

# CM – Thermodynamique et Transferts Thermiques

## Chapitre 2 : Energie d'un système – Premier Principe de la Thermodynamique

The diagram shows the equation  $\Delta(E_c + U) = W + Q$  in a yellow box. Four arrows point to the terms:  $E_c$  from the label 'énergie cinétique macroscopique' above,  $U$  from the label 'énergie interne' below,  $W$  from the label 'travail (J)' above, and  $Q$  from the label 'transfert d'énergie' below.

$E_c$  : énergie cinétique macroscopique       $W$  : travail (J)

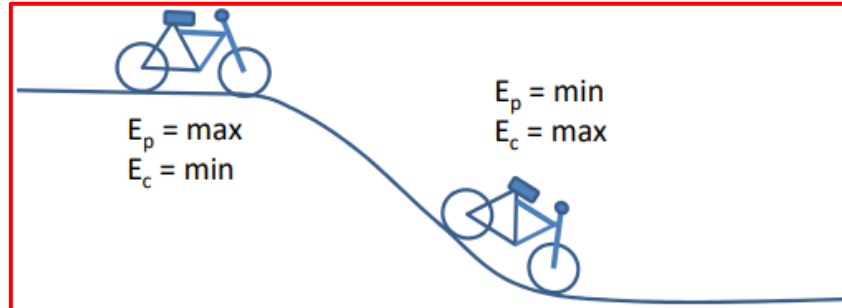
$\Delta(E_c + U) = W + Q$

$U$  : énergie interne       $Q$  : transfert d'énergie

### I- Energie interne :

Il existe différents types d'énergies que l'on peut étudier. La plus connue est l'énergie mécanique  $E_m$  qui est la somme des énergie cinétique  $E_c$  et potentielle  $E_p$  (dépendant de l'interaction entre les objets) d'un système. Une interaction entre deux objets implique qu'elle vaut dans les deux sens : si on a une pomme dans la main et qu'on la lâche, c'est qu'elle est attirée par la Terre et inversement.

L'énergie cinétique peut se transformer en énergie potentielle et inversement. Par exemple, si on prend un vélo qui descend d'une colline, son énergie potentielle  $E_p$  sera maximale et son énergie cinétique  $E_c$  sera minimale au sommet de la colline tandis que son énergie potentielle  $E_p$  sera minimale et son énergie cinétique  $E_c$  sera maximale tout en bas.



*Figure 1 - Schéma de la situation*

En l'absence de forces extérieures, l'énergie mécanique  $E_m$  se conserve au cours de la transformation, dont sa variation est nulle :

$$\Delta E_m = 0$$

La variation d'énergie mécanique  $\Delta E_m$  est égale à la somme des travaux des forces extérieures  $W_{ext}$  exercées sur le système :

$$\Delta E_m = \sum W_{ext}$$

Il est aussi d'autres types d'énergies, comme l'énergie de translation des particules ( $E_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ ), les énergies de vibration ( $E_{vibra} = \frac{1}{2} k_B T$ ) et de rotation ( $E_{rotat} = \frac{2}{2} k_B T = k_B T$ ) moléculaires, l'énergie de liaison, l'énergie électronique (venant des électrons), l'énergie nucléaire (venant du noyau) etc...

On introduit alors une nouvelle énergie, l'énergie interne  $U$  propre à la Thermodynamique, qui caractérise les énergies d'ordre microscopique d'un système. Elle s'oppose aux énergies cinétique  $E_c$  et potentielle  $E_p$ , formant l'énergie mécanique  $E_m$ , caractérisant les énergies d'ordre macroscopique. On peut alors écrire la variation d'énergie totale du système comme la somme des variations des trois autres énergies nommées :

$$\Delta E_{totale} = \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U$$

Pour comprendre l'utilité de l'énergie interne, on prend l'exemple d'un verre d'eau sur une table dans une pièce fermée. Le système est au repos, impliquant une variation d'énergie cinétique nulle ( $\Delta E_c = 0$ ) et il reste à la même altitude, impliquant une variation d'énergie potentielle de pesanteur nulle ( $\Delta E_{pp} = 0$ ).

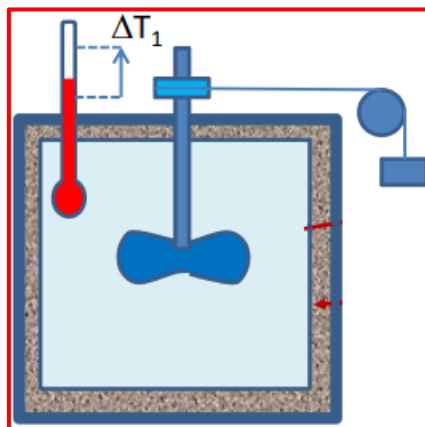
La variation d'énergie mécanique du système est donc nulle ( $\Delta E_m = 0$ ), mais il y a de l'agitation moléculaire dans l'eau, impliquant une variation d'énergie interne non nulle ( $\Delta U \neq 0$ ). La variation d'énergie totale de ce système est donc sa variation d'énergie interne :

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

Il est donc possible d'étudier la variation d'énergie interne du système thermodynamique et d'étudier les échanges énergétiques entre ce système et le milieu extérieur. On peut alors se demander comment sont faits ces échanges.

## II- Expériences :

On considère l'expérience de Joule (1842, du nom de James Prescott Joule (1818 – 1889)) qui utilise comme système de l'eau dans une enceinte adiabatique (sans échange de chaleur avec le milieu extérieur). Une hélice à deux pâles est plongée dans l'eau et peut tourner grâce à un poids attaché à une masse qui peut descendre. La température du système est mesurée grâce à un thermomètre plongée elle aussi dans l'eau.



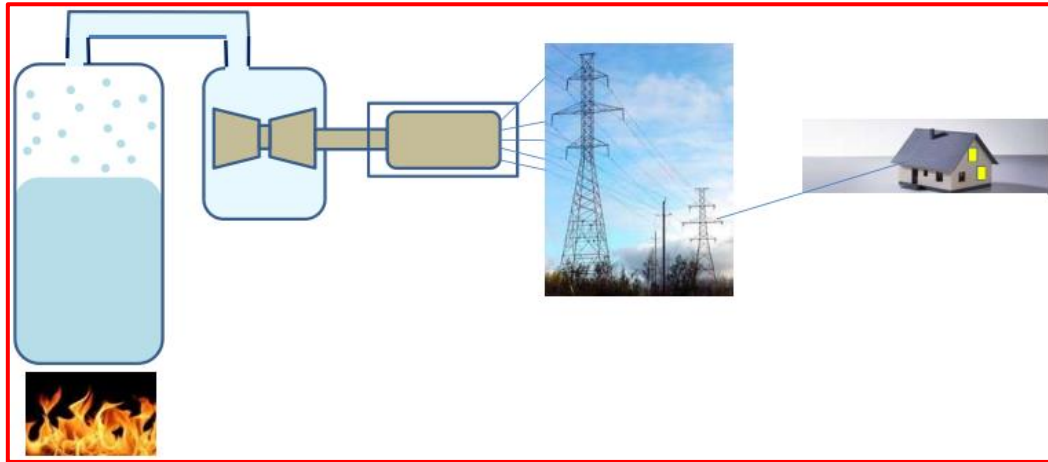
*Figure 2 - Schéma de l'expérience*

En faisant descendre la masse, les pâles dans l'eau tournent et la température mesurée par le thermomètre augmente. De l'énergie d'un déplacement, que l'on appelle « travail », est transmise au système, ce qui permet de chauffer l'eau.

Les pâles sont ensuite enlevées de l'enceinte et on fait chauffer la masse que l'on place ensuite dans le système. On constate une élévation de la température. De l'énergie thermique est transmise au système, ce qui permet de chauffer l'eau. Il y a donc un échange de chaleur du corps chaud vers le corps froid, mais pas l'inverse.

Que l'on ait un échange de travail ou de chaleur, on obtient le même résultat.

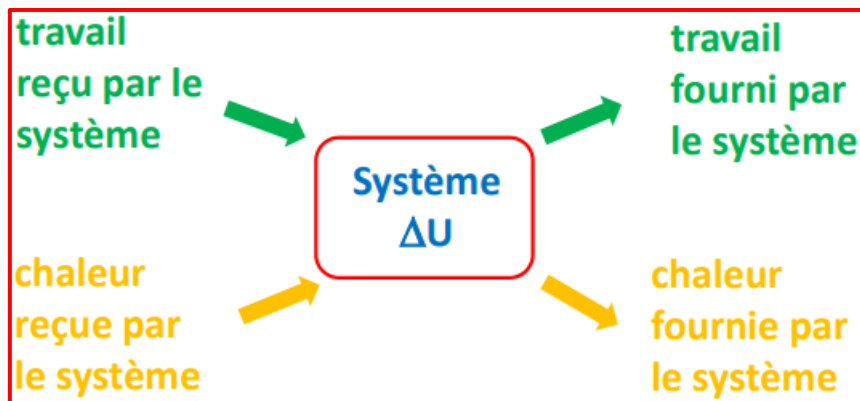
On considère maintenant un système de génération d'électricité qui utilise de l'eau chauffée à ébullition pour que sa vapeur fasse tourner une turbine reliée à un générateur. L'électricité générée sera ensuite envoyée à l'éclairage de maisons par le réseau électrique.



*Figure 3 - Schéma de la situation*

L'eau chauffe, ce qui fait monter sa température  $T$  et sa pression  $P$ , jusqu'à bouillir, la faisant devenir progressivement de la vapeur d'eau. Cette vapeur est amenée à la turbine qui est mise en mouvement, qui elle-même fait fonctionner un générateur, produisant de l'électricité. De l'énergie thermique est donc transmise à une turbine afin de tourner, ce qui la fait transmettre de l'énergie mécanique (travail) au générateur pour produire de l'énergie électrique. Il y a donc bien transfert d'énergie entre le système (eau) et le milieu extérieur (éclairage).

Il y a donc une équivalence entre l'échange de travail  $W$  (s'il y a mouvement), l'échange de chaleur  $Q$  et la variation d'énergie interne  $\Delta U$ . Le travail et la chaleur peuvent être reçus ou fournis au milieu extérieur par le système.



*Figure 4 - Représentation des échanges de travail et de chaleur du système au milieu extérieur*

Ces observations permettent d'écrire mathématiquement le Premier principe de la Thermodynamique :

$$\Delta U = W + Q ; \quad dU = \delta W + \delta Q$$

(avec  $dU$  la variation élémentaire d'énergie interne,  $\delta W$  et  $\delta Q$  les incréments élémentaires de travail et de chaleur).

### III- Travail échangé :

#### 1) Calcul du travail échangé :

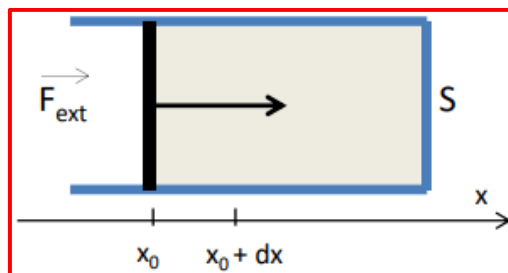
Il existe deux types de travail :

- Le travail mécanique  $W_p$  provenant des forces mécaniques ou de pression, divisées en deux autres types de travail :
  - Le travail des forces de pression environnante  $W_e$ .
  - Le travail des forces exercées par un opérateur  $W_{app}$ .
- Le travail utile  $W_u$  qui peut être électrique, magnétique ou peut provenir de la tension superficielle.

Le travail total échangé par un système au milieu extérieur est donc la somme de tous les autres travaux :

$$W = W_e + W_{app} + W_u$$

Pour qu'il puisse y avoir un échange d'énergie sous forme de travail entre le système et le milieu extérieur, il faut qu'une force extérieure agisse sur le système.



*Figure 5 - Représentation de la force extérieure qui s'applique sur un système quelconque*

La pression extérieure  $P_{ext}$  dans ce cas vaut la pression environnante  $P_e$  additionnée à la pression appliquée  $P_{app} = \frac{F_{app}}{S}$  par la force extérieure  $F_{app}$  sur la surface  $S$  lors d'un déplacement de cette dernière d'une distance infinitésimale  $dx$ . On en déduit que l'incrément élémentaire  $\delta W$  vaut :

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

En Thermodynamique, on ne tient compte que des forces extérieures au système.

## 2) Détermination du signe du travail échangé :

On considère une surface qui se déplace initialement à une vitesse  $\vec{v}_i$  et qui atteint la vitesse finale  $\vec{v}_f$ . Si la force extérieure exercée sur la surface est dans le même sens que la vitesse, alors la vitesse finale sera plus grande que la vitesse initiale ( $\vec{v}_f > \vec{v}_i$ ) et le travail est compté positif ( $W > 0$ ) car le système gagne de l'énergie (en reçoit du milieu extérieur). Si la force extérieure exercée sur la surface est dans le sens opposé à la vitesse, alors la vitesse finale sera plus petite que la vitesse initiale ( $\vec{v}_f < \vec{v}_i$ ) et le travail est compté négatif ( $W < 0$ ) car le système perd de l'énergie (en fournit au milieu extérieur).

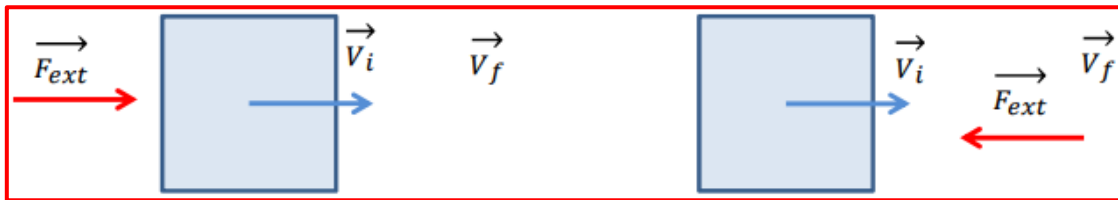


Figure 6 - Représentation du travail reçu (à gauche) et fourni (à droite) par le milieu extérieur en fonction du déplacement du système

## 3) Interprétation du travail dans le diagramme de Clapeyron :

On considère une transformation finie réversible dans le cas d'un fluide soumis à des forces de pression et représentée graphiquement dans un diagramme de Clapeyron ( $P = f(V)$ ), c'est-à-dire allant d'un état initial à un état final et pouvant se prendre dans les deux sens. On considérera deux chemins différents entre les deux états : un courbé et un autre composé d'une transformation isochore (droite verticale) et d'une transformation isobare (droite horizontale).

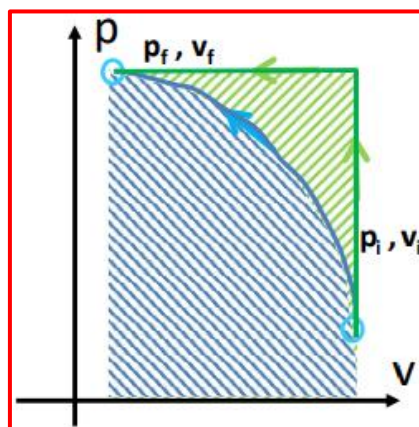


Figure 7 - Diagramme de Clapeyron de la situation

Ici, le travail échangé par le système est égal à l'aire sous la courbe représentant la transformation (zone hachurée bleue pour le chemin bleu et zone hachurée verte pour le chemin vert).

Mathématiquement, on l'obtient par intégration de la formule de l'incrément élémentaire de travail :

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

On remarque que ces deux aires sont inégales, donc le travail échangé dépend du chemin parcouru pour aller de l'état initial à l'état final. Le travail n'est donc pas une fonction d'état.

On considère ensuite le cas d'une résistance chauffante, de tension à ses bornes  $U$  et traversée par un courant  $I$ , générant un travail électrique. La puissance électrique dissipée par la résistance vaut  $P = UI$ , or le travail  $W$  correspond en dimensions à une puissance multipliée par un temps, donc on peut en déduire l'incrément élémentaire de travail  $\delta W$  et le travail échangé directement par intégration selon le temps :

$$\delta W = UI dt \Rightarrow W = \int \delta W = \int_{t_i}^{t_f} UI dt$$

On considère maintenant une transformation cyclique (où l'état initial et final sont confondus sur le diagramme de Clapeyron) dans le cas d'un fluide soumis à des forces de pression. Pour obtenir ce cycle, on prend une première transformation de l'état initial  $i$  à un état intermédiaire 1, puis une seconde transformation sur un autre chemin mais dans le sens contraire. Le travail échangé par le système correspond alors à l'aire hachurée dans le cycle (qui est l'aire du cycle descendant jusqu'à l'axe des abscisses dont on soustrait l'aire en dessous du cycle) et son signe dépend du sens de parcours de la transformation.

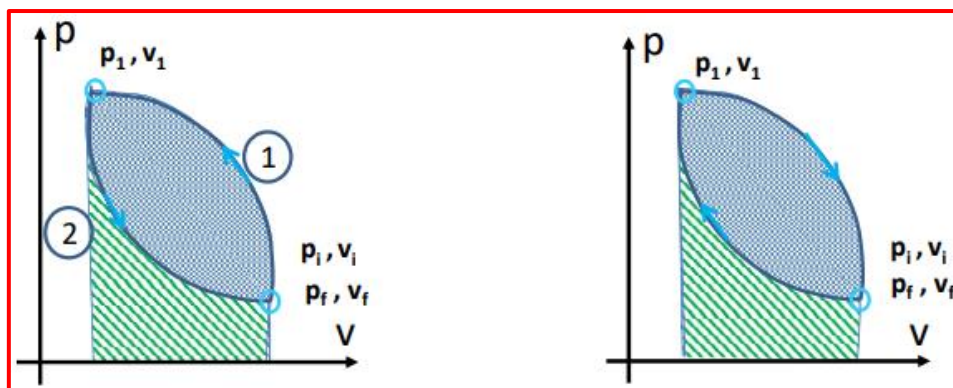


Figure 8 - Diagrammes de Clapeyron de la situation pour deux sens possibles du cycle étudié

Dans le cas du cycle de gauche :

- Pour l'aire hachurée bleue (aire totale jusqu'à l'axe des abscisses), puisque le volume intermédiaire  $V_1$  est inférieur au volume initial  $V_i$ , l'élément de volume  $dV$  est négatif donc le travail correspondant  $W_1$  est positif.

- Pour l'aire hachurée verte (aire sous le cycle), puisque le volume intermédiaire  $V_1$  est inférieur au volume final  $V_f$ , l'élément de volume  $dV$  est positif donc le travail correspondant  $W_2$  est négatif.

On a donc l'aire  $W_1$  qui est plus grande que l'aire  $W_2$ , donc l'aire du cycle  $W$  est positive (car  $W = W_1 - W_2$ ). Le système reçoit du travail : on dit qu'il est « récepteur ».

Dans le cas du cycle de droite :

- Pour l'aire hachurée verte puisque le volume intermédiaire  $V_1$  est inférieur au volume initial  $V_i$ , l'élément de volume  $dV$  est négatif donc le travail correspondant  $W_1$  est positif.
- Pour l'aire hachurée bleue, puisque le volume intermédiaire  $V_1$  est inférieur au volume final  $V_f$ , l'élément de volume  $dV$  est positif donc le travail correspondant  $W_2$  est négatif.

On a donc l'aire  $W_1$  qui est plus petite que l'aire  $W_2$ , donc l'aire du cycle  $W$  est négative. Le système fournit du travail : on dit qu'il est « moteur ».

## IV- Chaleur échangée :

On considère deux systèmes de températures  $T_1$  et  $T_2$  différentes et de volumes différents  $V_1$  et  $V_2$  (avec  $T_1 < T_2$  et  $V_1 < V_2$ ). On considère le système 1 comme celui étudié et le système 2 comme le milieu extérieur. On les met en contact, amenant le système complet à une température  $T_f$  et un volume  $V_f$  (avec  $T_1 < T_f < T_2$  et  $V_1 < V_f < V_2$ ). Le système étudié reçoit donc de la chaleur ( $Q > 0$ ) puisque la température du système a augmenté.

Si la température extérieure au système  $T_{ext}$  est supérieure à celle du système  $T_{syst}$ , alors le système reçoit de la chaleur ( $Q > 0$ ). Si la température extérieure au système  $T_{ext}$  est inférieure à celle du système  $T_{syst}$ , alors le système fournit de la chaleur ( $Q > 0$ ). Si la température extérieure au système  $T_{ext}$  est égale à celle du système  $T_{syst}$ , alors le système n'échange pas de chaleur ( $Q = 0$ ).

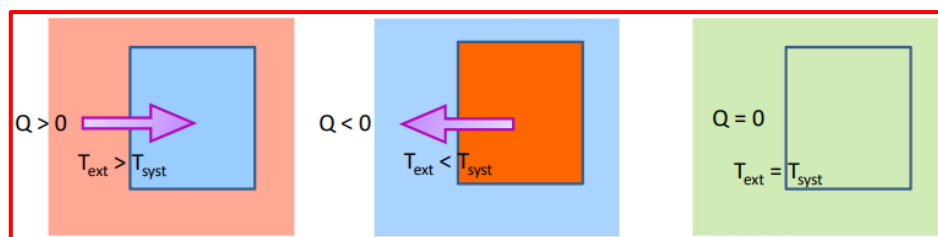


Figure 9 - Représentation des échanges de chaleur quand le système en reçoit (à gauche), en fournit (au centre) et n'en échange pas (à droite)



L'échange de chaleur se fait de façon spontanée du système le plus chaud au système le plus froid et jamais dans l'autre sens. C'est donc équivalent à un gradient de température (dans le cas d'une paroi diatherme, donc qui permet les échanges de chaleur entre deux systèmes à températures différentes).

Comme exemple d'échange de chaleur, on considère une enceinte aux parois indéformables, donc subissant une transformation isochore ( $dV = 0$ ), rempli d'un fluide que l'on fait chauffer depuis l'extérieur (donc impliquant une variation de température  $\Delta T_1$ ). Le travail exercé dans ce cas est nul puisqu'il n'y a pas de variation de volume ( $W_1 = 0$ ) et le système reçoit de la chaleur ( $Q_1 > 0$ ), donc la variation d'énergie interne dans ce cas vaut :

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 = Q_1$$

On considère maintenant le même système mais dans une enceinte aux parois déformables. Le système reçoit exactement la même quantité de chaleur ( $Q_1 = Q_2 > 0$ ), or la variation de température  $\Delta T_2$  dans ce cas est inférieure à la variation de température  $\Delta T_1$  du cas précédent. En effet, les parois étant déformables, la chaleur apportée par le milieu extérieur provoque une déformation infinitésimale  $dV$  positive, donc un travail  $W_2$  négatif. La variation d'énergie interne du système  $\Delta U_1$  dans ce cas est inférieure à celle du cas précédent  $\Delta U_2$ . Une partie de la chaleur reçue a permis d'augmenter l'énergie interne du système mais aussi de fournir du travail en faisant se déplacer la paroi supérieure.

On apporte donc la même quantité d'énergie sous forme de chaleur mais la variation d'énergie interne est différente dans les deux cas : la chaleur n'est donc pas une fonction d'état.

## **V- Premier Principe de la Thermodynamique :**

Le Premier Principe de la Thermodynamique, défini précédemment, est défini par l'énoncé suivant : « *Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail).* ».

$$\Delta U = W + Q ; \quad dU = \delta W + \delta Q$$

Pour  $n$  moles de gaz parfait monoatomiques, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  vaut aussi :

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

L'énergie interne  $U$ , contrairement au travail  $W$  et à la chaleur  $Q$ , est une fonction d'état.

Toutes ces énergies et transferts d'énergie définis précédemment permettent de décrire le principe de conservation de l'énergie :

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_c + \sum \Delta E_p + \Delta U = W(\overrightarrow{F_{NC}}) + Q + \sum \mu_i \Delta n_i$$

(avec  $W(\overrightarrow{F_{NC}})$  le travail des forces non conservatives et  $\sum \mu_i \Delta n_i$  le changement du nombre de chaque type de particule, correspondant à une transformation chimique). En fonction du domaine de la Physique étudié, cette équation prend une forme différente :

- En Thermo-Physique, le système garde toujours la même composition ( $\Delta n_i = 0$ ) et il est macroscopiquement statique ( $\Delta E_c = 0$  et  $\Delta E_p = 0$ ), donc :

$$\Delta U = W(\overrightarrow{F_{NC}}) + Q$$

On retrouve le Premier Principe de la Thermodynamique.

- En Mécanique, le système garde la même composition et n'a aucun transfert thermique ( $Q = 0$ ). De plus, on ne s'intéresse pas aux variations d'énergie interne ( $\Delta U = 0$ ) et la variation d'énergie potentielle provient du travail d'une force conservative ( $\sum \Delta E_p = -W(\overrightarrow{F_c})$ ), donc :

$$\begin{aligned} \Delta E_c - W(\overrightarrow{F_c}) &= W(\overrightarrow{F_{NC}}) \Leftrightarrow \Delta E_c = W(\overrightarrow{F_c}) + W(\overrightarrow{F_{NC}}) \\ &\Leftrightarrow \Delta E_c = W(\overrightarrow{F_{ext}}) \end{aligned}$$

(avec  $W(\overrightarrow{F_{ext}})$  le travail des forces extérieures au système). On obtient le théorème de l'énergie cinétique.

- En Thermochimie, la composition du système peut changer, il peut y avoir des transferts d'énergie avec l'extérieur et le système est macroscopiquement statique, donc :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W(\overrightarrow{F_{NC}}) + Q + \sum \mu_i \Delta n_i \Leftrightarrow \Delta U - W(\overrightarrow{F_{NC}}) - Q = \sum \mu_i \Delta n_i \\ &\Leftrightarrow \Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i \end{aligned}$$

On obtient le Premier Principe de la Thermodynamique en présence d'une transformation chimique.

## **VI- Propriétés thermiques de la matière :**

### **1) Changement de température, capacité calorifique et chaleur spécifique pour les liquides et les solides :**

On définit la capacité calorifique  $C$  (en Joule par Kelvin ( $J \cdot K^{-1}$ )) comme l'énergie qu'il faut apporter à un système pour élever sa température d'un degré :

$$C = \frac{\delta Q}{dt}$$

Dans le tableau suivant sont notées quelques exemples de chaleurs spécifiques massiques et molaires (capacités calorifiques rapportées à la masse ou la quantité de matière) de quelques matériaux solides et liquides :

<b>Matériaux</b>	<b>Chaleur spécifique massique <math>C^m</math> (<math>J \cdot kg \cdot K^{-1}</math>)</b>	<b>Chaleur spécifique molaire <math>C^M</math> (<math>J \cdot mol \cdot K^{-1}</math>)</b>
Aluminium	900	24.3
Cuivre	385	24.4
Fer	449	25.1
Or	129	25.4
Plomb	128	26.5
Glace d'eau	2090	37.6
Ethanol liquide	2400	110.4
Mercure liquide	140	28.1
Eau liquide	4190	75.4

On remarque qu'il faut plus d'énergie pour chauffer de l'eau liquide que l'or. La variation d'énergie  $\Delta U$  se calcule à partir des chaleurs spécifiques massiques et molaires :

$$\Delta U = mC^m\Delta T = nC^M\Delta T = W + Q$$

### **2) Changement de phase, chaleur de transformation :**

On considère un verre rempli d'eau et de glaçons que l'on fait chauffer progressivement en mesurant la température grâce à un thermomètre.



Figure 10 - Schéma de la situation

La transformation se fait à pression constante et on observe l'évolution de la température en fonction du temps (ou de l'énergie fournie au système). Au début, le mélange part de sa température initiale et chauffe progressivement jusqu'à atteindre la température de fusion des glaçons  $T_{\text{fusion}}$ . Les glaçons vont ensuite fondre totalement sans que la température ne varie. Dès qu'il n'y a plus de glaçons, le mélange chauffe de nouveau jusqu'à atteindre la température de vaporisation de l'eau  $T_{\text{vaporisation}}$ . L'eau liquide va ensuite se vaporiser sans que la température ne varie. Dès que l'eau liquide s'est totalement vaporisée, seule la vapeur d'eau présente chauffe encore.

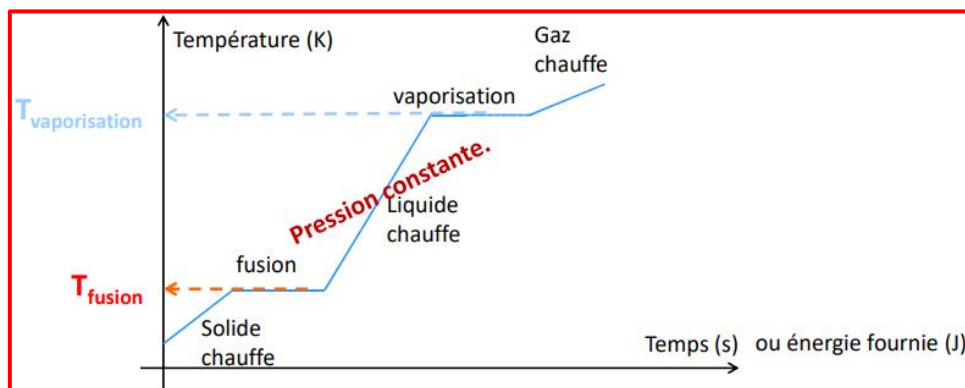


Figure 11 - Evolution de la température en fonction du temps (ou de l'énergie fournie) pour le chauffage d'un mélange eau - glaçons

On remarque que les changements d'état du système se font tous à pression et à température constante. La variation d'énergie interne  $\Delta U$  vaut pour ces transformations :

$$\Delta U = mL$$

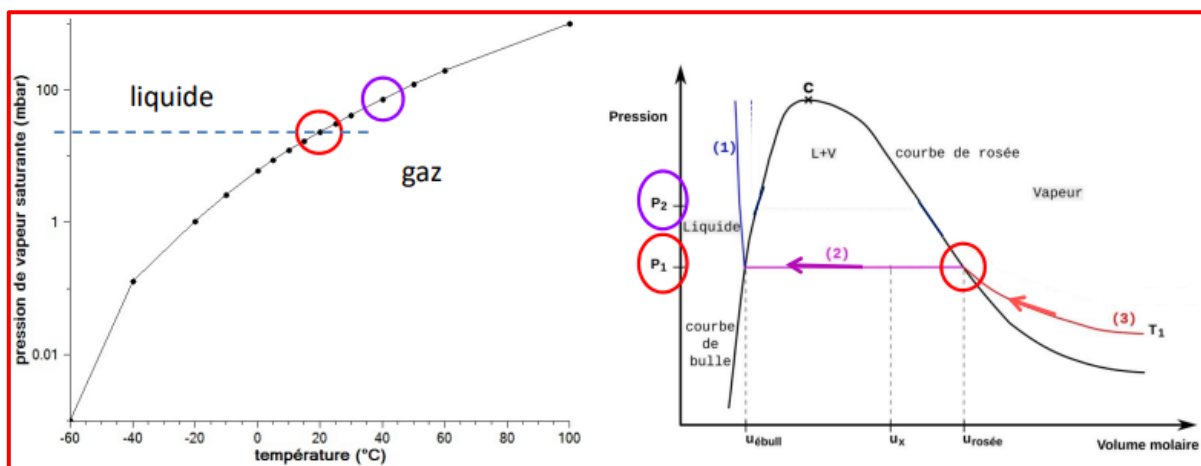
(avec  $L$  la chaleur latente massique de changement de phase, une constante qui est différente selon le changement de phase effectué). La variation d'énergie interne durant les portions où la température augmente vaut simplement  $\Delta U = mC^m\Delta T$ , qui dépend de la variation de température  $\Delta T$ .

Si on fait varier la pression  $P$  ambiante, plus elle diminue et plus la température de vaporisation  $T_{\text{vaporisation}}$  diminue.

### 3) Pression de vapeur saturante :

La pression de vapeur saturante  $P_{vs}$  est la pression à laquelle le liquide se vaporise ou le gaz se condense. Au même moment, quelques gouttes de liquide s'évaporent pendant que quelques molécules de gaz se condensent. On dit que le liquide est en équilibre avec sa vapeur.

La pression de vapeur saturante est une fonction de la température, donc on peut voir son évolution de façon graphique.



*Figure 12 - Evolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température (à gauche) et évolution de la pression de vapeur saturante en fonction du volume molaire (à droite)*

La pression de vapeur saturante  $P_{vs}$  augmente si la température  $T$  augmente. Pour chaque valeur de  $P_{vs}$ , toutes les pressions qui en sont supérieures correspondent aux pressions du système liquide (car un liquide a plus de pression qu'un gaz) et celles inférieures correspondent aux pressions du système gazeux. De plus, si on regarde le graphique de droite, on observe bien qu'à la pression de vapeur saturante entourée en rouge, passe d'un milieu uniquement vapeur ou liquide à un milieu composé des deux états simultanément. Plus  $T$  augmente, plus il y a de liquide qui se transforme en gaz ; plus  $T$  diminue, plus il y a de gaz qui se transforme en liquide.

### 4) Pression de vapeur :

On peut se demander pourquoi on observe de la buée sur les vitres des salles de bains en hiver et pas en été.



*Figure 13 - Buée sur une vitre*

On définit la pression de vapeur  $P_v$  comme la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air à partir de laquelle cette vapeur se liquéfie. S'il y en a trop dans un autre gaz, l'eau se liquéfie, formant du brouillard. Cette pression de vapeur dépend de la température  $T$ .

En hiver, la température de la vitre est inférieure à la température de la salle de bains, donc la pression de vapeur suit la même évolution et elle est donc atteinte plus rapidement pour une faible concentration d'eau. En été, la température de la vitre est supérieure à la température de la salle de bains, donc la pression de vapeur suit la même évolution et la condensation se réalise d'abord dans la pièce avant de se produire sur les vitres.

Une expérience qui utilise la pression de vapeur  $P_v$  est le bouillant de Franklin (du nom de Benjamin Franklin (1706 – 1790)) qui permet de faire bouillir de l'eau en refroidissant le récipient qui le contient. On fait chauffer de l'eau dans un ballon jusqu'à la faire bouillir, puis on attend que l'ébullition s'arrête avant de fermer le récipient et le retourner. On verse de l'eau sur les parois du ballon, ce qui diminue la température sur celles-ci. Elle est alors plus petite que la température à l'intérieur du ballon, ce qui fait que l'eau touchant les parois devient liquide, donc la pression dans le ballon diminue, donc la température de vaporisation diminue, permettant à l'eau de bouillir à nouveau.

### 5) Chaleur spécifique des gaz :

Pour un gaz parfait, on peut écrire la relation de Mayer (du nom de Julius Robert von Mayer (1814 – 1878)) :

$$C_P^M - C_V^M = R$$

(avec  $C_P^M$  et  $C_V^M$  les capacités calorifiques molaires respectivement à pression et volume constants et  $R$  la constante des gaz parfaits).

On peut aussi définir de cette relation le coefficient  $\gamma$  qui le rapport entre les deux capacités :

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

Pour un gaz parfait monoatomique, les capacités calorifiques valent respectivement  $C_P^M = \frac{5}{2}R$  et  $C_V^M = \frac{3}{2}R$ , donc  $\gamma = \frac{5}{3}$ . Pour un gaz parfait diatomique, les capacités calorifiques valent respectivement  $C_P^M = \frac{7}{2}R$  et  $C_V^M = \frac{5}{2}R$ , donc  $\gamma = \frac{7}{5}$ .

Dans le tableau suivant sont notées des valeurs de capacités calorifiques molaires à volume constant  $C_V^M$  pour différents gaz (monoatomiques, diatomiques et polyatomiques) et à différentes températures :

Gaz	Température (K)				
	173	273	373	673	873
He, Ne, Ar	12.47	12.47	12.47	12.47	12.47
H <sub>2</sub>	17.49	20.59	20.80	20.88	20.93
N <sub>2</sub>	20.72	20.72	20.76	22.18	22.68
O <sub>2</sub>	20.84	20.93	21.55	24.48	25.91
Cl <sub>2</sub>		24.48	24.61	26.11	26.78
H <sub>2</sub> O			26.66	28.54	31.81
CO <sub>2</sub>		28.25	32.95	41.26	45.62

Dans le cas d'un gaz monoatomique,  $C_V^M = 12.48$  donc les valeurs obtenues concordent avec la théorie quelque soit la température prise. Dans le cas d'un gaz diatomique,  $C_V^M = 20.8$  et les valeurs expérimentales commencent à s'en éloigner tout en augmentant en fonction de la température. Dans le cas d'un gaz polyatomique,  $C_V^M$  n'a pas de relation simple et dépendent encore plus de la température.

## 6) Détente de Joule – Première loi de Joule :

En 1806, Gay-Lussac fit une expérience consistant en une détente adiabatique irréversible. Il plaça un gaz parfait dans un ballon qui communique avec un second ballon vide via un tuyau et un robinet, le système complet étant adiabatique ( $Q = 0$ ) et les récipients indéformables ( $W = 0$ ). En ouvrant le robinet, le gaz s'égalise naturellement entre les deux ballons (expliquant le côté irréversible de la transformation).

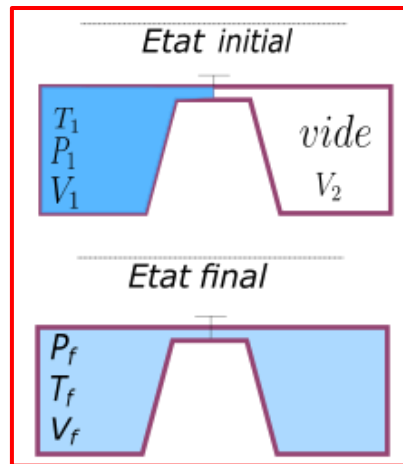


Figure 14 - Schéma de l'expérience de Gay-Lussac

Aucun travail et aucune chaleur n'est échangé durant la transformation, donc la variation d'énergie interne  $\Delta U$  est nulle, c'est-à-dire que l'énergie interne  $U$  du système est constante.

En 1843, Joule améliore l'expérience de Gay-Lussac en mettant le système entier dans l'eau et en l'entourant d'une paroi adiabatique.

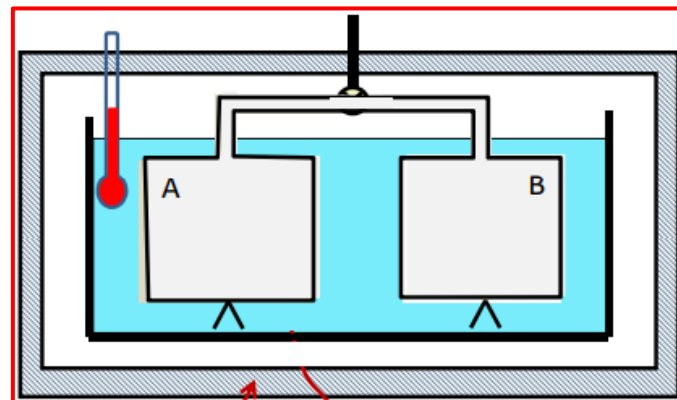


Figure 15 - Schéma de l'expérience de Joule

En réalisant l'expérience et en mesurant la température de l'eau, elle ne varie pas donc il n'y a bien aucun échange de chaleur. Puisque la variation d'énergie interne et la variation de température sont toutes les deux nulles, l'énergie interne et la température sont constantes, montrant un lien entre les deux grandeurs. Pour un gaz parfait, l'énergie interne  $U$  ne dépend que de la température ( $U = U(T)$ ), c'est la première Loi de Joule. En 1865, Gustave-Adolphe Hirn (1815 – 1890) mettra en évidence une variation de la température en considérant le gaz comme réel et non parfait.



## VII- Transformations pour un gaz parfait :

### 1) Calculs du travail et de la chaleur via le diagramme de Clapeyron :

Selon la transformation particulière étudiée pour un gaz parfait, il est possible de calculer le travail  $W$ , la chaleur  $Q$  et la variation d'énergie interne  $\Delta U$  correspondant en utilisant le diagramme de Clapeyron :

- Pour une transformation isotherme ( $T = \text{cste}$ ), la variation de température  $\Delta T$  est nulle donc, selon la première Loi de Joule, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  est aussi nulle. On en déduit facilement :

$$\Delta U = W + Q = 0 \Leftrightarrow Q = -W$$

La chaleur vaut donc l'opposé du travail, calculable par intégration :

$$\begin{aligned} Q &= - \int_{V_i}^{V_f} \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} -P dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= nRT (\ln V_f - \ln V_i) = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{\frac{nRT}{P_f}}{\frac{nRT}{P_i}} = nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \\ \Leftrightarrow Q &= -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \end{aligned}$$

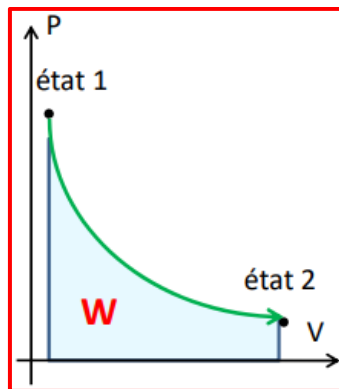


Figure 16 - Diagramme de Clapeyron d'une transformation isotherme

- Pour une transformation isochore ( $V = \text{cste}$ ), la variation de volume  $\Delta V$  est nulle donc il n'y a pas de travail  $W$  échangé. La variation d'énergie interne  $\Delta U$  ne vaut que la chaleur  $Q$  échangée :

$$\Delta U = Q$$

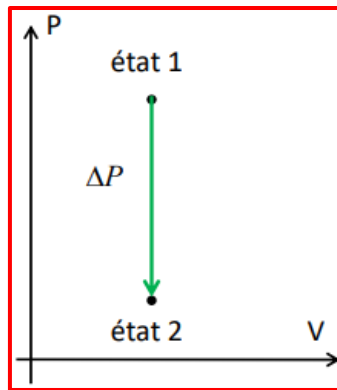


Figure 17 - Diagramme de Clapeyron d'une transformation isochore

- Pour une transformation isobare ( $P = \text{cste}$ ), la variation de pression  $\Delta P$  est nulle. Cela implique que le travail  $W$  vaut dans ce cas :

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

La variation de température  $\Delta T$  n'est pas nulle donc la variation d'énergie interne  $\Delta U$  n'est pas nulle non plus et la chaleur  $Q$  échangée vaut :

$$\Delta U = W + Q \Leftrightarrow Q = \Delta U - W$$

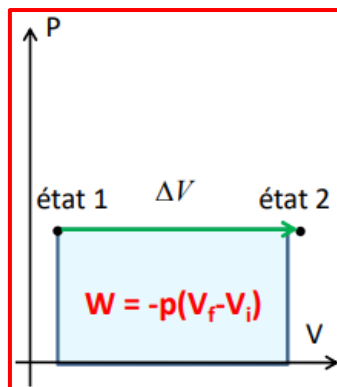


Figure 18 - Diagramme de Clapeyron d'une transformation isobare

- Pour une transformation adiabatique ( $Q = 0$ ), le travail échangé  $W$  est égal à la variation d'énergie interne  $\Delta U$  :

$$\Delta U = W$$

Cependant, cela n'implique pas que la variation de température  $\Delta T$  est nulle, car il peut y avoir une variation sans échange de chaleur. Le travail se calcule aussi par intégration de la même manière que pour la transformation isotherme.

## 2) Bilan des échanges d'énergies :

On considère un état  $i$  sur un diagramme de Clapeyron défini par une pression  $P_i$ , un volume  $V_i$  et une température  $T_i$ . On réalise, à partir de cet état, deux transformations : une isobare menant à un état  $f$  défini par une pression  $P_f$ , un volume  $V_f$  et une température  $T_f$ , et une isochore menant à un état  $f'$  défini par une pression  $P_{f'}$ , un volume  $V_{f'}$  et une température  $T_{f'}$ . Les deux états font partie de la même courbe isotherme, donc  $T_f = T_{f'}$ , et la température  $T_i$  de l'état  $i$  correspond à celle d'une courbe isotherme de température inférieure à  $T_f$  et  $T_{f'}$ .

Durant la transformation isobare, le volume  $V$  et la température  $T$  augmentent car le système reçoit de la chaleur  $Q$ , donc elle sert à élever la température  $T$  et à fournir du travail  $W$ .

Durant la transformation isochore, la pression  $P$  et la température  $T$  augmentent car le système reçoit de la chaleur  $Q$ , donc elle sert à élever la température  $T$  de  $T_i$  à  $T_{f'}$ .

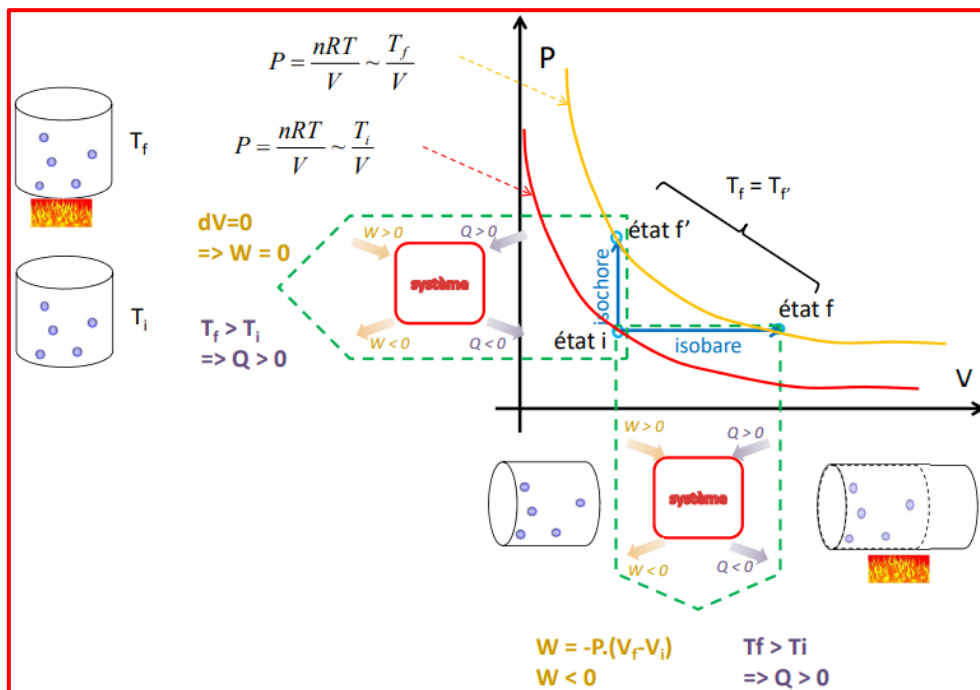


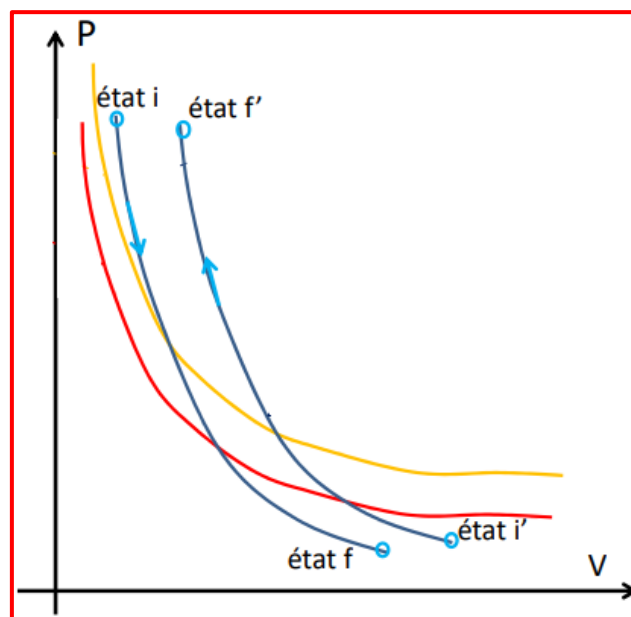
Figure 19 - Schémas et diagramme de Clapeyron des transformations isochore et isobare réalisées

## 3) Transformation adiabatique :

Dans un diagramme de Clapeyron, une transformation adiabatique est similaire à une transformation isotherme, excepté qu'elle suit une courbure en  $\frac{1}{V^\gamma}$  (avec  $\gamma = \frac{C_P^M}{C_V^M}$ , la loi de Reech (du nom de Frédéric Reech (1805 – 1884))) au lieu d'une courbure en  $\frac{1}{V}$ .

En fonction de la position de l'état initial et de l'état final, la transformation est différente :

- Si le volume de l'état final  $V_f$  est plus grand que le volume de l'état initial  $V_i$ , on a une détente adiabatique, donc la variation élémentaire de volume  $dV$  est positif et le travail  $W$  est négatif. Or, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  vaut la valeur du travail, donc il est négatif et l'énergie interne finale  $U_f$  est inférieure à l'énergie interne initiale  $U_i$ , de même pour la température.
- Si le volume de l'état final  $V_{f'}$  est plus petit que le volume de l'état initial  $V_{i'}$ , on a une compression adiabatique, donc la variation élémentaire de volume  $dV$  est négative et le travail  $W$  est positif. Or, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  vaut la valeur du travail, donc il est positif et l'énergie interne finale  $U_f$  est supérieure à l'énergie interne initiale  $U_i$ , de même pour la température.



*Figure 20 - Représentation graphique de transformation isothermes (en jaune et rouge) et adiabatiques pour une détente (à gauche) et une compression (à droite)*

On peut aussi écrire la loi de Laplace (du nom de Pierre-Simon de Laplace (1749 – 1827)) :

$$PV^\gamma = cste$$

## VIII- Transformations à pression constante – L'enthalpie :

On considère l'expérience de la détente de Joule – Thomson où prend un gaz parfait situé dans une enceinte adiabatique avec un filtre poreux permettant aux molécules de celui-ci de la traverser. Tout le système est compris dans un volume  $V$  correspondant à un rectangle  $ABCD$  et on mesure les températures  $T_1$  et  $T_2$  de chaque côté du filtre. La pression totale  $P$  du système est constante même si les pressions  $P_1$  et  $P_2$  de chaque côté du système sont différentes ( $P_1 > P_2$ ). Après un certain temps  $\delta t$ , le gaz se déplace et prend le volume  $A'B'C'D'$  tout en restant à pression constante.

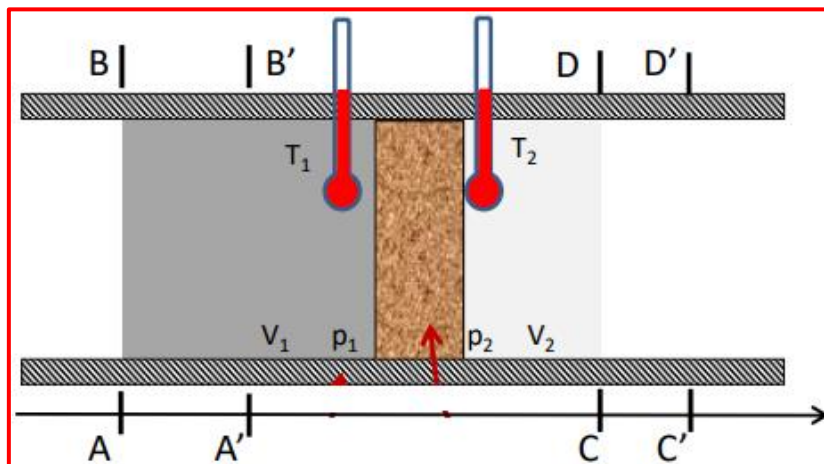


Figure 21 - Schéma de la situation

Durant la détente, il n'y a aucune variation de température entre les deux côtés du filtre et puisque la transformation est adiabatique, il n'y a pas d'échange de chaleur  $Q$ . Cependant, la pression  $P$  reste constante même si le volume  $V$  du système varie. On peut alors définir une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie  $H$ , qui s'écrit :

$$H = U + PV$$

Dans cette expérience, sa variation  $\Delta H$  est nulle comme la variation de température  $\Delta T$ , donc on en déduit que l'enthalpie  $H$  ne dépend que de la température  $T$  pour un gaz parfait ( $H = H(T)$ ) : c'est la Seconde loi de Joule.

## IX- Lois de Joule :

On définit ici les deux lois de Joule exprimées précédemment et les relations que l'on peut écrire à partir d'elles :

- L'énoncé de la Première loi de Joule est : « *Un gaz obéit à la Première loi de Joule si son énergie interne  $U$  ne dépend que de la température  $T$ .* ». C'est-à-dire qu'il ne subit pas de variation de température  $\Delta T$  lorsqu'on lui fait subir une détente de Joule – Gay-Lussac, ce qui est vrai pour les gaz parfaits. On peut alors écrire pour la variation élémentaire d'énergie interne  $dU$  :

$$dU = C_V dT$$

Dans le cas d'un gaz réel, l'énergie interne dépend aussi du volume  $V$  et on peut compléter l'expression précédente :

$$dU = C_V dT + (l - P)dV$$

(avec  $l$  la chaleur latente de dilatation). Cela peut se voir grâce à l'expérience de Hirn qui est une évolution de la détente de Joule.

- L'énoncé de la Seconde loi de Joule est : « *Un gaz obéit à la Première loi de Joule si son enthalpie  $H$  ne dépend que de la température  $T$ .* ». C'est-à-dire qu'il ne subit pas de variation de température  $\Delta T$  lorsqu'on lui fait subir une détente de Joule – Thomson, ce qui est vrai pour les gaz parfaits. On peut alors écrire pour la variation élémentaire d'enthalpie  $dH$  :

$$dH = C_P dT$$

Dans le cas d'un gaz réel, l'enthalpie dépend aussi de la pression  $P$  et on peut compléter l'expression précédente :

$$dH = C_P dT + (h + V)dP$$

(avec  $h$  la chaleur latente de compression). Cela permet d'utiliser une détente afin liquéfier un gaz.

Les deux lois de Joule permettent de caractériser un gaz parfait. Tous les gaz parfaits suivent ces deux lois et inversement. Un gaz qui obéit à ces deux lois est un gaz parfait. Dans le cas contraire, il est considéré comme un gaz réel.

Pour un gaz parfait, l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$  ne dépendent que de la température  $T$ , donc si les deux fonctions d'état restent constantes, la température l'est aussi, donc :

$$dU = C_V \times 0 + (l - P)dV = 0 \Leftrightarrow l dV = P dV \Leftrightarrow l = P$$

$$dH = C_P \times 0 + (h + V)dP = 0 \Leftrightarrow h dP = -V dP$$

$$\Leftrightarrow h = -V$$