parfait

**Définition.** On appelle coefficient adiabatique d'un fluide et on note  $\gamma$  le rapport :

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

**Remarque.** C'est le  $\gamma$  que nous avons introduit pour les lois de Laplace à la partie 4.4.

**Expressions des capacités thermiques en fonction de  $\gamma$**  Dans le cas du gaz parfait  $PV = nRT$  donc :

$$H = U + nRT$$

On dérive :

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR$$

On reconnaît les définitions de  $C_P$  et  $C_V$  :

$$C_P - C_V = nR$$

Cette relation est appelée relation de Mayer. On a ainsi deux équations pour deux inconnues,  $C_P$  et  $C_V$  :

$$C_P - C_V = nR \quad \text{et} \quad C_P = \gamma C_V$$

Donc :

$$\gamma C_V - C_V = nR$$
$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{puis} \quad C_P = \gamma C_V = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

**Expressions des capacités thermiques en fonction de  $\gamma$ .**

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

### Exemple

- Gaz parfait monoatomique :  $C_V = \frac{3}{2}nR$  et  $C_P = \frac{3}{2}nR + nR = \frac{5}{2}nR$  donc  $\gamma = 5/3 \approx 1,67$
- Gaz parfait diatomique :  $C_V = \frac{5}{2}nR$  et  $C_P = \frac{5}{2}nR + nR = \frac{7}{2}nR$  donc  $\gamma = 7/5 = 1,4$

### 5.2.2 Cas des phases condensées

**Ordres de grandeur** Pour l'eau :

$$\frac{U}{m} = cT = 4185 \times 293 = 1,2 \times 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{PV}{m} = \frac{P}{\rho} = \frac{10^5}{10^3} = 100 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

On voit donc que, pour une phase condensée :

$$U \gg PV$$

L'enthalpie d'une phase condensée est à peu près égale à son énergie interne. Sa capacité thermique à **pression** constante est donc égale à sa capacité thermique à **volume** constant :

$$C_P = C_V = C$$

On la note  $C$  et on l'appelle capacité thermique du liquide ou du solide. Ce sont les valeurs déjà vues.

### Application

Dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique  $C = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , on place  $m_1 = 150 \text{ g}$  d'eau à  $T_1 = 298 \text{ K}$ . On ajoute  $m_2 = 100 \text{ g}$  de cuivre à  $T_2 = 353 \text{ K}$ . On cherche la température d'équilibre  $T_f$ . On donne  $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

1. Exprimer  $\Delta H_{\text{eau}}$  en fonction de  $m_1$ ,  $c_{\text{eau}}$ ,  $T_1$  et  $T_f$ .
2. Exprimer  $\Delta H_{\text{Cu}}$  en fonction de  $m_2$ ,  $c_{\text{Cu}}$ ,  $T_2$  et  $T_f$ .
3. Exprimer  $\Delta H_{\text{calo}}$  en fonction de  $C$ ,  $T_1$  et  $T_f$ .
4. Justifier que  $\Delta H_{\text{tot}} = 0$ .
5. En déduire  $T_f$ .

1. La capacité thermique de l'eau est  $m_1 c_{\text{eau}}$  donc :

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$$

2. La capacité thermique du morceau de cuivre est  $m_2 c_{\text{Cu}}$  donc :

$$\Delta H_{\text{Cu}} = m_2 c_{\text{Cu}} (T_f - T_2)$$

3. La capacité thermique du calorimètre est  $C$  donc :

$$\Delta H_{\text{calo}} = C (T_f - T_1)$$

4. On suppose le calorimètre parfaitement isolé thermiquement donc :

$$Q = 0$$

Dans un calorimètre, la transformation est monobare donc :

$$\Delta H_{\text{tot}} = Q$$

Ainsi :

$$\Delta H_{\text{tot}} = 0$$

5. Ainsi :

$$m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{Cu}} (T_f - T_2) + C (T_f - T_1) = 0$$

Il reste à isoler  $T_f$  :

$$m_1 c_{\text{eau}} T_f - m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_f - m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_f - C T_1 = 0$$

$$m_1 c_{\text{eau}} T_f + m_2 c_{\text{Cu}} T_f + C T_f = m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_1$$

$$T_f = \frac{m_1 c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2 + C T_1}{m_1 c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}} + C} = 300,8 \text{ K}$$