

CHAPITRE C : ENERGIE INTERNE U et PREMIER PRINCIPE

Dans ce chapitre, on va s'intéresser aux états d'équilibre d'un fluide en système fermé.

*L'ensemble des manipulations expérimentales qui amènent le système d'un état d'équilibre initial, défini par ses variables d'état (V_i, P_i, T_i), à l'état final (V_f, P_f, T_f) est appelé une **transformation**.*

Une transformation donne lieu à des échanges d'énergie. La thermodynamique fournit les lois universelles permettant d'en faire le bilan.

I- LES TRANSFORMATIONS

1) Les cas particuliers incontournables (définitions à connaître)

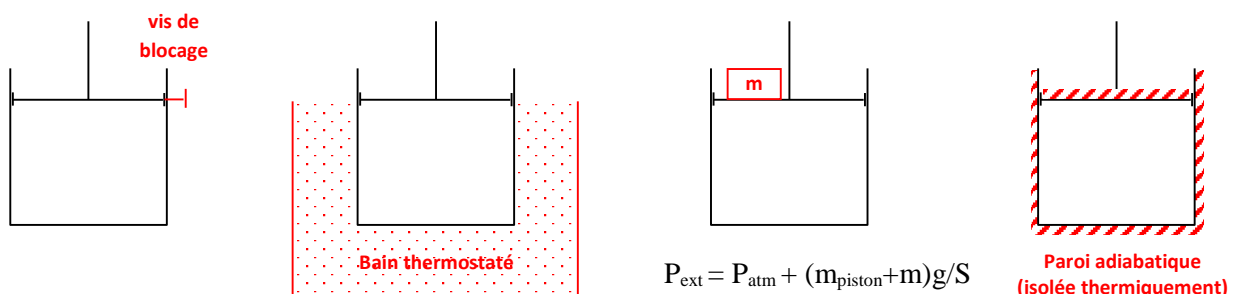
Ces transformations peuvent se faire

- avec $P_f = P_i$, on dira que la transformation est **isobare**
- avec $V_f = V_i$, on dira que la transformation est **isochore**
- avec $T_f = T_i$, on dira que la transformation est **isotherme**

- sans échanges de chaleur, on dira que la transformation est **adiabatique**

- avec $P_f = P_i, V_f = V_i$ et $T_f = T_i$ autrement dit l'état final est en tout point identique à l'état initial. On dira que la transformation est **cyclique** (cas des machines thermiques c.f. chapitre E)

Exemples de conditions expérimentales pour réaliser des transformations sur le système thermodynamique = fluide enfermé dans un piston

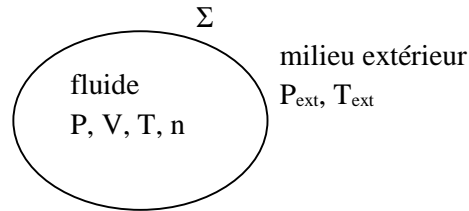


Attention !!

- une transformation isotherme n'est pas nécessairement adiabatique. Par exemple, le changement de phase d'un corps pur se fait à température constante (e.g. 100°C pour l'ébullition de l'eau) mais nécessite un apport de chaleur (la flamme sous la casserole).

2) Différentes façons de réaliser expérimentalement ces transformations (définitions à connaître)

→ transformation **quasi-statique** : on passe de l'état initial (i) à l'état final (f) par une succession continue d'états d'équilibres.



Propriétés importantes des transformations quasi-statiques :

- Si la paroi Σ est déformable, alors $P = P_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation (conséquence de l'équilibre mécanique des forces pressantes de chaque côté de la paroi)

- Si la paroi est diatherme, alors $T = T_{\text{ext}}$ du début à la fin de la transformation (conséquence de l'équilibre thermique : principe 0 de la thermodynamique)

→ Exemple quasi-statique : transformation lente où les variables d'états varient de façon continue.

→ Exemple non quasi-statique : transformation rapide où les variables d'états varient brutalement.

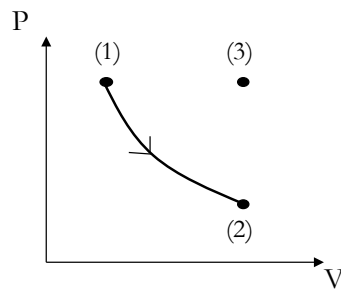
→ transformation **réversible** : c'est une transformation quasi-statique qu'on peut « inverser », c'est à dire revenir à l'état initial le long du même chemin d'états d'équilibres intermédiaires, en inversant le sens des contraintes extérieures.

En pratique, c'est le cas limite idéal d'une transformation quasi-statique où les forces extérieures qui produisent un échauffement (ex : frottements) sont négligeables.

→ Exemples réversible : transformation quasi-statique d'un fluide enfermé dans un piston sans frottements ; changement d'état gaz \leftrightarrow liquide en compression/détente dans un piston

3) Représentation des transformations dans le **diagramme de Clapeyron** $P=f(V)$

On représente *uniquement les états d'équilibre* (à savoir)



→ La transformation (1)→ (2) est quasi-statique, on peut donc représenter toute la suite d'états d'équilibre entre (1) et (2).

→ La transformation (2)→ (3) n'est pas quasi-statique, on peut seulement représenter les états de départ et d'arrivée.

Ex : les isothermes quasi-statiques du gaz parfait en coordonnées de Clapeyron sont des hyperboles. En effet, pour un système fermé à $T=cste$, $P=K/V$ où $K=nRT$ est une constante.

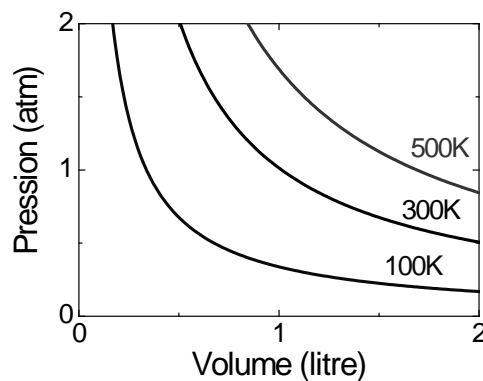


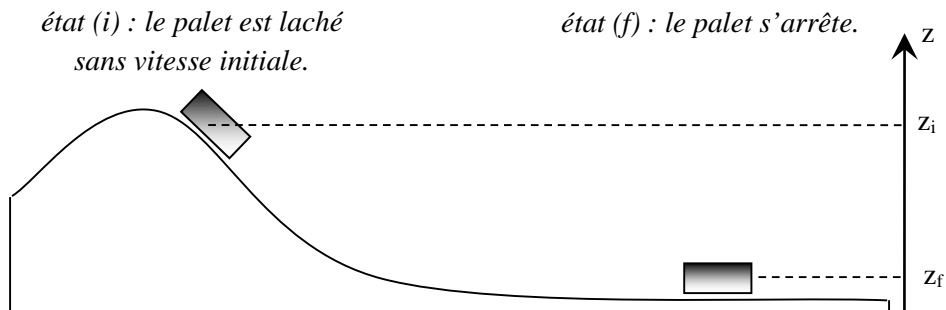
Figure : Tracés à l'échelle des isothermes quasi-statiques du gaz parfait biatomique ($c_v=5/2$). La quantité de gaz correspond ici à 1 litre d'air enfermé dans un piston dans les conditions normales de pression et de température.

Remarque : d'autres diagrammes sont utilisés couramment en thermodynamique : Amagat $PV=f(P)$, entropique $S=f(T)$,

II- L'ENERGIE INTERNE U

1) Problème de la non-conservation de l'énergie mécanique E_m

Observation :



L'énergie mécanique du palet $E_m = E_c + E_p$ n'est pas conservée dans cette transformation. Avec $E_c = mv^2/2$ et $E_p = mgz$ pour l'énergie potentielle de gravitation, on trouve à l'état initial $E_m(i) = 0 + mgz_i > E_m(f) = 0 + mgz_f$ à l'état final.

Une partie de l'énergie mécanique est perdue.

Comment ? à cause des frottements sur la glissière.

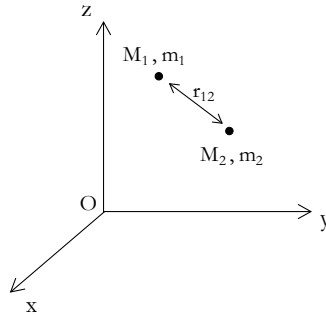
On constate avec ces observations que l'on n'a pas fait correctement la comptabilité de l'énergie.

Il sera nécessaire d'introduire la notion d'énergie interne, notée U , pour assurer sa conservation.

2) Nature microscopique de l'énergie interne

→ Le palet sur la piste = un grand nombre d'atomes

→ Considérons d'abord un système plus simple constitué seulement de **deux particules** de masse m_1 et m_2 dans un référentiel cartésien Oxyz sans forces extérieures (ex : atome d'hydrogène = proton + électron)



L'énergie mécanique totale du système est la somme des énergies cinétiques de chacune des particules et de leur énergie potentielle d'interaction :

$$E_m = E_{c1} + E_{c2} + E_{p12} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + E_{p12}(r_{12})$$

En introduisant le référentiel du centre de masse G du système $\{m_1, m_2\}$, appelé aussi barycentre, tel que $m_1 \overrightarrow{GM_1} + m_2 \overrightarrow{GM_2} = \vec{0}$, on peut écrire l'énergie mécanique sous la forme :

$$E_m = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_G^2 + \frac{1}{2} m_1 v_{1/G}^2 + \frac{1}{2} m_2 v_{2/G}^2 + E_{p12}(r_{12})$$

où v_G est la vitesse du centre de masse,

$v_{1/G}$ et $v_{2/G}$ sont les vitesses des particule 1 et 2 dans le référentiel du centre de masse.

r_{12} est la distance entre les particules 1 et 2.

Démonstration :

En dérivant par rapport au temps $\overrightarrow{OM_1} = \overrightarrow{OG} + \overrightarrow{GM_1}$, on obtient $\vec{v}_1 = \vec{v}_G + \vec{v}_{1/G}$.

Ainsi $v_1^2 = \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 = v_G^2 + v_{1/G}^2 + 2 \vec{v}_G \cdot \vec{v}_{1/G}$ (et la même chose pour la masse m_2)

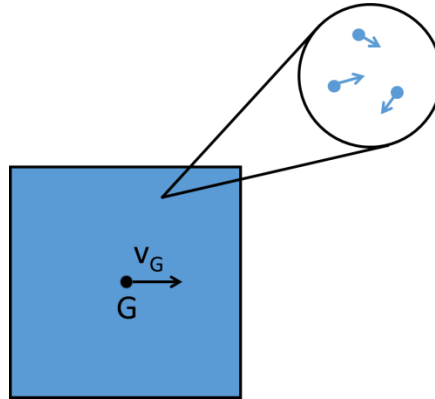
D'où $E_{méca} = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_G^2 + \frac{1}{2} m_1 v_{1/G}^2 + \frac{1}{2} m_2 v_{2/G}^2 + \vec{v}_G \cdot (m_1 \vec{v}_{1/G} + m_2 \vec{v}_{2/G}) + E_{p12}(r_{12})$.

Or par définition du centre de masse, $m_1 \overrightarrow{GM_1} + m_2 \overrightarrow{GM_2} = \vec{0}$, donc en dérivant $m_1 \vec{v}_{1/G} + m_2 \vec{v}_{2/G} = \vec{0}$

CQFD

→ Cette relation se généralise à un système de ***N* particules** identiques de masse *m* :

$$E_{\text{totale}} = \underbrace{\frac{1}{2} M v_G^2}_{E_{c,\text{macro}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_{i/G}^2 + \sum_{i,j}^N \frac{1}{2} E_{p\ i,j}(r_{ij})}_{\text{énergie interne } U}$$



L'énergie interne *U* d'un corps est définie comme la somme des énergies cinétiques de ses constituants microscopiques dans le référentiel du centre de masse et des énergies potentielles d'interaction entre ses constituants.

Commentaires :

- (a) *U* est une grandeur **extensive** (elle dépend du nombre de particules, *N*).
- (b) La thermodynamique postule que l'énergie interne est une **fonction d'état**. Cela signifie que l'énergie interne d'un système ne dépend que des valeurs de ses variables d'état à l'équilibre. $U = f(n, P, V, T)$ par exemple pour un corps pur.
- (c) Unité S.I. : le Joule (J)

Dans l'expression de l'énergie mécanique totale, le premier terme $E_{c,\text{macro}}$ est l'énergie cinétique associée au mouvement d'ensemble à l'échelle macroscopique (qu'on voit à notre échelle). Le reste c'est l'énergie « interne » au système (qu'on ne voit pas à notre échelle) : l'énergie interne *U*. Dans ce cours, on se restreindra souvent à l'étude des situations où $\Delta E_{c,\text{macro}} = 0$. Par exemple, un système immobile à l'état initial et à l'état final. Le bilan d'énergie totale entre l'état initial et l'état final se résume à :

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta U$$

Grâce à la prise en compte de l'énergie interne *U* du système, on pourra affirmer que la variation d'énergie du système est la somme des transferts d'énergie à travers sa frontière. La nature de ces transferts est précisée dans l'énoncé du premier principe de la thermodynamique.

3) Energie interne de quelques systèmes fermés (à connaître) :

→ **gaz parfait** : le modèle présenté au chap. B fait l'hypothèse qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules du gaz parfait, donc $E_{p\,ij}=0$. L'énergie interne du gaz parfait se résume à la somme des énergies cinétiques microscopiques.

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_{i/G}^2 = \frac{1}{2} mN \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{i/G}^2 \right) = \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle$$

Dans cette expression apparaît $\langle v^2 \rangle$ la vitesse quadratique moyenne des particules du gaz, caractérisant l'agitation thermique. On la sait proportionnelle à la température thermodynamique, $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$ pour un gaz parfait monoatomique (c.f. chap. B). Cette loi est connue historiquement comme la première loi de Joule : « L'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de sa température ». On en déduit l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait mono-atomique.

$$U = \frac{3}{2} N kT = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} k N_A T = \frac{3}{2} nRT, \text{ avec } R \text{ la constante des gaz parfaits.}$$

On établit ainsi :

$$U = \frac{3}{2} nRT \text{ pour un gaz parfait monoatomique}$$

L'énergie cinétique moyenne dépend du nombre de degré de liberté d de la molécule considéré. Le théorème d'équipartition de l'énergie (physique statistique) montre qu'elle est de $kT/2$ par degré de liberté. Dans le cas d'un gaz mono-atomique, $d=3$ translations (x,y,z). Pour une molécule biatomique comme N_2 , on a 6 degrés de libertés moins 1 pour la liaison chimique, $d=5$. Il existe bien sûr des molécules plus compliquées.

$$U = \frac{d}{2} nRT \text{ pour un gaz de molécules possédant } d \text{ degrés de liberté}$$

Ex : $U = \frac{5}{2} nRT$ pour un gaz parfait bi-atomique comme N_2

Plus généralement pour un gaz parfait quelconque, on exprimera l'énergie interne d'un gaz parfait quelconque à l'aide de la constante c_v , appelée « capacité calorifique molaire à volume constant ».

$$U(T) = n c_v T, \text{ où } c_v \text{ est constante.}$$

Ex : $c_v = 3R/2$ pour un gaz parfait monoatomique, $5R/2$ pour un gaz parfait biatomique.

→ **gaz réel** : $E_{p\,ij} \neq 0$ avec les termes r_{ij} qui varient selon V (ou P), donc en plus de la température, on aura l'influence du volume $U(T,V)$ ou de la pression $U(T,P)$ selon le couple de variable indépendantes choisies.

→ **solide indéformable, ou liquide incompressible** : c'est aussi un cas simple car $V=\text{cst} \Rightarrow r_{ij}=\text{constante} \Rightarrow U=f(T)$ seulement.

L'énergie interne d'un corps incompressible ne dépend que de sa température : $U=f(T)$

→ **solide déformable** (ex : ressort métallique / ruban caoutchouc) : $U(T, V)$. L'énergie est accumulée à l'échelle microscopique dans les liaisons moléculaires, comme autant de ressorts atomiques.

III- ENONCE DU PREMIER PRINCIPE

La variation d'énergie interne **d'un système fermé** est égale à la somme algébrique* du travail W des forces extérieures appliquées sur le système et de la quantité de chaleur Q échangée avec le milieu extérieur.

$$\Delta U = W + Q$$

*convention thermodynamique: $E > 0$ si gagnée par le système, $E < 0$ si perdue par le système

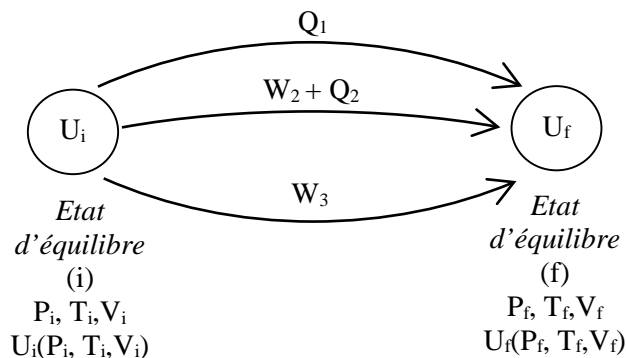
Corollaires :

- a) le travail et la chaleur sont les deux types d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur qui peuvent modifier l'énergie interne d'un système fermé.
- b) les quantités d'énergie W et Q dépendent de la transformation effectuée.
- c) si le système est isolé, alors $\Delta U = 0$. Le premier principe assure la conservation de l'énergie.
- d) pour une transformation infinitésimale : $dU = \delta W + \delta Q$

Fonction d'état / ou pas ?

Différentes transformations sont possibles pour passer d'un état d'équilibre à un autre. Elles se distinguent par des échanges de travail et de chaleur différents. Le schéma ci-dessous représente trois transformations différentes qui donnent la même variation d'énergie interne :

$$\Delta U = U_f - U_i = Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3$$

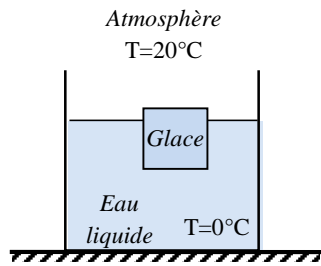


La variation d'énergie interne ΔU **ne dépend pas de la transformation effectuée**, mais uniquement des valeurs des variables d'états à l'équilibre initial et final. En d'autres termes, dU est une différentielle totale, c'est la différentielle de la fonction U , qui est une **fonction d'état** $U(P, V, T)$

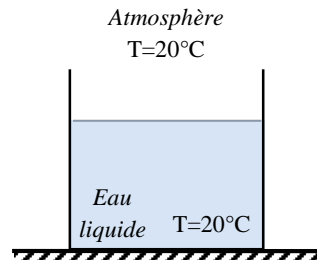
! Attention ! Sauf cas particuliers, δW et δQ ne sont que des formes différentielles. Pour s'en rappeler, on note parfois le travail élémentaire avec un delta δ plutôt qu'un d droit. δW et δQ sont rarement des formes différentielles totales, c'est pourquoi, on n'écrira jamais ΔW ou ΔQ .

Un exemple pratique de trois transformations 1, 2 et 3 : « comment faire fondre la glace ? »

état d'équilibre initial : (i)



état d'équilibre final : (f)

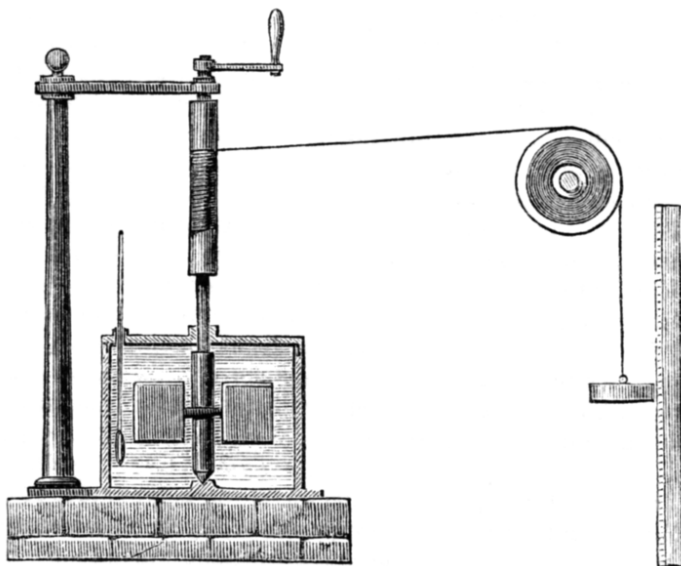


→ **1** : la transformation des **paresseux** : on attend ! L'atmosphère fournit la chaleur nécessaire Q_1 pour faire fondre la glace puis amener l'eau liquide à la température d'équilibre finale de 20°C.

→ **2** : la transformation des **impatients** : on remue avec un agitateur jusqu'à atteindre l'état d'équilibre final. Dans cette transformation, une quantité de chaleur Q_2 est fournie par l'atmosphère et le travail W_2 des forces de frottement est fourni par l'agitation.

→ **3** : la transformation des **physiciens** : on place le b cher et son contenu dans une enceinte adiabatique qui isole des échanges de chaleur avec l'atmosphère. On remue intensément avec un agitateur. Les frottements visqueux dans l'eau fournissent le travail W_3 nécessaire pour faire fondre les glaçons et réchauffer l'eau. On s'arrête de remuer quand la température atteint 20°C.

La transformation 3 est célèbre car elle a permis à J. P. Joule de faire la démonstration de l'équivalence des formes d'énergie travail et chaleur publiée sous le titre « On the mechanical equivalent of heat » en 1845.



A gauche : Schéma de l'expérience de Joule : dans un calorimètre (enceinte adiabatique) l'élévation de température issue du frottement visqueux des pales en rotation est mesurée par un thermomètre. Le travail mécanique de frottement nécessaire pour augmenter la température de l'eau de 1°C est mesuré par la chute verticale du poids associé.

A droite : Photo du dispositif de 1845 conservé au Science Museum de Londres.

IV- TRAVAIL DES FORCES EXTERIEURES

Le travail est un transfert d'énergie qui se fait par un mouvement d'ensemble ordonné, provoqué par l'**action de forces extérieures** (pressantes, mécaniques, électriques, magnétiques, ...). Son calcul se fait en sommant les travaux élémentaires δW produits au cours de la transformation : $W = \oint \delta W$

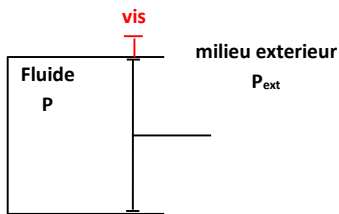
Sauf quelques cas particuliers présentés au 1)b), on ne sait pas calculer le travail à moins de connaître précisément le chemin suivi lors de la transformation.

Unité S.I. : le Joule (J)

1) Travail des forces de pression exercées par le milieu extérieur

a) expression du travail élémentaire

Considérons comme système un gaz à la pression P enfermé dans un piston de section S . Soit P_{ext} , la pression du milieu extérieur.



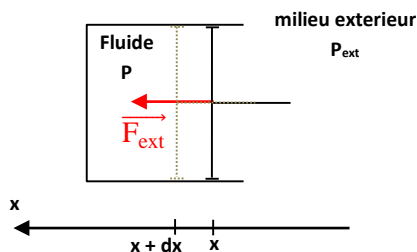
Au départ, le piston est bloqué. A $t=0$, on débloque la vis.

Si $P_{\text{ext}} \neq P$ le piston va se déplacer et les forces pressantes vont travailler.

Calcul du travail élémentaire :

Prenons par exemple $P_{\text{ext}} > P$, alors le piston va se déplacer vers la gauche.

Orientons un axe des x vers la gauche: $dx > 0$



Le travail élémentaire de la force de pression extérieure vaut $\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{dl} = P_{\text{ext}} S dx$

Or le volume V du gaz diminue ($dV < 0$). Il a varié de $dV = - S dx$.

Le travail élémentaire des forces exercées par la pression extérieure P_{ext} sur un système de volume V vaut:

$$\delta W = - P_{\text{ext}} dV \quad (\text{à savoir})$$

(si on refait le calcul avec l'axe dans l'autre sens, on trouve le même résultat)

(si on refait le calcul avec $P_{\text{ext}} < P$, on trouve le même résultat)

Lors d'une **compression**, V diminue, $dV < 0$ donc $\delta W > 0$, le fluide gagne de l'énergie par le travail des forces de pression extérieure.

Lors d'une **dilatation**, V augmente, $dV > 0$ donc $\delta W < 0$, le fluide perd de l'énergie mécanique au profit du milieu extérieur.

b) calcul du travail d'un fluide dans quelques cas simples (à savoir redémontrer)

→ transformation à volume constant :

(ex : un solide, un liquide incompressible, ou un gaz enfermé dans piston bloqué)

$$V = \text{cst} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow W = 0.$$

Pour un système fermé par une paroi indéformable, les forces exercées par la pression extérieure ne travaillent pas. L'énergie interne ne peut être modifiée que par des échanges de chaleur $\Delta U = Q$.

→ transformation à pression extérieure P_{ext} constante :

$$W_{A \rightarrow B} = \oint -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \oint dV = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}} (V_B - V_A)$$

Comme dV est une différentielle totale (= la différentielle du volume V), l'intégrale curviligne vaut ΔV et ne dépend pas du chemin suivi entre A et B.

→ transformation quasi-statique et isotherme (T_0) du gaz parfait :

L'équilibre mécanique, établi tout au long de la transformation, impose $P_{\text{ext}} = P = \frac{nRT_0}{V}$

$$W_{A \rightarrow B} = \oint -P_{\text{ext}} dV = \oint -\frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \oint \frac{dV}{V} = -nRT_0 [\ln V_B - \ln V_A] = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Dans ce cas particulier aussi, dV/V est la différentielle de la fonction $\ln V$ et le travail effectué entre A et B ne dépend que des valeurs des variables d'états en A et B.

→ transformation quasi-statique et adiabatique du gaz parfait :

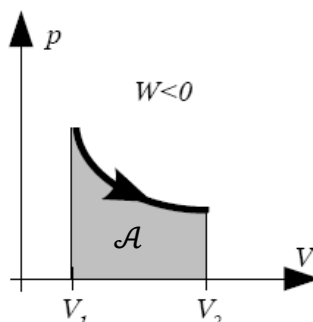
En TD, vous démontrerez la « loi de Laplace » $PV^\gamma = \text{constante}$ qui est utile pour calculer le travail dans ce cas.

c) Représentation du travail des forces de pression dans le diagramme de Clapeyron
(pour les transformations quasi-statiques seulement)

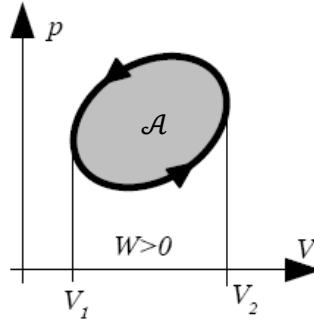
Pour une transformation quasi-statique : $P_{\text{ext}} = P$, par conséquent le travail $W = - \oint P dV$.

Dans le diagramme de Clapeyron, le travail effectué au cours de la transformation est alors directement associé à l'aire \mathcal{A} sous la courbe du chemin suivi.

Si la transformation est une compression, alors $W > 0$ et $W = +\mathcal{A}$.
Si la transformation est une détente, alors $W < 0$ et $W = -\mathcal{A}$.



Pour un cycle : une transformation cyclique peut toujours se décomposer en une compression et une détente, si bien que le travail effectué au cours du cycle est égal à l'aire \mathcal{A} délimitée par le contour du cycle quasi-statique, au signe près.



Si le cycle tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre $W > 0$ et $W = +\mathcal{A}$.
 Si le cycle tourne dans le sens des aiguilles d'une montre $W < 0$ et $W = -\mathcal{A}$.

2) Exemple de travail d'autres forces extérieures :

Dans ce cours, on étudiera essentiellement le cas d'un fluide en système fermé soumis uniquement aux forces de pression exercées par le milieu extérieur. Il faut savoir néanmoins que le 1^{er} principe de la thermodynamique dépasse largement ce cadre introductif.

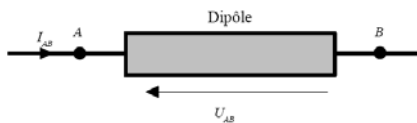
→ Travail des forces de frottement \vec{f} : les forces de frottements s'opposent au déplacement

Ex1 : force de frottement constante $\delta W = -f dl \Rightarrow W = -f \oint_C dl = -fC$.

Le travail de cette force est proportionnel à la longueur C du chemin parcouru.

Ex2 : $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$ pour le frottement fluide

→ Travail électrique d'un dipôle (ex : charge d'un condensateur) : $\delta W = U_{AB} I_{AB} dt = U_{AB} dq$



→ Les forces dérivant d'une énergie potentielle (telles que $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} E_p$) produisent un travail $W = -\Delta E_p$. C'est le cas, par exemple, du poids $\vec{F} = m\vec{g}$ ($E_p = mgz$), de la force électrostatique $\vec{F} = q\vec{E}$, ...

Avec ces différentes forces extérieures, le premier principe s'écrit plus généralement

$$\Delta U = Q + W_{\text{pression}} + W_{\text{poids}} + W_{\text{frottement}} + \dots$$

V- ECHANGES DE CHALEUR

Un échange de chaleur est un transfert d'énergie interne **sous forme microscopique**, sans mouvement d'ensemble à l'échelle macroscopique. Sa définition générale est contenue dans le premier principe $Q = \Delta U - W$.

Les échanges de chaleur donnent lieu à des changements repérables (Ex : variation de température, fonte d'un glaçon, ...).

Unité S.I. : le Joule (J)

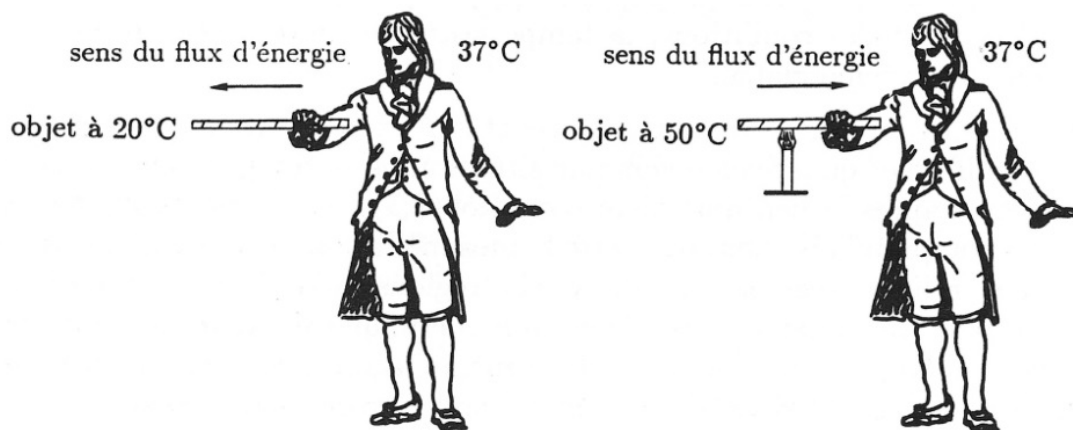
→ Attention : à ne pas confondre chaleur et température (« quelle chaleur ! » dans le langage courant, les physiciens diront plutôt « que la température de l'air est élevée ! »)

→ Historiquement : l'unité de chaleur était la calorie, $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$, définie comme la chaleur nécessaire pour élever la température d'1g d'eau de 1°C . La calorie est une unité toujours utilisée en diététique (moteurs biologiques).

1) Les différents mécanismes de transfert thermique :

* la **conduction** : il s'agit d'une diffusion de l'agitation moléculaire de proche en proche à l'échelle microscopique. C'est un processus lent.

Avant que la thermodynamique ne mette en évidence la nature énergétique de la chaleur, les scientifiques du XIX^e siècle la considéraient comme un fluide. On sait maintenant que c'était une erreur, qui reposait sur une confusion avec le mécanisme de conduction thermique (voir l'article de La Recherche sur e-campus).



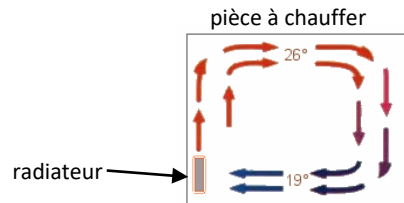
Loi de Fourier : le flux de chaleur est opposé au gradient de température et proportionnel à la **conductivité thermique** K de l'objet :

$$\vec{J} = -K \frac{dT}{dx} \vec{e}_x \quad (\text{à 1 dimension})$$

$$\vec{J} = -K \overrightarrow{\text{grad } T} \quad (\text{à 3 dimensions})$$

Il existe des milieux très bon conducteurs de la chaleur (ex : K élevée pour les métaux). D'autres matériaux sont qualifiés d'isolants thermiques (ex : K faible pour les plastiques, verres et les **gaz**...)

* la **convection** : avec transport de matière, lent aussi (ex : radiateur)



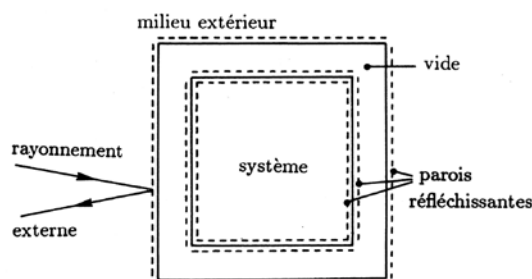
* le **rayonnement** électromagnétique (ex : soleil sur la peau)



Expérimentalement, comment réaliser une paroi adiabatique ?

Il est nécessaire :

- 1 : d'éviter les transferts par conduction et convection => retirer la matière => faire le vide
- 2 : d'éviter les pertes par rayonnement => surfaces réfléchissantes



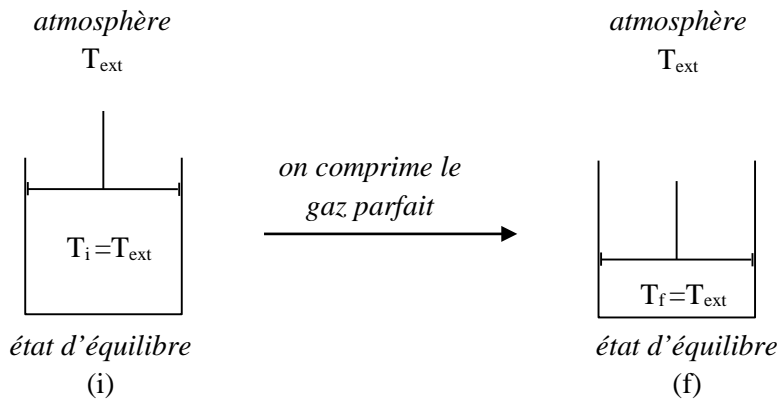
Ce principe du « double vitrage » où l'isolation thermique est assurée par une couche de gaz à basse pression (vide) et associée à des dépôts réfléchissants (miroirs) pour bloquer le rayonnement, permet de réaliser des récipients appelés un vase Dewar (c.f. Thermos). Le dewar est l'élément central du **calorimètre**, instrument qui sert à mesurer les échanges de chaleur (c.f. TP2)

→ Comment contrôler précisément la quantité de chaleur qu'on injecte dans un calorimètre ?

Par exemple, par chauffage électrique en utilisant l'« effet Joule », $Q= Ri^2 \Delta t$ d'une résistance R traversée par un courant i (ampèremètre) pendant un laps de temps Δt (chronomètre).

2) **attention** : isotherme \neq adiabatique

Exemple 1 : compression isotherme avec $Q \neq 0$ (la paroi du cylindre est diatherme)



Puisque $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$, la variation d'énergie interne du gaz parfait $\Delta U = n c_v \Delta T = 0$

Le premier principe indique que $Q = -W$.

Autrement dit, le travail fourni au gaz a été restitué sous forme de chaleur échangée avec le milieu extérieur à travers la paroi diatherme du cylindre.

Exemple 2 : compression adiabatique avec $\Delta T \neq 0$ (la paroi du cylindre est adiabatique).



$\Delta U = W + Q$ avec $Q = 0$ et $W > 0$.

Donc $\Delta U > 0 \Rightarrow T_f > T_i$, le travail fourni a servi à chauffer le gaz.

Remarque : c'est le syndrome de l'échauffement de la pompe à vélo. Une compression rapide ne laisse pas le temps aux transferts thermiques (lents !) de se faire avec l'atmosphère environnante. Si on pompe à fréquence suffisamment élevée, la compression peut être considérée comme adiabatique.

3) Coefficients calorimétriques :

a) Cas général pour un fluide monophasé

Pour un corps pur en système fermé ($n = \text{cste}$), un transfert élémentaire de chaleur δQ s'exprime comme une forme différentielle de 2 variables indépendantes (T,V) ou (T,P):

-> en variables T et V, $\boxed{\delta Q = n c_v dT + l dV}$

-> en variables T et P, $\boxed{\delta Q = n c_p dT + h dP}$

c_v est la capacité calorifique molaire à volume constant ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

c_p est la capacité calorifique molaire à pression constante ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

l est la chaleur latente de dilatation (J.m^{-3})

h est la chaleur latente de compression (J.Pa^{-1})

Remarque 1 : c_v , c_p , l et h sont donc des fonctions de plusieurs variables. Ex : $c_v(T,V)$ et $c_p(T,P)$

Remarque 2 : selon les besoins, on pourra utiliser la capacité calorifique **totale** C_a **molaire** c_a ou **massique** C_a . Il faudra savoir les distinguer.

$C_a = n c_a = m C_a$ avec n le nombre de moles, et m la masse du système.
↑ ↑ ↑
totale molaire massique

Remarque 3: **latente** se dit d'une quantité de chaleur échangée sans variation de température.

b) Equilibre d'un corps pur sous deux phases

La quantité de chaleur δQ à fournir pour faire subir à un corps de masse dm un changement d'état de la phase 1 à la phase 2 s'écrit :

$$\delta Q = L_{1 \rightarrow 2} dm$$

où le coefficient $L_{1 \rightarrow 2}$ est appelé la chaleur **latente** de changement d'état (J/kg).

Exemples :

- chaleur latente de vaporisation de l'eau liquide : $L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

- chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau : $L_{\text{vap} \rightarrow \text{liq}} = -2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

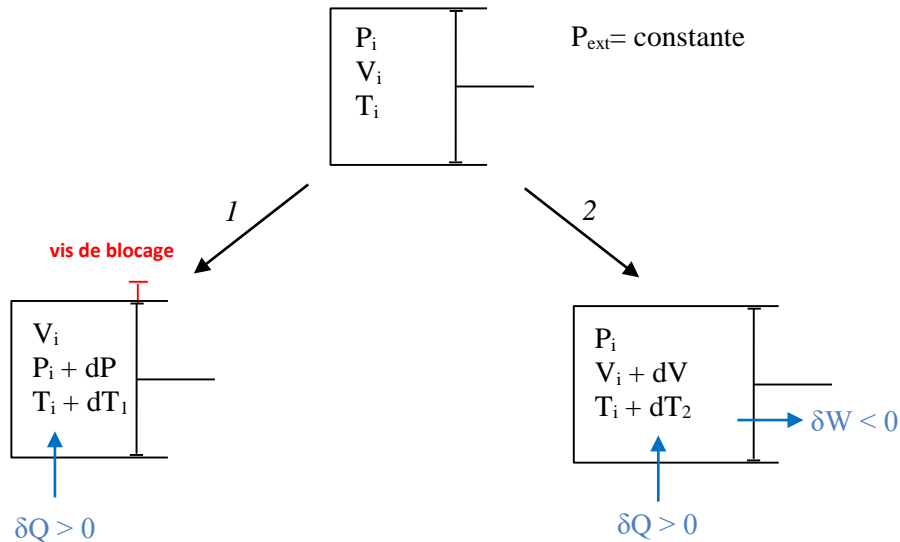
- chaleur latente de fusion de la glace : $L_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ (vous la mesurerez au cours du TP2)

Remarque : $L_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} \ll L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}$: au niveau microscopique, il faut moins d'énergie pour libérer le mouvement des atomes au sein d'un solide que pour arracher un atome aux interactions du liquide.

c) Capacité calorifique à volume ou pression constante : sens physique

Pour comprendre la signification physique de la capacité calorifique, considérons un gaz enfermé dans un piston. Imaginons qu'on lui apporte une même quantité de chaleur δQ de deux manières différentes :

- transformation 1 : chauffage à volume constant (piston bloqué)
- transformation 2 : chauffage à pression extérieure constante (piston libre)



- pour la transformation 1 isochore, on a $dT_1 = \delta Q / c_v$
- pour la transformation 2 isobare, on a $dT_2 = \delta Q / c_p$

La capacité calorifique caractérise l'amplitude de l'élévation de température par rapport à la chaleur apportée. Pour un système de grande capacité calorifique, un apport de chaleur provoquera seulement une faible augmentation de température.

Chemin 1 : $\delta W_1 = 0$ donc $dU_1 = \delta Q$, toute la chaleur apportée contribue à l'élévation de l'énergie interne.

Chemin 2 : $dU_2 = \delta Q + \delta W_2$ l'énergie calorifique apportée contribue à l'élévation de l'énergie interne mais est aussi responsable du travail des forces de pression (dilatation $dW_2 < 0$).

Le « chauffage » à pression constante est moins efficace que le « chauffage » à volume constant.

$$c_p \geq c_v$$

d) Capacité calorifique du gaz parfait

Examinons le cas du GP monoatomique, d'énergie interne $U = \frac{3}{2}nRT$ (cf. II)

Pour le chemin 1 (à $V = \text{cst}$), on obtient $dU_1 = \frac{3}{2}nRdT_1$
 $\delta Q_1 = n c_v dT_1$
 $dU_1 = \delta Q + 0$ (1^{er} principe) $\Rightarrow c_v = \frac{3}{2}R$

Pour le chemin 2 (à $P_{\text{ext}} = \text{cst}$), on a $dU_2 = \frac{3}{2}nRdT_2$

$$\begin{aligned}\delta Q_2 &= n c_p dT_2 \\ dU_2 &= \delta Q_2 + \delta W_2 = \delta Q_2 - P_{\text{ext}} dV \quad (1^{\text{er}} \text{ principe}) \\ \text{Or } V &= nRT/P_{\text{ext}} \Rightarrow dV = nRdT/P_{\text{ext}} \Rightarrow \frac{3}{2} n R dT_2 = n c_p dT_2 - n R dT_2 \Rightarrow c_p = \frac{5}{2} R\end{aligned}$$

Ceci démontre la **Relation de Meyer** pour un gaz parfait : $c_p = c_v + R$

(refaites le calcul avec un GP biatomique $U=5/2nRT$, vous verrez qu'on trouve la même relation)

Pour le gaz parfait, les capacités calorifiques molaires c_v et c_p sont des **constantes**.

Pour un gaz **monoatomique** (ex : He, Ar, ...): $c_v = \frac{3}{2}R$ et $c_p = \frac{5}{2}R$

Pour un gaz **biatomique** (ex : N_2 , O_2 , ...): $c_v = \frac{5}{2}R$ et $c_p = \frac{7}{2}R$

Remarque importante : on exprime souvent l'énergie interne du gaz parfait (voir II-3) à l'aide de la constante c_v , sous la forme $U = n c_v T$,

ce qui s'écrit sous forme différentielle $dU = n c_v dT$,

ou encore pour une variation $\Delta U = n c_v \Delta T$.

Cette formulation a l'avantage d'être valable quelque-soit la nature du gaz parfait (mono-, bi-atomique ou autre).

e) Capacité calorifique des corps incompressibles : cas des solides ou liquides

$V = \text{cst} \Rightarrow \delta W = 0$, ainsi d'après le premier principe, $\delta Q = dU$. Or on a vu au II-3) que l'énergie interne d'un corps incompressible ne dépend que d'une variable, la température T .

Ainsi pour un corps indéformable $\delta Q = m c(T) dT$ (à savoir)

Remarque 1 : pour un corps indéformable, les transformations sont forcément à volume constant, il n'est pas nécessaire de le préciser et on note simplement la capacité calorifique c sans indice v .

Remarque 2 : c est une fonction de la variable T , mais sur une gamme de température suffisamment étroite, on pourra toujours considérer $c(T) \approx \text{constante}$.

$$\Delta U = Q \approx m c \Delta T \quad \text{pour des variations de températures pas trop importantes}$$

f) L'enthalpie H : une fonction d'état adaptée aux transformations à $P_{\text{ext}}=\text{cst}$

Dans une transformation à **volume constant**, la variation d'énergie interne correspond à la chaleur échangée au cours de la transformation $\Delta U = Q_V$

L'utilisation de la fonction d'état enthalpie $H = U + PV$ plutôt que de l'énergie interne U simplifie l'expression des bilans énergétiques dans l'étude des systèmes évoluant à pression extérieure constante. En effet,

Dans une **transformation à pression extérieure constante**, la variation d'enthalpie du système est égale à la chaleur échangée au cours de la transformation

$$\Delta H = Q_P$$

Démonstration :

Dans une transformation d'un état 1 à un état 2 à pression extérieure constante, on a : $P_{\text{ext}} = P_1$ et $P_{\text{ext}} = P_2$ aux équilibres 1 et 2, respectivement.

Le travail s'écrit $W = -P_{\text{ext}} \Delta V = P_1 V_1 - P_2 V_2$

La variation de la fonction d'état $U + PV$ est donc :

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = W + Q + P_2 V_2 - P_1 V_1 = Q$$

En particulier, les **réactions chimiques** sont le plus souvent effectuées à la pression atmosphérique (vous mesurerez l'enthalpie d'une réaction de dissolution au TP2). Elles peuvent être endothermiques ou exothermiques. C'est en thermochimie (CH202) que vous apprendrez à calculer les chaleurs dégagées lors des réactions chimiques.



SAVOIR

- *Transformations particulières : isobare, isotherme, isochore, adiabatique, cyclique*
- *Quasi-statique / réversible*
- *Définition de l'énergie interne*
- *Enoncé du premier principe et ses corollaires*
- *Convention de signe pour les échanges d'énergie à travers la frontière d'un système*
- *Expression du travail élémentaire des forces de pression extérieure*
- *Coefficients calorimétriques*
- *Expressions de U pour gaz parfait et corps incompressibles avec les capacités calorifiques*
- *Expression de c_V et c_P pour le gaz parfait et de C pour un corps incompressible*
- *Enthalpie et son utilité*

SAVOIR-FAIRE

- *Représenter une transformation dans le diagramme de Clapeyron*
- *Calcul du travail des forces de pression au cours d'une transformation simple*
- *Analyser le signe du travail pour une compression, une détente et un cycle*
- *Faire le bilan énergie interne, travail et chaleur pour un corps pur en système fermé subissant une transformation simple*