

# (T3) Premier principe de la thermodynamique : bilans d'énergie

## 1 Principe de conservation de l'énergie et énergie interne

### 1.1 Conservation de l'énergie

L'énergie est un concept physique très puissant et présent dans tout les domaines de la physique mais qu'il est difficile de définir simplement. En voici une définition qualitative :

**L'énergie d'un système est sa capacité à agir sur lui-même ou d'autres systèmes**

Son unité est le **Joule (J)**. Le mouvement, la chaleur, la propagation d'ondes, le courant électrique... tout ses phénomènes résultent d'échanges d'énergies.

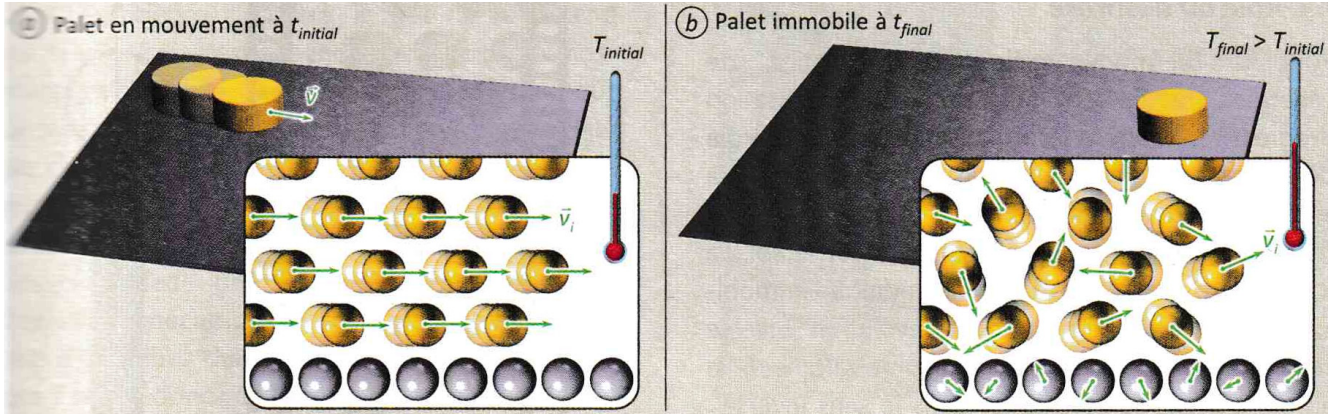
**L'énergie d'un système ne peut pas être créée ou détruite !**

Elle ne peut qu'être convertie d'une forme (cinétique, potentielle, électrique, ...) en une autre et/ou échangée avec le milieu extérieur.

C'est vraiment une des lois les fortes et les plus importantes de la physique car elle provient d'une autre loi tout aussi importante : le fait que les lois de la physique ne changent pas au cours du temps (les lois physique étaient les même il y a 10 milliards d'année qu'aujourd'hui). En 1930, Wolfgang Pauli préféra postuler l'existence d'une particule alors inconnue (le neutrino), plutôt que de renoncer au principe de conservation de l'énergie.

### 1.2 Insuffisances du théorème de l'énergie mécanique

**Expérience introductive :** palet solide glissant avec frottement sur un support horizontal



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**Animation :** [https://phet.colorado.edu/sims/html/energy-skate-park-basics/latest/energy-skate-park-basics\\_fr.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/energy-skate-park-basics/latest/energy-skate-park-basics_fr.html)

### 1.3 Notion d'énergie interne d'un système

On considère un système thermodynamique (i.e. constitué d'un grand nombre de particules  $N \sim 10^{25}$ ). Son énergie est sous deux formes :

**une forme "macroscopique" :** l'énergie mécanique  $E_m = E_{c,macro} + E_{p,ext}$  avec :

- $E_{c,macro}$  = Énergie cinétique du mouvement d'ensemble du système
- $E_{p,ext}$  = Énergie potentielle des forces extérieures conservatives (poids, ...).

**une forme "microscopique" :** l'énergie interne  $U = E_{c,micro} + E_{p,int}$  avec :

- $E_{c,micro}$  = Énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des molécules
- $E_{p,int}$  = Énergie potentielle des forces intérieures

**L'énergie interne, notée  $U$ , regroupent les formes d'énergie d'origine microscopique (agitation thermique + interactions entre particules)**

L'énergie totale  $E$  du système est la somme :

$$E = E_m + U$$

### 1.4 Propriétés de l'énergie interne $U$

**variable d'état :** permet de décrire l'état d'un système à l'équilibre thermodynamique et ne dépend que d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques comme  $T$  ou  $V$ .

**extensive (approximation des systèmes faiblement couplés) :** L'énergie interne n'est pas toujours extensive, ce n'est qu'une approximation valable dans les cas que nous étudierons. Pour deux système A et B,

$$U(A \cup B) = U(A) + U(B) + E_p^{\text{interactions } A \leftrightarrow B} \simeq U(A) + U(B)$$

L'interaction entre particules composant un fluide est de courte portée, ainsi une paroi éloignera suffisamment les particules pour négliger les interactions entre les particules de A et les particules de B. De plus un système thermodynamique contient un grand nombre de particules, donc les particules suffisamment proches pour interagir ne composent qu'une infime partie des systèmes.

**L'énergie interne est une grandeur extensive**

## 2 Expressions de l'énergie interne $U$

### 2.1 Capacité thermique à volume constant $C_V$

Pour un échantillon de corps pur, l'énergie interne ne dépend que de sa température  $T$ , de son volume  $V$  et de sa quantité de matière  $n$ . Il est souvent utile de connaître les variations de  $U$  en fonction de sa température. Pour cela on définit

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{capacité thermique à volume constant (en J.K}^{-1}\text{)}$$

- Mathématiquement,  $C_V$  est la dérivée *partielle* de la fonction  $U(T, V, n)$  par rapport à la variable  $T$ , en considérant  $V$  (et  $n$ ) comme constants.  $\partial$  se prononce «d rond».
- Physiquement, il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir au système (à volume et quantité de matière constants) pour augmenter sa température de 1 K

$C_V$  est une grandeur *extensive*. On peut aussi définir des capacités thermiques ramenées à une unité de matière pour avoir des grandeurs *intensives* :

- $c_V = \frac{C_V}{m} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$  : capacité thermique *massique* à volume constant (en J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>)
- $C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$  : capacité thermique *molaire* à volume constant (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

**Exercice :** exprimer  $C_{V,m}$  en fonction de  $c_V$ .

.....

.....

.....

.....

## 2.2 Gaz parfait

### 2.2.1 Première loi de Joule (admise)

**Énoncé :** l'énergie interne molaire (ou massique) d'un gaz parfait ne dépend que de sa température

$$U_m^{\text{gaz parfait}}(T, V) = U_m^{\text{gaz parfait}}(T)$$

**Interprétation :** les interactions entre particules étant négligées dans le modèle du gaz parfait, seule l'énergie cinétique moyenne du mouvement d'agitation thermique (dépendant de la température) contribue à l'énergie interne, donc  $U_m$  ne dépend que de  $T$ .

**Conséquence :**  $U_m$  n'est plus qu'une fonction d'une seule variable

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} \Rightarrow dU_m = C_{V,m}dT \Rightarrow \Delta U_m = U_m(T_2) - U_m(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}dT$$

or  $U = nU_m$  avec  $n$  constant pour un système fermé, donc :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U(T_2) - U(T_1) = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

### 2.2.2 Approximation courante

$C_{V,m}$  dépend *à priori* de la température mais, sauf mention contraire explicite, on travaillera toujours dans un intervalle de températures pour lequel  $C_{V,m}$  est une constante. On a alors :

$$C_{V,m} \simeq \text{cte} \Rightarrow C_V = nC_{V,m} \simeq \text{cte (pour un système fermé)}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \simeq C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V(T_2 - T_1) = C_V \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

**Pour toute transformation d'un gaz parfait, on fera l'hypothèse que sa capacité thermique à volume constant  $C_V \simeq \text{cte}$  et donc :**

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2}^{\text{gaz parfait}} \simeq C_V \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

**Exercice :** calculer la variation d'énergie interne de 1 kg de dioxygène lorsque sa température augmente de 10 K. Données pour  $O_2$  :  $M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $C_{V,m} \simeq 21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## 2.3 Cas du gaz parfait *monoatomique*

Pour un gaz parfait constitué uniquement d'atomes (monoatomique), on a vu au chapitre T1 que l'énergie cinétique moyenne d'un atome s'exprime :

$$\langle E_c^{1 \text{ atome}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

1. Exprimer l'énergie interne  $U$  de ce gaz parfait en fonction de  $T$ .

.....  
 .....  
 .....

2. En déduire l'expression de sa capacité thermique molaire  $C_{V,m}$ .

.....  
 .....  
 .....

Pour toute transformation d'un gaz parfait MONOATOMIQUE :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2}^{\text{GP mono}} = \frac{3}{2} n R \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

## 2.4 Phase condensée incompressible et indilatable

### 2.4.1 Capacités thermiques d'une phase condensée

Le volume d'une phase condensée incompressible et indilatable est considéré comme constant, donc :

- son énergie interne massique (ou molaire) ne dépend que de sa température :

$$u^{\text{cond}}(T, V) = u^{\text{cond}}(T)$$

- on ne précise plus à *volume constant* car c'est toujours le cas pour une phase condensée.

$$C = \frac{dU}{dT} \quad c = \frac{C}{m} = \frac{du}{dT} \quad C_m = \frac{C}{n} = \frac{dU_m}{dT}$$

**Conséquence :**  $u$  n'est plus qu'une fonction d'une seule variable

$$c = \frac{du}{dT} \Rightarrow du = c dT \Rightarrow \Delta u = u(T_2) - u(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

or  $U = mU_m$  avec  $m$  constant pour un système fermé, donc :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U(T_2) - U(T_1) = m \int_{T_1}^{T_2} c dT = \int_{T_1}^{T_2} m c dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

### 2.4.2 Approximation courante

$c$  dépend *à priori* de la température mais, sauf mention contraire explicite, on travaillera toujours dans un intervalle de températures pour lequel  $c$  est une constante. On a alors :

$$c \simeq \text{cte} \Rightarrow C = mc \simeq \text{cte (pour un système fermé)} \Rightarrow U \simeq C \int_{T_1}^{T_2} dT = C(T_2 - T_1) = C \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

**Pour toute transformation d'un liquide ou d'un solide, on fera l'hypothèse que c'est une phase condensée incompressible et indilatable ( $V = \text{cte}$ ), que sa capacité thermique  $C \simeq \text{cte}$  et donc :**

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2}^{\text{solide ou liquide}} \simeq C \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

**Exercice :** calculer la variation d'énergie interne de 500 grammes de cuivre lorsque sa température diminue de 20 K. Données pour Cu :  $c = 0,39 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

.....  
 .....  
 .....

### 3 Énoncé du premier principe

#### 3.1 Cas général

##### Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé, la variation d'énergie  $E$  au cours d'une transformation est égal à l'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de travail  $W$  ou de transfert thermique  $Q$  (chaleur) :

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = E^{\text{échangée}} = W + Q$$

**Cas particulier du système isolé :** pas d'échange d'énergie ( $W = Q = 0$ ) donc l'énergie du système est constante.

**Remarque :** ce n'est qu'une reformulation du principe de conservation de l'énergie.

#### 3.2 Cas des systèmes macroscopiquement au repos

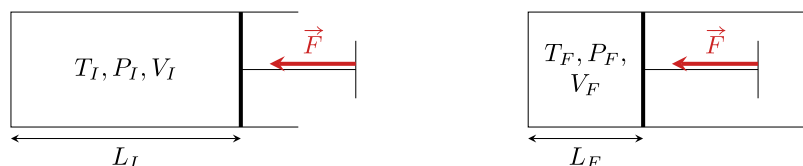
On se limite très souvent aux systèmes macroscopiquement **au repos** (pas de mouvement d'ensemble) dans le référentiel d'étude, d'où  $\Delta E_m = 0$  et donc :

$$\Delta U = W + Q$$

**Exercice 1 :** On considère un volume d'eau liquide de masse  $m = 0,50 \text{ kg}$  et capacité thermique massique  $c = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  modélisée comme une phase condensée idéale, chauffée de  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  à  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ . Calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par l'eau nécessaire à cette augmentation de température.

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

**Exercice 2 :** Considérons un gaz parfait dans une seringue fermée. Un opérateur appuie brusquement sur le piston de section  $S$  de la seringue en exerçant une force  $\vec{F}$  constante.



1. Justifier que la transformation du gaz dans la seringue peut être considérée comme adiabatique.

.....  
 .....

2. Dédurre du premier principe une expression de la température finale  $T_F$ .

.....

.....

.....

.....

.....

Vidéo illustrative : <https://www.youtube.com/watch?v=4qe1Ueifekg>

### 3.3 Retour sur le modèle du thermostat

On jette un bloc de fer de température élevée dans un lac de température faible. {bloc+lac} est isolé. Les deux phases sont incompressibles et indilatables.

$$\Delta U = \Delta U_{\text{bloc}} + \Delta U_{\text{lac}} = 0 \Rightarrow \Delta U_{\text{lac}} = -\Delta U_{\text{bloc}}$$

Le lac est beaucoup plus massif que le bloc de fer, donc  $C_{\text{lac}} \gg C_{\text{bloc}}$ , or  $C_{\text{lac}} \Delta T_{\text{lac}} = -C_{\text{bloc}} \Delta T_{\text{bloc}}$ . Donc au final :

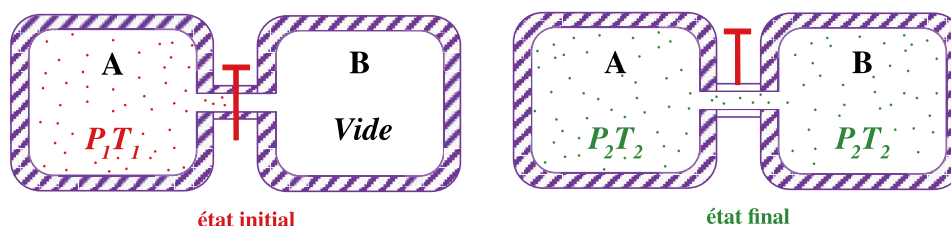
$$|\Delta T_{\text{lac}}| \ll |\Delta T_{\text{bloc}}| \Rightarrow T_{\text{lac}} \simeq \text{cte}$$

la variation de température du lac est négligeable!

Un thermostat est un système de capacité thermique infinie

### 3.4 Détente de Joule-Gay Lussac

Le compartiment A est rempli d'un gaz quelconque homogène à la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$ , tandis que le compartiment B est initialement vide. On ouvre le robinet pour permettre la diffusion spontanée du gaz dans les deux compartiments. Les parois des 2 compartiments sont indéformables et calorifugées.



#### 3.4.1 Détente iso-énergétique

- Système : gaz + **compartiment vide**
- parois calorifugées donc  $Q = 0$
- parois indéformables ( $\Delta V_{\text{sys}} = 0$ ) donc  $W_p = 0$ .

Donc d'après le premier principe :  $\Delta U = W_p + Q = 0$ , l'énergie interne du système est constante!

#### 3.4.2 Cas du gaz parfait

D'après la première loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Puisqu'une détente de Joule - Gay Lussac est à énergie interne constante, elle est aussi à température constante :

$$\Delta U_{\text{gaz parfait}} = C_V \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

**Conclusion :** Pour un gaz parfait, une détente de Joule - Gay Lussac a lieu à température constante.

#### 3.4.3 Cas d'un gaz réel

Pour un gaz réel, la température *varie* au cours d'une détente de Joule-Gay Lussac

**Intérêt expérimentale :** l'écart de température permet de déterminer la "perfection" d'un gaz réel. Plus il est faible, plus le comportement réel du gaz est proche de celui d'un gaz parfait.

### 3.5 Premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins

Dans ce paragraphe on suppose que l'état final et l'état initial d'une transformation sont voisins, c'est à dire que les variables d'état (pression, température, ...) les décrivant ont des valeurs très proches. On parle alors de **transformation élémentaire**.

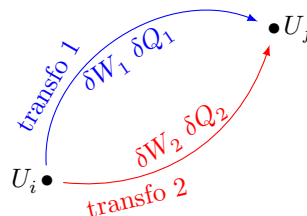
$$|T_f - T_i| \ll T_i \quad |p_f - p_i| \ll p_i \quad \dots$$

- la variation d'énergie interne du système est alors infinitésimale. On la note  $dU = U_f - U_i$ .
- les travaux et transferts thermiques (algébriques) reçus sont infiniment faibles et sont notés respectivement  $\delta W$  et  $\delta Q$ . **ATTENTION, ces termes dépendent de la manière dont la transformation est menée.**

$$\delta W_1 \neq \delta W_2 \quad \delta Q_1 \neq \delta Q_2 \quad dU_1 = dU_2 = U_f - U_i$$

Dans ce cas, le premier principe s'écrit :

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



**Exercice :** on considère une casserole remplie d'un volume  $V = 2 \text{ L}$  d'eau liquide posée sur une plaque électrique. On néglige les échanges thermiques avec l'air environnant, on considère que la puissance  $\mathcal{P}$  des échanges thermiques entre le système { eau + casserole } et la plaque est constante et vaut  $500 \text{ W}$ . initialement la température de l'eau est  $T_0 = 293 \text{ K}$ . On allume la plaque à l'instant  $t > 0$ . On négligera la capacité thermique de la casserole et on donne la capacité thermique massique de l'eau liquide  $c = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

- En considérant une transformation élémentaire entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , déterminer l'équation différentielle vérifiée par la température  $T$  de l'eau pour  $t > 0$ .

$$dU = \delta W + \delta Q \quad ; \quad \mathcal{P} = \frac{\delta Q}{dt} \quad ; \quad dQ = \mathcal{P} dt$$

$$dU = mc dT = \mathcal{P} dt \quad \text{soit} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{\mathcal{P}}{mc} = \frac{\mathcal{P}}{pVc} \Rightarrow T = \frac{\mathcal{P}}{pVc} t$$

- En déduire l'instant  $t_1$  pour lequel l'eau commence à bouillir.

$$T = T_0 + \frac{\mathcal{P} t}{pVc} \quad ; \quad T_b = 373 \text{ K} \quad \text{soit} \quad t_b = \frac{(T_b - T_0) pVc}{\mathcal{P}} = 1340 \text{ s} = 22 \text{ min}$$

$$\Delta E = mc \Delta T = \mathcal{P} \Delta t \quad ; \quad \Delta t = \frac{mc \Delta T}{\mathcal{P}}$$

## 4 Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie $H$

### 4.1 Définition et intérêt

De nombreuses transformations ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression extérieure  $P_{\text{ext}}$  **constante**. Elles sont donc **monobares avec équilibre mécanique dans l'état initial et final** ( $P_i = P_f = P_{\text{ext}} = \text{cte}$ ). Dans ce cas le travail des forces de pression s'exprime :

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

Le premier principe donne :

$$\Delta U = U_f - U_i = W_p + W_{\text{autre}} + Q \Rightarrow W_{\text{autre}} + Q = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i)$$

Ainsi il apparaît la variation d'une nouvelle fonction  $H$  appelée enthalpie («apporter de la chaleur» en grec) et définie telle que :

$$H = U + PV$$

- C'est une énergie, son unité est le joule, tout comme le produit  $PV$ .
- Comme pour l'énergie interne  $U$ , la variation d'enthalpie  $H$  ne dépend que des états extrêmes et non du chemin suivi, c'est une fonction d'état.

**Intérêt de  $H$  :** permet de s'affranchir du travail des forces de pression lors d'une évolution monobare. De plus, si il n'y a pas de travail autre, la variation d'enthalpie permet de déterminer le transfert thermique :

$$W_{\text{autre}} = 0 \Rightarrow \Delta H = Q$$

### Enthalpie

**On appelle enthalpie la fonction d'état**

$$H = U + PV$$

**Au cours d'une transformation monobare ( $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ ) avec équilibre mécanique dans l'état initial et final ( $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$ )**

$$\Delta H = \overbrace{W_{\text{autre que pression}}} + Q$$

▲ L'hypothèse d'équilibre mécanique dans l'état initial et final ( $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$ ) est essentielle pour que le premier principe prenne cette forme ! Par exemple, dans le cas de la seringue compressée brutalement par la force  $\vec{F}$ , la pression initiale du système n'est pas égale à la pression extérieure qui tiendrait compte de la force  $\vec{F}$ .

## 4.2 Capacité thermique à pression constant $C_p$

Pour un échantillon de corps pur, l'enthalpie ne dépend que de sa température  $T$ , de sa pression  $p$  et de sa quantité de matière  $n$ . Il est souvent utile de connaître les variations de  $U$  en fonction de sa température. Pour cela on définit

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \text{capacité thermique à pression constante (en J.K}^{-1}\text{)}$$

- Mathématiquement,  $C_p$  est la dérivée *partielle* de la fonction  $H(T, p, n)$  par rapport à la variable  $T$ , en considérant  $p$  (et  $n$ ) comme constants.
- Physiquement, il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir au système (à pression et quantité de matière constants) pour augmenter sa température de 1 K

$C_p$  est une grandeur *extensive*. On peut aussi définir des capacités thermiques ramenées à une unité de matière pour avoir des grandeurs *intensives* :

- $c_p = \frac{C_p}{m} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$  : capacité thermique *massique* à pression constante (en J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>)
- $C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$  : capacité thermique *molaire* à pression constante (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

## 4.3 Enthalpie d'un gaz parfait

### 4.3.1 Seconde loi de Joule

**Énoncé :** l'enthalpie molaire (ou massique) d'un gaz parfait ne dépend que de sa température

$$H_m^{\text{GP}}(T, p) = H_m^{\text{GP}}(T)$$



Démonstration :

Conséquence :  $H_m$  n'est plus qu'une fonction d'une seule variable

$$C_{P,m} = \frac{dH_m}{dT} \Rightarrow dH_m = C_{P,m}dT \Rightarrow \Delta H_m = H_m(T_2) - H_m(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}dT$$

or  $H = nH_m$  avec  $n$  constant pour un système fermé, donc :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = H(T_2) - H(T_1) = n \int_{T_1}^{T_2} C_{H,m}dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m}dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

#### 4.3.2 Approximation courante

$C_{P,m}$  dépend *à priori* de la température mais, sauf mention contraire explicite, on travaillera toujours dans un intervalle de températures pour lequel  $C_{P,m}$  est une constante. On a alors :

$$\boxed{C_{P,m} \simeq \text{cte}} \Rightarrow C_P = nC_{P,m} \simeq \text{cte (pour un système fermé)} \Rightarrow \Delta H \simeq C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = C_P(T_2 - T_1) = C_P \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

Pour toute transformation d'un gaz parfait, on fera l'hypothèse que sa capacité thermique à pression constant  $C_P \simeq \text{cte}$  et donc :

$$\boxed{\Delta H_{1 \rightarrow 2}^{\text{gaz parfait}} \simeq C_P \Delta T_{1 \rightarrow 2}}$$

#### 4.4 Enthalpie d'une phase condensée incompressible et indilatable

Pour un solide ou un liquide, on fera l'hypothèse qu'il s'agit d'une phase condensée incompressible et indilatable (masse volumique  $\rho = \text{cte}$  et  $c \simeq \text{cte}$ ). Exprimons sa variation d'enthalpie massique :

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(vp) \simeq c\Delta T + v\Delta p = c\Delta T + \frac{\Delta p}{\rho}$$

Avec les ordres de grandeurs habituels dans les machines thermiques que nous étudierons au chapitre T6 :  $\Delta T \sim 100$  K  $c_V \sim 10^3$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>  $\Delta p \sim 10^6$  Pa (10 bar) et  $\rho \sim 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, on peut faire l'approximation :

$$c_V \Delta T \gg \frac{\Delta p}{\rho} \Rightarrow \Delta h^{\text{cond}} \simeq \Delta u^{\text{cond}}$$

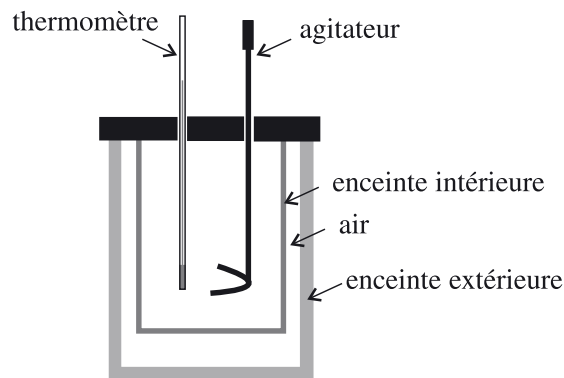
Pour toute transformation d'un liquide ou d'un solide, on fera l'hypothèse que c'est une phase condensée incompressible et indilatable ( $V = \text{cte}$ ), que  $C_P \simeq C_V = C$  cte et donc :

$$\boxed{\Delta H_{1 \rightarrow 2}^{\text{solide ou liquide}} \simeq \Delta U_{1 \rightarrow 2}^{\text{solide ou liquide}} \simeq C \Delta T_{1 \rightarrow 2}}$$

#### 4.5 Calorimétrie : mesure de $C_P$

Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, ...

- La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et **on peut négliger sur la durée d'une expérience de travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur.**
- les petites ouvertures permettent un contact avec l'atmosphère qui assure que les transformations sont **monobares** ( $P_{\text{ext}} = P_{\text{air}} = \text{cte}$ ).
- On ne peut négliger la capacité thermique de la paroi intérieure et des instruments. Par convention, au lieu de donner cette capacité, on donne la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que l'on appelle **valeur en eau du calorimètre**, notée  $\mu$ .



$$C_{\text{calo}} = \mu \times c_{\text{eau liq.}}$$

**Exercice :** On cherche à mesurer la capacité thermique massique du fer, notée  $c_f$ . Dans un calorimètre de valeur en eau  $\mu = 30$  g, on place une masse d'eau  $m_e = 400$  g de capacité thermique massique  $c_e = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . Après avoir attendu l'équilibre thermique avec le calorimètre, on mesure sa température  $T_0 = 4^\circ\text{C}$ , et on y ajoute un bloc de fer de masse  $m_f = 200$  g à  $T_f = 85^\circ\text{C}$ . Après avoir laissé l'ensemble évoluer quelques minutes, on obtient un nouvel équilibre thermique à température  $T_1 = 7,9^\circ\text{C}$ . En déduire la capacité thermique massique du fer.

## 5 Coefficient adiabatique et loi de Laplace

### 5.1 Définition

On définit le **coefficient adiabatique** (ou **coefficient de Laplace**) d'un fluide homogène quelconque (gaz parfait et gaz réel), noté  $\gamma$ , comme :

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

## 5.2 Relation de Mayer pour un gaz parfait

Pour un gaz parfait :  $C_P - C_V = nR$

donc on a toujours  $C_P > C_V$  pour un gaz parfait !

Démonstration :

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

Grâce à la relation de Mayer, on peut exprimer les capacités thermiques en fonction de  $\gamma$  :

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

Démonstration :

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

Exercice : pour un gaz parfait monoatomique,  $C_V = 3nR/2$ . En déduire  $C_P$  et  $\gamma$ .

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

## 5.3 Loi de Laplace

Pour un gaz parfait subissant une évolution adiabatique ( $Q = 0$ ) et mécaniquement réversible ( $P = P_{\text{ext}}$  pendant toute la transformation) :

- Les quantités suivantes sont alors constantes au cours de cette transformation :

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

- entre un état (1) et un état (2) on a :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \Leftrightarrow \quad P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

Seule la première égalité est à connaître, les autres se retrouvent simplement en utilisant l'équation d'état du gaz parfait  $PV = nRT$

.....  
 .....  
 .....

**Démonstration :** nous démontrerons cette loi dans le chapitre T4.

**Exercice :** Un gaz parfait de coefficient adiabatique  $\gamma = 1,4$  est dans un cylindre fermé, de volume  $V_0 = 1,0$  L avec une pression  $P_0 = 1,0$  bar et une température  $T_0 = 300$  K. Le gaz est comprimé de façon mécaniquement réversible jusqu'à un volume final  $V_f = V_0/10$ . On note (0) l'état initial du gaz (avant compression).

1. On suppose la compression assez rapide pour négliger le transfert thermique au travers des parois du cylindre. On note (1) l'état final du gaz. Déterminer la pression finale  $P_1$ .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. On suppose la compression assez lente pour que la transformation soit isotherme. On note (2) l'état final du gaz. Déterminer la pression finale  $P_2$ .

.....

.....

.....

3. Représenter les 2 transformations précédente dans un diagramme de Clapeyron.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....