

## Chap. 2 : TRAVAIL ET CHALEUR

### I. Rappels mécaniques

**Energie mécanique :**  $E_m = E_c + E_p \Rightarrow \Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p$  ou  $dE_m = dE_c + dE_p$

Energie = force en action c.a.d. capacité à produire un mouvement.

$E_c$  = énergie cinétique (force vive). Un corps qui possède une énergie cinétique peut continuer de lui-même son mouvement (au moins sur une certaine distance).

$E_p$  = énergie potentielle (force morte) = énergie qui peut potentiellement créer de l'énergie cinétique. Un corps qui a une capacité à produire du mouvement possède une énergie potentielle. Ex : la bille en chute libre. Une bille à une altitude (z) tombe spontanément et acquiert ainsi de l'énergie cinétique.

#### **Théorème de l'énergie cinétique :**

La variation d'énergie cinétique d'un système est égale à la somme des travaux des actions mécaniques intérieures et extérieures appliquées au système.

$$\Delta E_c = W_{int} + W_{ext} = (W_{int} + W_{ext})^{conserv} + (W_{int} + W_{ext})^{non\ conserv}$$
$$dE_c = \delta W^{conserv} + \delta W^{non\ conserv} \quad 1$$

#### **Travail d'une force en déplacement :**

- travail élémentaire :  $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{\delta l}$
- travail produit par une force se déplaçant d'un point A à un point B:  $W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot \vec{\delta l}$

#### **Forces conservatives et non conservatives**

- Une force est conservative si le travail produit par cette force est indépendant du chemin suivi. Dans ce cas, il existe une fonction potentielle,  $E_p$ , telle que :  $\vec{F}_{conserv} = -\vec{\nabla} E_p$  et l'énergie mécanique est conservée (ex : force de pesanteur, force électrique).

\*  $W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot \vec{\delta l} = \int_A^B -\vec{\nabla} E_p \cdot \vec{\delta l} = \int_A^B -dE_p = E_p(A) - E_p(B) = -\Delta E_p$  c.a.d.  $W$  ne dépend que du point de départ et du point d'arrivée et est donc indépendant du chemin suivi.  $W$  est dans ce cas une **fonction d'état** et on peut alors écrire :

$$\delta W^{conserv} = -dE_p$$

\*  $\Delta E_c = W_{AB} = -\Delta E_p = \Delta E_c - \Delta E_m$  d'où  $\Delta E_m = 0$  l'énergie mécanique se conserve.

- Les forces non conservatives : les autres (ex : forces de frottement, forces de pression)

---

<sup>1</sup> Convention de notation : en thermodynamique, on note dG la différentielle totale exacte de la fonction d'état G. Si la fonction G n'est pas une fonction d'état, on notera δG la forme différentielle associée. On verra plus loin que le travail n'est pas une fonction d'état.

$$dE_c = \delta W^{conserv} + \delta W^{non\ conserv} = -dE_p + \delta W^{non\ conserv}$$

$$\Rightarrow \boxed{dE_m = dE_c + dE_p = \delta W^{non\ conserv} = (\delta W_{int} + \delta W_{ext})^{non\ conserv}}$$

Dans le cas où une bille chute dans un milieu résistant, elle subit l'action des forces de frottement au cours de sa chute. Dans ce cas, l'énergie mécanique acquise par la bille est inférieure au travail fourni par l'opérateur. **Sous quelle forme a été échangée l'énergie manquante ?**

## II. Travail échangé entre un système thermodynamique et le milieu extérieur

Contrairement à la mécanique, la thermodynamique ne prend en compte que les *forces extérieures* au système considéré. Le travail d'une force extérieure est un mode de transfert ordonné d'énergie entre un système et l'extérieur. Prenons en effet l'exemple d'un piston en contact avec un fluide. A l'échelle microscopique, les chocs des molécules du fluide sur le piston définissent la pression exercée par le fluide sur le piston à l'échelle macroscopique. Les forces de pression ainsi exercées sont toutes dirigées dans le même sens et s'additionnent pour faire bouger le piston.

Les forces extérieures qui s'exercent sur un système peuvent être de différente nature (mécanique, électrique, magnétique, de surface...) ce qui implique différents types de travaux. Dans ce cours, on s'intéressera essentiellement aux systèmes thermodynamiques simples pour lesquels le travail échangé avec l'extérieur est dû aux forces mécaniques. On distinguera ainsi le travail mécanique des autres types de travaux.

L'effet d'un travail d'une force mécanique peut :

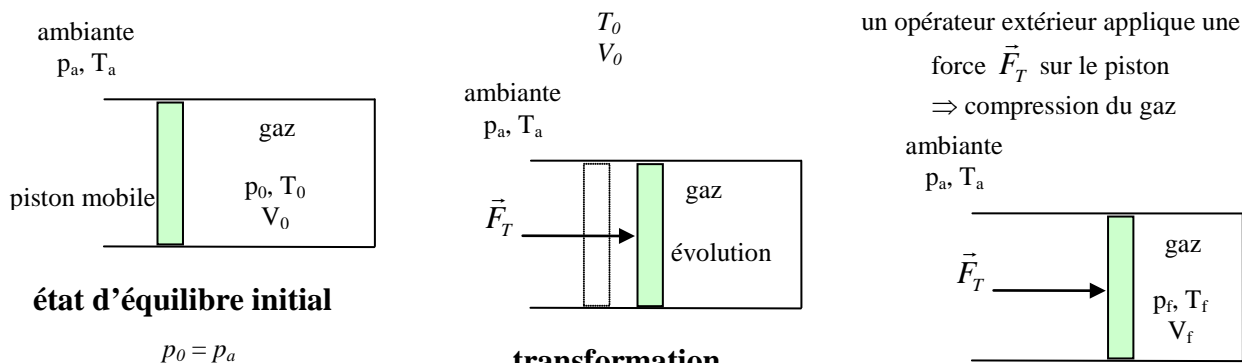
- déplacer un corps
- déformer un corps
- modifier la pression du système
- élever la température du système (ex : récipient d'eau à  $T_0$  + palettes en rotation  $\Rightarrow$  récipient d'eau à  $T_1 > T_0$  donc gain d'énergie pour le système).
- provoquer un changement d'état

Les forces mécaniques extérieures au système peuvent se décomposer en deux types de force :

- les forces mécaniques exercées par un opérateur extérieur
- les forces de pression environnante

### Exemple : compression d'un gaz.

Considérons une masse  $m$  de gaz enfermée dans un cylindre aux parois diathermes, muni d'un piston mobile sans frottement et de masse négligeable (système = le gaz, frontières = parois, piston) et faisons lui subir une compression.



état d'équilibre final

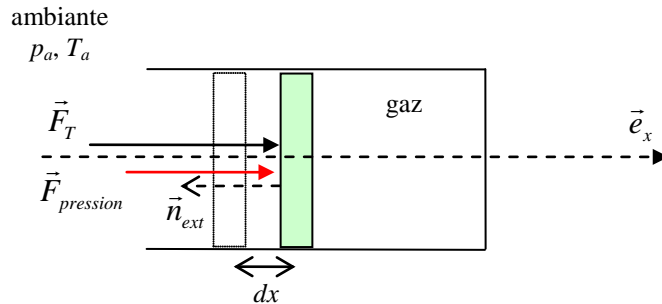
$p_f$

$T_f$   
 $V_f$

➤ **calcul du travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur**

Les forces extérieures appliquées au système et dont le point d'application se déplace (donc qui travaillent) sont :

- la force mécanique ponctuelle appliquée au piston par l'opérateur :  $\vec{F}_T$
- la force de pression qui s'exerce sur la face extérieure au piston :  $\vec{F}_{pression}$



**a) Travail élémentaire**

Considérons un déplacement élémentaire du piston,  $dx$ , et calculons le travail élémentaire des forces extérieures associé à ce déplacement :  $\delta W_{ext} = \delta W_{F_T} + \delta W_p$ .

- travail élémentaire de la force mécanique :  $\delta W_{F_T} = \vec{F}_T \cdot d\vec{x} = F_T \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x$

$$\boxed{\delta W_{F_T} = F_T dx}$$

La force appliquée ponctuellement sur la face extérieure du piston se répartit uniformément sur la face intérieure en contact avec le gaz, qui constitue une partie de la frontière du système. Si  $S$  est la surface de contact entre le piston et le gaz, on définit la force surfacique,  $\frac{F_T}{S}$ , qui s'exerce sur le gaz en chaque point de la face intérieure du piston.

$$\delta W_{F_T} = \frac{F_T}{S} S dx$$

On pose :

$$dV = -S dx$$

$$\boxed{\delta W_{F_T} = -\frac{F_T}{S} dV}$$

Le signe "-" provient du fait que, par convention, on doit avoir  $\delta W_{ext} > 0$  si le système reçoit du travail en provenance de l'extérieur, ce qui correspond dans l'exemple du piston à une compression du gaz c.a.d. à une diminution de volume. Ainsi on a bien  $\delta W_{ext} > 0$  lorsque  $dV < 0$ .

- travail élémentaire des forces de pression ambiante :  $\delta W_p = \vec{F}_{pression} \cdot d\vec{x}$

$$\text{avec } d\vec{F}_{pression} = -p_a \vec{n}_{ext} dS$$

$d\vec{F}_{pression}$  est la force élémentaire de pression qu'exerce le milieu ambiant sur un élément de surface  $dS$  du piston. Si on suppose que la pression ambiante  $p_a$  est uniforme sur toute la surface du piston, la force de pression,  $\vec{F}_{pression}$ , qui s'exerce sur toute la surface du piston s'écrit :

$$\vec{F}_{pression} = -p_a S \vec{n}_{ext}$$

avec :  $\vec{n}_{ext} = -\vec{e}_x$  d'où  $\delta W_p = p_a S dx$

$$\Rightarrow \boxed{\delta W_p = -p_a dV}$$

Le travail élémentaire total des forces extérieures appliquées au système est :

$$\delta W_{ext} = \delta W_{F_T} + \delta W_p$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\delta W_{ext} = -\left(\frac{F_T}{S} + p_a\right) dV}$$

On pose :

$$\boxed{p_{ext} = p_a + \frac{F_T}{S}}$$

d'où

$$\boxed{\delta W_{ext} = -p_{ext} dV}$$

A l'état d'équilibre final, la pression du gaz sera :  $p_f = p_{ext} = p_a + \frac{F_T}{S}$

### b) Travail échangé entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final

En intégrant le travail élémentaire entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final, on

obtient le travail échangé :

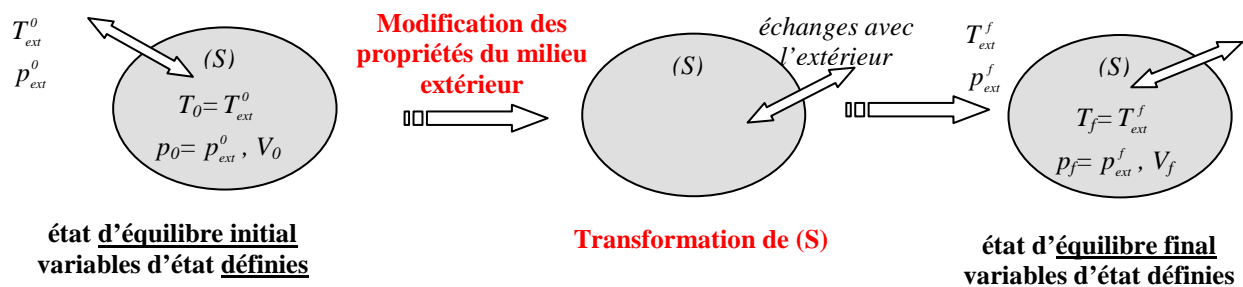
$$\boxed{W_{ext} = \int_{ini}^{fin} \delta W_{ext} = \int_{ini}^{fin} -p_{ext} dV = -\int_{V_0}^{V_{fm}} \left(\frac{F_T}{S} + p_a\right) dV}$$

## III. Evolution d'un système d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

Pour qu'un système subisse une transformation (ou évolution) au cours du temps, il est nécessaire que les conditions d'équilibre ne soient pas satisfaites.

- lorsque la résultante des forces appliquées au système n'est pas nulle, il se produit un mouvement et il y a alors échange de travail entre le système et le milieu extérieur.
- Lorsque, par exemple dans le cas du système formé par les deux réservoirs, on fait communiquer les deux parties, la différence de pression qui existait entre les deux réservoirs provoque l'écoulement du gaz de l'un vers l'autre. Le mouvement a dans ce cas lieu à l'intérieur du système sans donner lieu à un échange de travail avec l'extérieur.
- lorsqu'il existe une différence de température entre le milieu extérieur et le système et si les parois sont diathermes, il se produit un échange de chaleur entre l'extérieur et le système.
- des gradients de température à l'intérieur du système peuvent donner lieu à des mouvements de convection au sein du fluide.

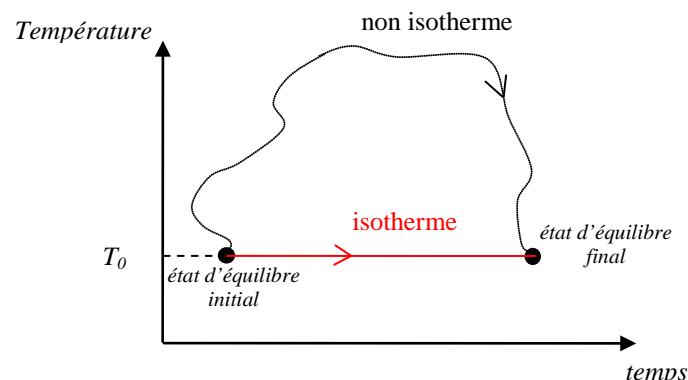
Considérons un système thermodynamique (S) qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail. Le système initialement à l'équilibre évolue vers un état d'équilibre final après modification des propriétés du milieu extérieur (rupture de l'équilibre initial).



Différents types de transformations permettent l'évolution d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre due à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

isotherme	<b><i>T</i> reste constante tout au long de l'évolution</b> égale à la température du milieu extérieur
Isobare	<b><i>p</i> reste constante tout au long de l'évolution</b> égale à la pression du milieu extérieur
Isochore	<b><i>V</i> reste constant tout au long de l'évolution</b> égal au volume initial
adiabatique	<b>aucun échange de chaleur</b> avec le milieu extérieur <b>tout au long de l'évolution</b>

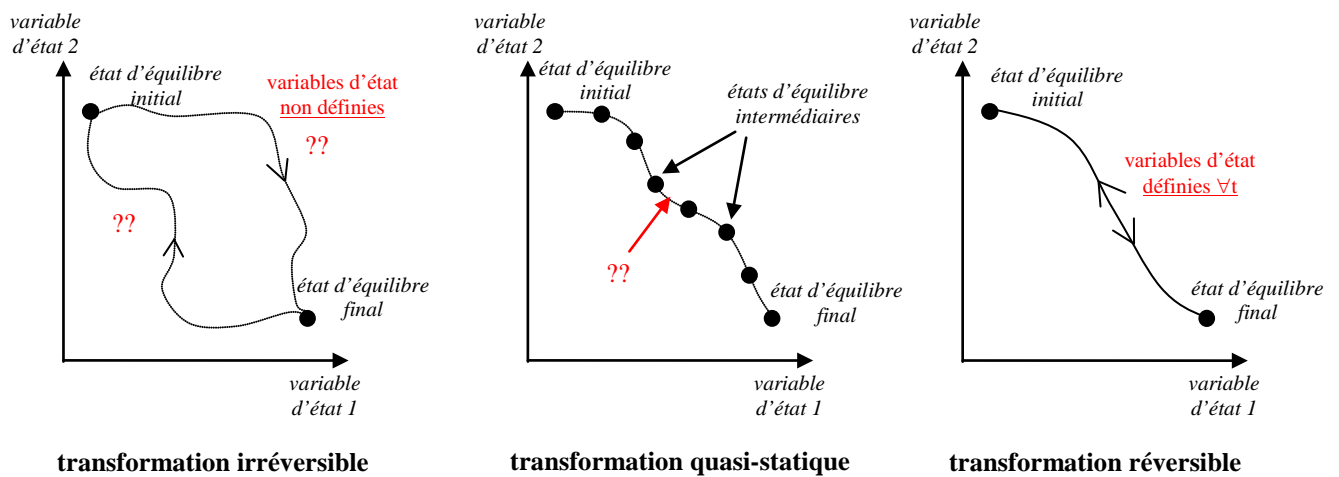
Attention !! on peut rencontrer des transformations pour lesquelles 1 ou plusieurs variables d'état évoluent au cours de la transformation, mais dont la valeur est la même (égale à celle du milieu extérieur) à l'état initial et à l'état final (voir exemple ci-dessous). Ces transformations sont différentes de celles données dans le tableau.



**Cycle :** le système thermodynamique décrit un cycle si, ayant subi une transformation suite à une variation des propriétés du milieu extérieur, il retourne à son état initial (toutes les variables d'état sont identiques à l'état initial et à l'état final).

### Transformations réversibles ou irréversibles

Considérons un système simple fermé dont l'état macroscopique peut être décrit à l'aide de deux variables d'état indépendantes,  $v_1$  et  $v_2$ .



➤ **transformations irréversibles** = variation brusque des propriétés du milieu extérieur.

Le système évolue alors vers son état final en passant par des états intermédiaires hors équilibre pour lesquels les variables d'état sont mal définies. On pourra caractériser l'état du système seulement au début et à la fin de l'évolution. Si les propriétés du milieu extérieur peuvent être ramenées à leur état antérieur, le système pourra dans certains cas revenir à son état initial mais sans passer par les mêmes états intermédiaires.

➤ **transformations quasi-statiques** = variation progressive des propriétés du milieu extérieur.

On laisse le temps au système de revenir à un état d'équilibre à chaque étape. Dans ce cas, les variables d'état sont connues à chaque étape intermédiaire mais pas entre chaque étape. Si les propriétés du milieu extérieur sont ramenées à leur état antérieur progressivement, le système reviendra à son état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires.

➤ **transformations réversibles** = variation infiniment lente des propriétés du milieu extérieur = succession continue d'états d'équilibre thermodynamique infiniment voisins = cas limite du cas quasi-statique.

La transformation se produit infiniment lentement. L'état du système reste ainsi toujours infiniment voisin d'un état d'équilibre. Dans ce cas les variables d'état sont connues à chaque instant de la transformation. Il suffit de modifier infiniment peu les facteurs qui déterminent le sens de l'évolution (forces mécaniques et écarts de température) pour inverser le sens de la transformation au cours du temps : le système reviendra à son état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires.

paradoxe : un système à l'équilibre, par définition, ne peut évoluer  $\Rightarrow$  la transformation réversible représente un cas limite idéal (non réalisable).

Toutes les transformations réelles sont des transformations qui se font à une vitesse finie et/ou qui mettent en jeu des écarts de température finis donnant lieu à des échanges de chaleur plus ou moins rapides. Par ailleurs, les effets dissipatifs (frottements) sont toujours présents.

transformations réelles = transformations irréversibles

Remarque : une transformation isotherme est une transformation réversible, donc idéale. En effet, si l'uniformisation de la pression dans une masse fluide se réalise rapidement, l'uniformisation de la température dans des transformations impliquant des échanges de chaleur est beaucoup plus lente. L'équilibre thermique étant réalisé à chaque instant au cours d'une transformation isotherme, l'équilibre mécanique l'est aussi. Le système est donc à l'équilibre thermodynamique à chaque instant : il subit donc une transformation réversible.

#### IV. Exemples de calculs simples du travail échangé

Supposons que, dans le dispositif de l'exemple du II (compression d'un gaz), le gaz soit un gaz parfait. Calculons le travail échangé entre le gaz et son environnement dans le cas d'une compression réversible, puis irréversible.

- ❖ Compression isotherme d'un gaz parfait : la transformation étant isotherme, on doit avoir, à chaque instant :  $T = T_{ext}$  ( $\Leftrightarrow$  équilibre thermique) et donc  $p = p_{ext}$ . (l'équilibre mécanique est atteint plus rapidement que l'équilibre thermique). L'évolution est donc réversible (équilibre thermodynamique à chaque instant). On supposera  $T_{ext}$  constante. On peut donc écrire :

$$\delta W_{ext}^{rev} = -p_{ext} dV = -p dV$$

avec  $pV = mrT = NRT$  (gaz parfait)

et  $T = T_{ext}$  à chaque instant (transformation isotherme)

d'où 
$$\delta W_{ext}^{rev} = -mrT_{ext} \frac{dV}{V}$$

soit 
$$W_{ext}^{rev} = -mrT_{ext} \int_{V_0}^{V_f} \frac{dV}{V} = mrT_{ext} \ln \frac{V_0}{V_f} > 0 \text{ car } V_0 > V_f \text{ (compression)}$$

- ❖ Compression irréversible d'un gaz parfait : on supposera que la force appliquée au piston par l'opérateur extérieur,  $\vec{F}_T$ , est constante dans le temps et que la pression ambiante,  $p_a$ , est également constante. On a alors :

$$p_{ext} = p_a + \frac{F_T}{S} = \text{constante}$$

On peut alors calculer le travail échangé au cours de la transformation à l'aide de la relation  $\delta W_{ext} = -p_{ext} dV$  avec  $p_{ext} = C^{ste}$ .

$$\Rightarrow W_{ext} = \left( \frac{F_T}{S} + p_a \right) (V_0 - V_f)$$

#### V. Généralisation. Travail échangé entre un système thermodynamique simple fermé et le milieu extérieur.

##### a) Travail élémentaire des forces extérieures

**De façon générale, la pression extérieure sera calculée à partir de l'ensemble des forces extérieures surfaciques (qui travaillent) qui s'exercent à la frontière du système.**

Le travail élémentaire des forces extérieures appliquées au système est :

$$\boxed{\delta W_{ext} = -p_{ext} dV}$$

Si la transformation est réversible, on a équilibre thermodynamique à chaque instant de l'évolution, notamment l'équilibre mécanique. Toutes les variables d'état caractérisant le système sont définies, notamment la pression  $p$  du fluide composant le système. On pourra ainsi écrire à chaque instant :

$$p = p_{ext}$$

et le travail élémentaire échangé avec le milieu extérieur peut s'écrire :

pour une **transformation réversible**

$$\delta W_{ext}^{rev} = -p_{ext} dV = -p dV$$

**!!! ATTENTION !!!** dans le cas d'une **transformation irréversible**, les variables d'état ne sont pas définies à chaque instant de la transformation. On ne peut donc plus écrire  $p = p_{ext}$  ( $p$  n'est pas définie). Le travail élémentaire ne peut être calculé qu'en utilisant la relation  $\delta W_{ext} = -p_{ext} dV$ .

b) **Travail échangé entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final**

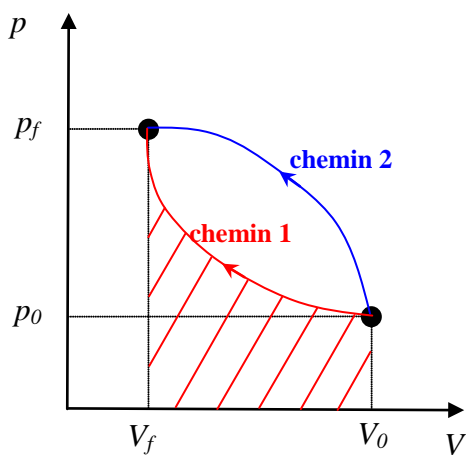
$$W_{ext} = \int_{ini}^{fin} \delta W_{ext} = \int_{ini}^{fin} -p_{ext} dV$$

si la transformation est **réversible** :

$$W_{ext}^{rev} = \int_{ini}^{fin} \delta W_{ext}^{rev} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV$$

### ➤ le travail échangé dépend du chemin suivi

On considère un système fluide simple fermé caractérisé par ses 3 variables d'état  $p$ ,  $V$  et  $T$ , parmi lesquelles, au choix, 2 sont indépendantes. Choisissons de travailler en variable  $p$  et  $V$ . Lors d'une transformation réversible, on pourra déterminer à chaque instant  $p$ ,  $T$  et  $V$ , et l'évolution de  $p$  en fonction de  $V$ ,  $p(V)$ , pourra être représentée dans un diagramme, appelé **diagramme de Clapeyron**.



Considérons deux chemins réversibles différents pour aller d'un état d'équilibre d'initial  $(p_0, V_0, T_0)$  à un état d'équilibre final  $(p_f, V_f, T_f)$ .

Le travail échangé lors de la transformation est calculé par la relation :  $W_{ext}^{rev} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV$ .

Ainsi pour le chemin 1 par exemple, le travail échangé correspond à l'aire hachurée sur le diagramme. On constate aisément que l'aire sous la courbe du chemin 1 est différente de l'aire sous la courbe du chemin 2, ce qui traduit le fait que le travail échangé est différent.

**Le travail échangé dépend du chemin suivi :  $W$  n'est donc pas une fonction d'état.**



### Exercice d'application (à chercher):

On considère une détente de gaz parfait dans un cylindre muni d'un piston mobile sans frottement. Les parois du cylindre et le piston sont diathermes. Initialement, une masse  $m$  de gaz (ou un nombre de moles  $N$ ) est à l'équilibre à  $T_0 = T_{atm}$ ,  $p_0$  et occupe un volume  $V_0$ . A l'état final, le gaz est à l'équilibre à  $T_f = T_{atm}$ ,  $p_f = p_{atm}$  et occupe un volume  $V_f$ . Calculer le travail échangé au cours de la transformation suivant trois chemins différents :

Chemin 1 : détente isotherme. Pour réaliser une détente isotherme, le piston se déplace infiniment lentement afin de laisser l'équilibre thermique (et dynamique) se réaliser entre le gaz et l'extérieur à chaque instant. La transformation est donc réversible.

Chemin 2 : détente irréversible telle que la pression extérieure reste constante, égale à la pression atmosphérique.

Chemin 3 : détente irréversible en deux étapes : dans un premier temps, on maintient la pression extérieure constante à une pression  $p_e$  telle que  $p_{atm} < p_e < p_0$  ; dans un deuxième temps la pression extérieure est la pression atmosphérique.

## **VI. Quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur**

La chaleur est un mode de transfert désordonné d'énergie, qui s'effectue entre deux corps à températures différentes. Elle peut modifier la température d'un système, modifier le volume ou la pression d'un système, provoquer des changements d'état.

Considérons une enceinte contenant du gaz et dont les parois sont immobiles et plus chaudes que le gaz. Les molécules de gaz vont gagner de l'énergie lors des chocs avec les molécules composant les parois et leur agitation va augmenter. Ces molécules « excitées » vont alors transmettre de l'énergie aux molécules voisines. C'est le phénomène de **conduction** observé lorsque des corps à températures différentes sont en contact. Ce transfert d'énergie est bien du transfert d'énergie mécanique (chocs) mais contrairement au transfert d'énergie par le travail, il se fait de façon désordonnée sans déplacement d'ensemble des molécules à l'échelle macroscopique.

Il existe d'autres modes de transfert de chaleur : la convection dans les fluides lorsqu'il existe un mouvement macroscopique du fluide et le rayonnement qui se produit par propagation d'ondes électromagnétiques entre deux corps à distance.

Un échange de chaleur entre un système et le milieu extérieur n'est possible que s'il existe des gradients de température entre les deux. L'énergie est alors transférée du corps le plus chaud vers le corps le plus froid (ex : récipient d'eau froide à  $T_0$  placé à la température ambiante à  $T_2 > T_0 \Rightarrow$  récipient d'eau à  $T_1$  t.q.  $T_0 < T_1 < T_2$  de l'énergie a été transférée de l'extérieur vers l'eau sans qu'aucune force n'ait travaillé).

La quantité d'énergie transférée est une quantité de chaleur,  $Q$ , en *Joules*, qui dépend du chemin suivi ( $Q$  n'est pas une fonction d'état).

Dans les transformations où uniquement des phénomènes de transfert de chaleur se produisent, la quantité de chaleur totale se conserve (ex : lorsque deux corps à températures différentes sont mis en contact, la quantité de chaleur cédée par le corps chaud est égale à la quantité de chaleur reçue par le corps froid).

Rq : la durée de mise en équilibre de deux corps en contact est très variable suivant la nature des corps. Dans le cas des solides par exemple, l'équilibre thermique s'établit très vite pour les métaux mais lentement pour le bois. L'étude de la durée d'établissement de l'équilibre thermique permettra de classer les matériaux en bons conducteurs de la chaleur et mauvais conducteurs de la chaleur ou isolants.

## 1) Chaleur latente et chaleur sensible – capacité calorifique

Chaleur latente : quantité de chaleur échangée lors d'un changement de phase, sans changement de température (notion abordée au chapitre 5 sur l'étude du changement de phase d'un corps pur).

Chaleur sensible : quantité de chaleur échangée entre deux corps formant un système isolé ayant pour effet une modification de la température des corps (sans changement de phase).

Par exemple, la quantité de chaleur,  $Q$ , échangée par un corps solide (sans changement de volume ni de pression), dont la température passe de  $T_1$  à  $T_2$ , est proportionnelle à la quantité de matière mise en jeu et à la différence de température  $T_2 - T_1$ . Elle s'exprime par :

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

- $m$  est la masse du corps mise en jeu lors de l'échange (en  $kg$ )
- $c$  est un coefficient caractéristique de la substance, appelé **chaleur spécifique** ou **capacité calorifique massique**.  $[c] = J / kg / K$ . C'est une grandeur intensive.

$c$  représente la quantité de chaleur qu'il faut apporter à 1  $kg$  de substance pour augmenter sa température de 1  $K$ . Par convention, on prend comme référence l'eau et on choisit  $c_{eau} = 4186 J / kg / K$ .

Rq : Le choix de cette valeur est une conséquence de l'ancien système d'unités utilisé en thermodynamique (voir plus loin le paragraphe traitant de l'équivalence travail-chaleur). Autrefois, l'unité de chaleur utilisée était la petite calorie, qui correspond à la quantité de chaleur à fournir pour augmenter de 1°C la température d'1 gramme d'eau à 14.5°C. On a ainsi 1 cal = 4.186 J.

- $C = mc$  est la **capacité calorifique** du système (en  $J/K$ ). Cette grandeur traduit la capacité d'un système à absorber ou restituer de la chaleur au cours d'une transformation où sa température varie (liée à la notion d'inertie thermique d'un système). C'est une grandeur extensive.

Si le système thermodynamique est composé d'un fluide, on peut également travailler en considérant le nombre de moles,  $N$ , contenu dans le système. On aura alors :

$$C = N\bar{C} = mc$$

- $\bar{C}$  est la **capacité calorifique molaire**.  $[\bar{C}] = J / mol / K$ . C'est une grandeur intensive.

## 2) Coefficients calorimétriques

On considère un système thermodynamique simple fermé contenant une masse  $m$  (ou un nombre de moles  $N$ ) de fluide subissant une transformation réversible. Les variables d'état  $p$ ,  $T$  et  $V$  sont ainsi définies tout au long de la transformation. Au cours d'une transformation élémentaire réversible, le système échange avec l'extérieur une quantité de chaleur,  $\delta Q_{rev}$ . Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, nous avons le choix des variables d'états indépendantes qui décrivent le système. Lorsqu'on s'intéresse à la quantité de chaleur échangée, on choisit généralement de travailler en variables  $(T, V)$  ou  $(T, p)$  qui prennent en compte directement la température, variable d'état déterminante lors des phénomènes de transport de chaleur.

❖ le système est décrit à l'aide des variables  $(T, V)$  :

$$\delta Q_{rev} = C_v dT + l_v dV$$

avec :  $C_v = m c_v = N \bar{C}_v$  la capacité calorifique à volume constant (correspondant à une transformation isochore où  $\delta Q_{rev} = C_v dT$ ).

❖ le système est décrit à l'aide des variables  $(T, p)$  :

$$\delta Q_{rev} = C_p dT + l_p dp$$

avec :  $C_p = m c_p = N \overline{C}_p$  la capacité calorifique à pression constante (correspondant à une transformation isobare où  $\delta Q_{rev} = C_p dT$  ).

Les deux expressions ci-dessus quantifient la quantité de chaleur échangée par le même système au cours de la même transformation.

En général, les capacités calorifiques massiques dépendent de  $T$  et  $p$  :  $c_v(T, V(p, T))$  et  $c_p(T, p)$ .

Pour les solides ou les liquides, ces coefficients dépendent essentiellement de  $T$ .

Pour les solides rigides ou les liquides incompressibles ( $dV \approx 0$  et  $dp \approx 0$ ) :  $c_v(T) = c_p(T) = c(T)$ .

### 3) Source de chaleur :

En thermodynamique, on suppose en général que le système étudié est mis en contact, à l'aide de parois diathermes, avec un milieu extérieur dont la température est uniforme et dont la capacité calorifique est très grande par rapport à celle du système. On considère ainsi que la température du milieu extérieur ne varie pas au cours de la transformation. Un milieu possédant ces propriétés est appelé une source de chaleur.

## VII. Equivalence travail et chaleur : expérience de Joule

Dans les phénomènes purement mécaniques (sans frottements), l'énergie mécanique se conserve.

Dans les phénomènes d'échange de chaleur entre plusieurs corps conduisant à l'équilibre thermique des corps, la quantité de chaleur totale échangée se conserve.

Dans les phénomènes qui mettent en jeu à la fois des échanges de travail mécanique et des échanges de chaleur, l'énergie mécanique et la quantité de chaleur ne se conservent pas séparément, mais il existe un lien entre les deux. Ainsi, dans les phénomènes dissipatifs qui mettent en jeu des forces de frottement, on constate qu'il y a destruction d'énergie mécanique et création de chaleur. Inversement, dans les machines thermiques (machine à vapeur par exemple) un combustible fournit de la chaleur à la machine pour créer du travail mécanique.

L'étude de ces phénomènes au milieu du XIXe a conduit à l'idée que l'énergie mécanique et la chaleur sont deux formes d'énergie liées qui peuvent se transformer l'une en l'autre. La constatation dans des cas particuliers d'un rapport constant entre l'énergie mécanique détruite (ou créée) et la quantité de chaleur produite (ou disparue) a conduit à l'énoncé du **principe d'équivalence entre travail et chaleur** :

Lorsqu'un système thermodynamique fermé parcourt un cycle de transformations au cours duquel il y a uniquement échange de travail et de chaleur avec le milieu extérieur, il existe un rapport constant entre les quantités de travail et de chaleur échangées. Ce rapport a une valeur universelle.

Les expériences qui ont établi sans équivoque le principe d'équivalence sont celles réalisées par James Prescott Joule au milieu du XIXe. Un axe muni de palettes plonge dans un calorimètre à eau. Cet axe est mis en rotation par la chute de poids et les palettes mobiles entraînent l'eau. Les parois du récipient sont également munies de palettes afin d'empêcher l'eau de prendre un mouvement d'ensemble. Les forces de viscosité sont alors importantes. Si la valeur totale des poids qui tombent

est  $Mg$  et la hauteur de chute  $h$ , la travail dépensé au cours de l'opération est  $Mgh$ . Joule répétait l'opération une vingtaine de fois de façon à obtenir une élévation de température de l'eau significative. Dans les expériences plus récentes, l'axe à palettes est mis en rotation continue à l'aide d'un moteur électrique, dont le couple d'entraînement est  $\Gamma$  et le nombre total de tours pendant l'expérience est  $N_T$ . Le travail dépensé par les forces de viscosité (fourni au système) est alors :  $\omega = 2\pi N_T \Gamma$ .

Evaluation de la quantité de chaleur dégagée : soit  $T_0$  la température initiale de l'eau et  $T_f$  la température de l'eau après brassage. On laisse le liquide se refroidir de façon à ce que le système revienne à son état initial. Le système a alors décrit un cycle. La quantité de chaleur reçue par le système au cours du refroidissement est égale à  $Q^* = m c^* (T_0 - T_f)$  où  $c^*$  est exprimée en  $cal/g/K$  ( $c^* = 1 cal/g/K$  pour l'eau).  $Q^*$  est négative (cédée par le système au milieu extérieur) et est ici exprimée en  $cal$  (petite calorie).

Dans toutes les expériences réalisées, le rapport entre  $W$  et  $Q^*$  reste identique :

$$\Lambda = \frac{W}{-Q^*} = 4.186 \text{ joules par petite calorie}$$

On a ainsi la relation :  $\boxed{W + 4.186 Q^* = 0}$

avec  $Q^*$  quantité de chaleur reçue par le système, négative, exprimée en  $cal$ .

$W$  travail reçu par le système, positif, en *Joule*.

Cette relation exprime le fait que la chaleur est bien une forme d'énergie au même titre que les énergies mécaniques. Pour augmenter la température d'1 gramme d'eau de  $1^\circ C$  (à  $14.5^\circ C$ ), il faut fournir un travail mécanique égal à  $4.186 J$ .

convention : on exprime toutes les formes d'énergie en *Joules*, ce qui revient à poser égale à  $4.186 J/g/K$  la chaleur spécifique de l'eau.

$$Q = 4.186 Q^* = 4.186 \times m c^* (T_0 - T_f) = m \underbrace{4.186}_{\substack{J/cal \\ C \text{ en } J/g/K}} \underbrace{c^*}_{cal/g/K} (T_0 - T_f)$$

Ainsi pour l'eau :  $c = 4.186 J/g/K = 4186 J/kg/K$

### Principe d'équivalence :

Pour un système fermé, lorsqu'une transformation thermodynamique décrit un **cycle**, la somme algébrique des énergies mécaniques et thermiques fournies par le milieu extérieur au système est nulle :

$$\boxed{W + Q = 0}$$

Rq : dans le cas de l'expérience de Joule :  $W > 0$  et  $Q < 0$ . Le principe d'équivalence s'applique également aux transformations pour lesquelles  $W < 0$  et  $Q > 0$  (machines thermiques).