

Thermodynamique

Chapitre 3

Autour du premier principe

Autour du premier principe

L'objectif de ce chapitre est de faire les premiers pas en thermodynamique. Cela signifie qu'il va falloir apprendre à décrire une évolution en thermodynamique, analyser un problème en thermodynamique, et, bien sûr, apprendre et utiliser quelques lois de la thermodynamique. Ce n'est ni plus ni moins que ce qui a été fait en mécanique pour laquelle la description d'une évolution correspondait à la cinématique et les lois étaient le PFD.

La première des grandes lois de la thermodynamique que nous allons étudier dans ce chapitre s'appelle « le premier principe ». Nous verrons tout d'abord comment l'utiliser dans le cas d'évolution globale entre un début et une fin. Ensuite, dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à ce que permet de faire le premier principe lorsque nous regardons une évolution pas à pas, *ie.* à l'échelle d'une évolution infinitésimale. Enfin, dans une dernière partie, nous verrons comment le premier principe permet d'introduire une nouvelle grandeur, l'enthalpie, très utile dans certaines situations.

- Bien que de nombreux nouveaux mots de vocabulaire apparaîtront, il ne faudra pas oublier que :
- les idées qu'il y a derrière sont souvent simples et que l'utilisation du vocabulaire permet surtout une augmentation significative de la rigueur d'utilisation des lois
 - tout ce qui a été fait avant, **notamment en mécanique** non seulement reste vrai mais en plus pourra être utilisé, surtout tout ce qui concerne l'aspect énergétique

I – Vision globale du premier principe

I.1 – Phénoménologie

- ◇ Commençons par fixer les idées en signalant quelques situations courantes et simples dans lesquelles se mélangent des aspects mécaniques et thermiques.
- ◇ Il faudra toujours avoir ces exemples en tête avant d'utiliser de lois qui paraîtront logiques.

I.1.i – transformer du chaud en mouvement

- ◇ Comment faire pour transformer ce que nous appelons vulgairement du « chaud » en mouvement ?
- ◇ C'est très simple : il suffit d'aller dans la cuisine, de prendre une cocotte-minute avec de l'eau liquide dedans. Fermons-la et mettons-la sur une plaque électrique.
- ◇ Au bout d'un certain temps, l'eau à l'intérieur va se mettre à bouillir tout en faisant augmenter la pression à l'intérieur.
- ◇ Lorsque la pression est suffisamment élevée, de la vapeur d'eau se met à s'échapper de la soupape de sécurité : elle tourne !

Il est possible de créer du mouvement à partir d'une élévation de température.

I.1.ii – transformer du mouvement en chaud ou en froid

- ◇ Posons-nous la question inverse : est-il possible d'élever la température à partir d'un mouvement ?
- ◇ Pour nos latitudes, la réponse est évidente : oui ! Quand nous avons froid, nous nous frottons les mains pour nous « réchauffer ».
- ◇ Cela dit, il y a beaucoup d'autres exemples : quand nous gonflons les pneus d'un vélo, l'embout devient très chaud, limite brûlant.
- ◇ Et même lorsque pour passer le temps nous tordons un trombone, sa température s'élève.

Il est possible d'élever la température à partir d'un mouvement.

- ◇ Et est-ce qu'il est possible de faire du froid à partir d'un mouvement ? Eh bien oui !
- ◇ Le matin, avec les petites vaporisateur sous pression (laque, déodorant ou dégivrant pour la voiture), une utilisation prolongée diminue plus que très sensiblement la température du contenant.

Il est possible de diminuer la température à partir d'un mouvement.

I.1.iii – chauffer sans chauffer

- ◇ Regardons de plus près les effets thermiques et notamment cherchons à savoir s'il est possible de chauffer quelque chose, *ie.* de le mettre sur une plaque chauffante, sans que celui-ci ne chauffe *ie.* ne voit sa température augmenter ?
- ◇ Eh oui, c'est possible, avec un phénomène tout simple : l'ébullition.
- ◇ Lorsque nous faisons cuire des pâtes, à partir du moment où l'eau se met à bouillir, sa température reste constante !

Chauffer un corps n'implique pas une élévation de température.

I.1.iv – première morale

- ◇ Il va falloir faire très attention au vocabulaire et notamment à celui de « chauffage » et de « chaleur » car ils sont ambigus.
- ◇ Dans le langage courant, le « chauffage » a deux significations :
 - le fait de d'être en contact avec quelque chose de chaud
 - le fait de voir une température augmenter
- ◇ Or, comme les exemples le prouvent, ces deux aspects sont physiquement indépendants !
- ◇ Parler de chauffage créera donc inévitablement des confusions.

I.2 – Principe de conservation

Le *principe de conservation* est l'autre nom du « premier principe ».

I.2.i – une des lois les plus fondamentales de la physique

L'énergie ne peut pas être créée !

Il est possible de changer la forme de l'énergie (cinétique, potentielle, électrique, ...), il est possible d'échanger de l'énergie, mais il n'est pas possible ni de créer de l'énergie ni de la détruire.

- ◇ C'est vraiment une des lois les fortes et les plus importantes de la physique car elle provient (*ie.* elle peut être démontrée) d'une autre loi tout aussi importante : le fait que les lois de la physique ne changent pas au cours du temps (les lois physique étaient les même il y a 10 milliards d'année qu'aujourd'hui).

I.2.ii – version très édulcorée du premier principe

Un système est dit *fermé* lorsque la matière qui le constitue ne change pas.

- ◇ Nous avons toujours étudié des systèmes fermés en mécanique !
- ◇ En fait il faudra juste faire attention lorsqu'il y aura des dispositifs permettant des échanges de bien suivre précisément toute la matière du début à la fin.
- ◇ Le premier principe peut s'énoncer de la manière suivante.

Soit un système fermé quelconque :

- son énergie totale se répartit en deux formes : son énergie mécanique E_m et son énergie interne noté U
- il existe deux modes de transfert énergétique : le travail W fourni par des forces extérieures non conservatives lors d'un mouvement et les transferts thermiques notés Q reçus par simple contact.

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

Un système est dit *isolé* lorsqu'il ne reçoit aucune énergie. Nous pouvons écrire, pour un système isolé :

$$W = 0 \quad \text{et} \quad Q = 0$$

☛ *Remarque* : il n'y a pas de systèmes dits « pseudo-isolés » en thermodynamique.

I.2.iii – première lecture

- ◇ Ça n'a l'air de rien, mais ce principe est extrêmement puissant.
- ◇ Comparons ce principe au théorème bien connu de mécanique : le théorème de l'énergie mécanique.
- ◇ Appliquons ces deux théorèmes à un même système pour une même évolution. Par exemple pour les mains que nous nous frictionnons.

$$\Delta E_m = W_{\text{ext,nc}} + W_{\text{int,nc}} \quad \text{et} \quad \Delta E_m + \Delta U = W + Q = W_{\text{ext,nc}} + Q$$

- ◇ Nous pouvons constater que l'approche thermodynamique permet de ne **pas** s'occuper du travail fourni par les interactions intérieures.
- ◇ Nous savons déjà bien ce qu'est $W_{\text{ext,nc}}$, il reste à préciser ce qu'est Q .

I.2.iv – les transferts thermiques

★ les différents types

Un *transfert thermique* est un apport énergétique sans mouvement visible, *ie.* qui se fait directement au niveau microscopique.

- ◇ Il existe deux modes de transfert thermique : par rayonnement et par conduction.
- ◇ Le rayonnement est une transmission d'énergie par des radiations électromagnétiques notamment la lumière visible :
 - c'est elle qui fait que nous avons « chaud » sur la plage en été
 - c'est elle qui permet de cuire au barbecue
 - c'est elle qui permet de « chauffer » dans le micro-onde, *ie.* d'élever la température
- ◇ Nous n'étudierons pas les transferts thermiques par rayonnement, nous nous contenterons du transfert thermique par conduction.
- ◇ La conduction, c'est tout simplement lorsque deux corps sont en contact et qu'ils s'échangent de l'énergie : c'est un radiateur, une plaque chauffante, c'est le glaçon dans l'eau, ...
- ◇ Quelques fois *la convection* est aussi considéré comme un transfert thermique. Il s'agit en fait de remplacer quelque chose par **autre chose** ayant une température différente, comme lorsque nous ouvrons la fenêtre parce qu'il fait trop chaud. Pour ce que nous étudierons, à savoir des systèmes fermés, cela n'aura aucun sens : dans un tel cas, si nous ouvrons la fenêtre, le système sort par la fenêtre et ... c'est tout !

★ phénoménologie de la conduction

Il y a *transfert thermique par conduction* lorsque deux corps s'échangent de l'énergie par contact direct, de proche en proche, sans mouvement visible.

- ◇ Lorsque deux corps de température différentes sont en contact :
 - il y a des échanges thermiques entre les deux
 - les échanges thermiques sont lents
 - l'énergie va du chaud vers le froid
 - au bout d'un certain temps, les températures s'égalisent

Un corps est dit *chaud* par opposition à un autre corps *froid*. Le chaud est celui dont la température est la plus élevée, le froid celui dont la température est la plus basse.

- ◇ Il pourra nous arriver de parler d'un corps chaud à 0°C!

Il est possible d'interdire les transferts thermiques à l'aide de parois adaptées.

Pour qu'un dispositif soit *thermiquement isolé*, il faut que ses parois soient *athermanes*.
A *contrario* des parois *diathermanes* laissent passer les transferts thermiques.

- ◇ Exemple de parois athermanes : la laine de verre, la laine, le polystyrène, l'amiante, ...
- ◇ Exemple de parois diathermanes : le métal.

Des parois athermanes sont dites aussi *calorifugées*.

★ équilibre thermique

Deux corps sont à *l'équilibre thermique* s'ils ont la même température.

⊛ s'il y a obligatoirement des transferts thermiques entre corps de température différentes, cela ne signifie pas forcément qu'il n'y en a pas entre des corps de même température. Exemple d'un mélange eau – glace que l'on chauffe : la température des deux phases reste constante (égale à 0 °C) et pourtant il y a des transferts thermiques puisque la glace fond.

PRINCIPE 0 DE LA THERMODYNAMIQUE

Deux corps en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre entre eux.

◇ Il peut paraître étrange qu'il faille un principe (donc quelque chose de non démontrable) pour dire que si $T_1 = T_3$ et $T_2 = T_3$ alors $T_1 = T_2$, mais c'est bel et bien parce que le principe 0 est le principe zéro que le concept de température peut exister !

I.3 – Utiliser le premier principe

I.3.i – décrire un système thermodynamique

Lorsqu'un système évolue dans le temps, l'ensemble des phénomènes qui se déroulent pour ce système est appelé *transformation*.

- ◇ Cela paraît naïf à dire, mais lors d'une transformation, il faut pouvoir dire ce qui se passe, *ie.* décrire les choses qui évoluent.
- ◇ En mécanique, il y avait la position qui évoluait, les grandeurs de description étaient toujours des grandeurs de position.
- ◇ Mais en thermodynamique, en plus de la position, quelles sont les grandeurs intéressantes, celles qui vont permettre de *décrire* le système ?

★ température

La température est notée T et est comptée en kelvin (K) :

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

◇ La température est **un** des marqueurs énergétiques, n'oublions pas les autres : la position (avec l'énergie potentielle), la vitesse (avec l'énergie cinétique), la phase d'un corps ...

La température est une grandeur intensive.

★ pression

La *pression* est notée P , se mesure en pascal (Pa) et est telle que la force qu'un corps exerce sur un autre s'écrit :

$$\vec{F} = +P S \vec{u}_{\text{sortant}}$$

où \vec{u}_{sortant} est le vecteur unitaire normal à la surface de séparation sortant de celui qui exerce la force.

- ◇ Remarquons que les forces de pression sont des forces considérables!
- ◇ La force est de près de 10 N.cm^{-2} à une pression de 1 bar.

★ volume

Le volume est noté V et se mesure en m^3 .

Le volume est une grandeur extensive.

★ système thermoélastique

Un système *thermoélastique* est un système dont le comportement thermodynamique est entièrement décrit par la donnée de la pression, de la température et de son volume.

L'*équation d'état*, ou la *fonction d'état* d'un corps est la loi phénoménologique qui décrit le comportement d'un corps.

Pour un système thermoélastique, l'équation d'état relie les grandeurs P , V et T .

- ◇ L'équation d'état d'un corps n'est ni plus ni moins que le $U = RI$ d'un résistor ou le $u(t) = L \frac{di(t)}{dt}$ d'une bobine idéale, ...

I.3.ii – analyse physique d'un problème thermodynamique

- ◇ Il faut commencer par décrire le point de départ :
 - bien distinguer les différentes parties
 - décrire la masse, la température, la pression, ... toutes les grandeurs pouvant visiblement évoluer
- ◇ Ensuite il faut décrire la fin avec le même processus :
 - reprendre sous partie par sous partie
 - décrire ce que nous savons de la fin (les contraintes)
- ◇ Enfin, décrire ce qui se passe au milieu, lors de la transformation.
- ◇ Exemple : un morceau de cuivre est plongé dans de l'eau :

eau : m_1, T_1	$\xrightarrow[\text{adiabatique?}]{\begin{matrix} \Delta U = ? \\ Q = ?, W = ? \end{matrix}}$	eau : m_1 à T_f cuivre : m_2 à T_f
------------------	---	---

I.4 – Application aux liquides et solides

I.4.i – ce sont des phases condensées

★ équation d'état

Les *phases condensées* sont les liquides et les solides.

- ◇ D'un point de vue phénoménologique, nous pouvons dire que les liquides et les solides ont un volume propre et n'en changent pas.

Sauf indication contraire, l'effet de dilatation sera négligé pour les phases condensées.
Leur équation d'état s'écrit donc

$$\rho = C^{\text{te}} \quad \text{où :}$$

ρ est la masse volumique du corps considéré.


- ◇ Maintenant que nous avons l'équation d'état des phases condensées, il nous reste à décrire ce que vaut leur énergie interne.

★ énergie interne

En première approximation, la variation d'énergie interne ΔU d'une phase condensée lors d'une transformation s'écrit :

$$\Delta U = C \Delta T \quad \text{où :}$$

C est la *capacité thermique* du corps considéré en J.K^{-1} .

 il ne faut pas de changement de phase !

- ◇ La capacité thermique d'un corps représente l'énergie qu'il faut fournir à un corps pour changer sa température.
◇ Plus un corps a une capacité thermique élevée, plus il est difficile d'augmenter (ou de diminuer) sa température.

La capacité thermique est une grandeur extensive.

- ◇ Cela paraît logique : 2 kg d'eau demandera deux fois plus d'énergie qu'un seul kg pour voir sa température augmenter !

La *capacité thermiques massique* c d'une phase condensée se mesure en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et est telle que

$$C = c m \quad \text{où :}$$

m est la masse de la phase condensée.

La capacité thermique masse de l'eau liquide vaut $c_\ell = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

- ◇ Quelques exemples de valeurs :

- eau liquide : $c_\ell = 1,0 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$
- eau solide (glace) : $c_s = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- paraffine solide : $c = 2,9 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- fer : $c = 0,45 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- mercure liquide : $c = 0,14 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

◇ Nous pouvons constater que l'eau est un très bon réservoir énergétique !

La *capacité thermique molaire* C_m d'une phase condensée se mesure en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est telle que

$$C = C_m n \quad \text{où :}$$

n est la quantité de matière de la phase condensée.

Les capacités thermiques massique et molaires sont reliées par $cM = C_m$ où M est la masse molaire.

LOI DE DULONG ET PETIT

Pour les solides, la capacité thermique molaire vaut à peu près $C_m = 6 \times \frac{1}{2} R$ où R est la constante des gaz parfait.

- ◇ Nous verrons plus tard pourquoi retenir cette capacité sous la forme $6 \times \frac{1}{2} R$.
- ◇ Par exemple pour le fer de masse molaire $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$:
 - valeur tabulée : $C_m = M c = 25,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 - valeur loi de DULONG et PETIT : $C_m = 3 R = 24,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

★ description

◇ Finalement, nous pouvons résumer tout cela de la manière suivante.

La quantité d'une phase condensée est caractérisée par m ou n .

L'état d'une phase condensée est essentiellement caractérisée par sa température T .

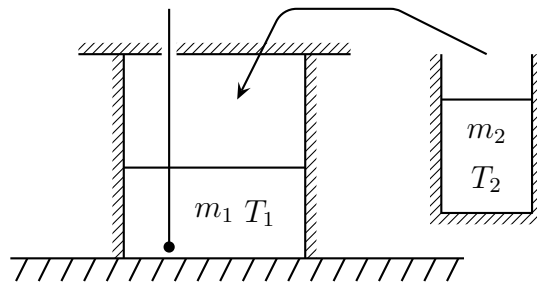
Le comportement thermique d'une phase condensée est caractérisée par $C = m c = n C_m$.

I.4.ii – transfert thermique sans travail

◇ Faisons un peu de calorimétrie, qui est la science qui étudie les échanges énergétiques.

★ dispositif – expérience

- ◇ Considérons un calorimètre dans lequel il y a une masse $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau liquide à une température $T_1 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$. Ajoutons-y une masse $m_2 = 250 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_2 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ◇ Quelle doit-être la température finale ?



Un *calorimètre* est un récipient dont les parois sont thermiquement isolées.

- ◇ En fait c'est comme une bouteille thermos, sauf que le récipient n'est pas hermétiquement fermé :
 - dans une bouteille thermos, le volume est constant
 - dans un calorimètre, la pression est constante

Les échanges thermiques à l'intérieur du calorimètre se font à pression constante.

- ◇ Décrivons ce qui se passe en commençant par l'état initial et l'état final pour lequel nous savons qu'il y aura équilibre thermique.
- ◇ Ici il n'y a pas de changement d'état ni de variation de volume, la seule grandeur pertinente est donc la température.

$$\begin{array}{|l} \text{eau ① : } m_1 \text{ à } T_1 \\ \text{eau ② : } m_2 \text{ à } T_2 \end{array} \xrightarrow{Q=0, W=0} \text{eau : } m_1 + m_2 \text{ à } T_f$$

- ◇ Regardons la transformation :
 - au début et à la fin, toute l'eau est au repos donc $\Delta E_c = 0$
 - au début et à la fin, tout l'eau est au même niveau donc $\Delta E_p = 0$
 - il reste $\Delta E = \Delta U$
 - il n'y a rien qui bouge au niveau macroscopique donc $W = 0$
 - le calorimètre est fait pour interdire les transferts thermique donc $Q = 0$
- ◇ Finalement, pour cette transformation de ce système $\Delta U = 0$
- ◇ Reste maintenant à relier ΔU à la transformation.

L'énergie interne est une grandeur extensive.

- ◇ Nous pouvons donc écrire $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$ où ΔU_1 et ΔU_2 sont les variations d'énergie interne des masses m_1 et m_2 d'eau.
- ◇ Comme l'eau est une phase condensée, cela donne :

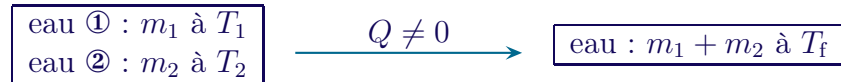
$$\Delta U_1 = m_1 c_\ell (T_f - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta U_2 = m_2 c_\ell (T_f - T_2)$$

- ◇ Et ainsi :

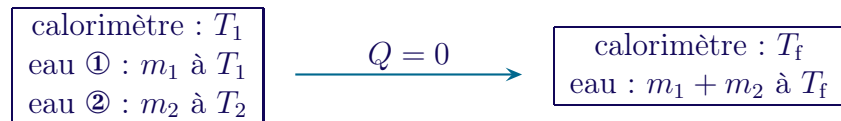
$$m_1 c_\ell (T_f - T_1) + m_2 c_\ell (T_f - T_2) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 35,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

★ résultat expérimental

- ◇ En réalité nous mesurons $T_f = 34$ °C. Pourquoi ?
- ◇ La différence vient du fait que le calorimètre n'a pas un effet neutre : en tant que solide, il est aussi capable de capter et stocker de l'énergie. En revanche, il reste idéal au sens où il n'y a pas de transfert thermique entre lui et l'atmosphère.
- ◇ Analysons la situation de la même manière que précédemment.



- ◇ Alors, si nous pouvons toujours écrire $W = 0$, nous ne pouvons plus écrire $Q = 0$ car il y a des échanges énergétiques entre l'eau et le calorimètre : l'eau « réchauffe » les parois du calorimètre.
- ◇ Dans ces conditions, nous avons plutôt intérêt à inclure le calorimètre dans le système de sorte que l'échange thermique devienne un échange intérieur dont nous n'avons plus à nous préoccuper.



- ◇ Pour ce système, nous avons comme précédemment :

$$\rightarrow \Delta E = \Delta U$$

$$\rightarrow W = 0 \text{ et } Q = 0$$

- ◇ Cela donne $\Delta U = 0$ et par extensivité :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{calo}} + \Delta U_1 + \Delta U_2 = C(T_f - T_1) + m_1 c_\ell (T_f - T_1) + m_2 c_\ell (T_f - T_2)$$

- ◇ Nous obtenons $C = \frac{m_1 c_\ell (T_f - T_1) + m_2 c_\ell (T_f - T_2)}{T_1 - T_f} = 175 \text{ J.K}^{-1}$.

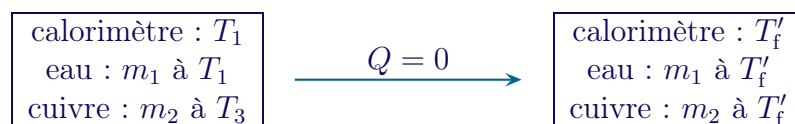
- ◇ Nous pouvons définir la *masse en eau du calorimètre* : cela représente la masse d'eau à laquelle le calorimètre est thermiquement équivalent.

- ◇ Ici, cela donne $m_e = \frac{C}{c_\ell} = 42 \text{ g}$.

- ◇ En d'autres termes, tout se passe comme s'il y avait toujours une masse m_e d'eau liquide supplémentaire dans le calorimètre.

★ mesure de la capacité thermique massique du cuivre

- ◇ Dans le même calorimètre que précédemment, introduisons une masse $m_3 = 295 \text{ g}$ de cuivre à $T_3 = 80$ °C dans une masse $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_1 = 15$ °C. La température finale vaut $T'_f = 19,7$ °C. Quelle est la capacité thermique du cuivre ?
- ◇ Analysons le problème. Comme le calorimètre interdit les transferts thermiques, nous allons prendre comme système le calorimètre ainsi que tout ce qu'il contient.



- ◇ Comme précédemment, nous avons $\Delta U = 0$: le système est globalement au repos au début et à la fin, il n'y a pas de travail fourni ni de transfert thermique.
- ◇ Avec l'extensivité de l'énergie interne, cela donne :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{calo}} + \Delta U_1 + \Delta U_3 = m_e c_\ell (T'_f - T_1) + m_1 c_\ell (T'_f - T_1) + m_3 c (T'_f - T_3)$$

- ◇ En isolant c , nous trouvons : $c = \frac{(m_1 + m_e) c_\ell (T_1 - T'_f)}{m_3 (T'_f - T_3)} = 0,38 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

I.4.iii – travail sans transfert thermique

- ◇ Considérons une voiture lancée à une vitesse v_0 et freinant brusquement à l'aide ses freins. Cherchons l'élévation de température des freins.
- ◇ Quelques hypothèses :
 - nous allons négliger les frottements exercés par l'air, *ie.* l'effet de freinage est dû uniquement au blocage des roues par les plaquettes de frein
 - le mouvement est horizontal
 - s'il se passe quelque chose au niveau thermique, cela se concentrera au niveau des plaquettes de freins et pas partout, tout comme lorsque nous nous frictionnons les mains, cela ne nous réchauffe pas les pieds!
- ◇ Il y a donc deux choses dans la voiture : la carrosserie et les plaquettes de freins. Ce sont tous les deux des phases condensés, nous allons donc les caractériser par leurs masses, leurs températures et leurs vitesses



- ◇ Précisons l'état initial :
 - étant donné que $m \gg m'$, nous pouvons négliger l'énergie cinétique des plaquettes de freins, ce qui donne $E_{c,ini} = \frac{1}{2} m v_0^2$
 - l'ensemble du mouvement est horizontal, il est donc inutile de comptabiliser l'énergie potentielle
- ◇ Précisons l'état final :
 - tout est immobile, donc l'énergie cinétique est nulle
 - globalement la voiture n'a pas vu sa température augmenter, seules les plaquettes de freins voient leur état thermodynamique évoluer
- ◇ Pour la transformation :
 - les forces extérieures non conservatives qui s'exercent sont :
 - les frottements exercés par l'air, négligés
 - la force que la route exerce sur les pneus (et sans lesquels il n'y aurait pas de freinage) dont le travail est nul car il s'agit d'un frottement sans glissement : la voiture ne dérape pas !
Donc $W = 0$
 - la voiture n'est pas en contact avec un radiateur donc $Q = 0$
- ◇ Nous avons finalement : $\Delta E_{tot} = 0$. Cela donne :

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{2} m v_0^2 + \underbrace{\Delta U_{carr}}_{\text{néglig}} + m' c (T_1 - T_0) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_1 - T_0 = \frac{\frac{1}{2} m v_0^2}{m' c}$$

- ◇ En prenant des disques de freins (4 disques !) de rayon $R = 10$ cm, d'épaisseur $e = 1,0$ cm, de masse volumique $\rho = 8,0$ g.cm⁻³ et de capacité thermique massique $c = 0,42$ J.K⁻¹.g⁻¹, nous trouvons $\Delta T = T_1 - T_0 = 130$ K.
- ◇ Cette élévation de température n'est pas négligeable au sens technologique : à ces températures, les pièces métalliques peuvent ne plus fonctionner de la même manière (dilatation, fusion locale, ...) il est donc important d'en tenir compte.

I.5 – Application aux gaz

I.5.i – gaz parfait

★ phénoménologie des gaz

Les gaz sont compressibles et dilatables et ont tendance à occuper tout l'espace mis à leur disposition.

La *compressibilité* est le fait, pour un corps, de changer de volume lorsque la pression à laquelle il est soumis change.

La *dilatation* est le fait, pour un corps, de changer de volume lorsque la température à laquelle il est soumis change.

◇ Bien que cela soit des phénomènes physiquement *a priori* indépendants, il est possible de montrer que l'un ne va pas sans l'autre.

Un corps est compressible si et seulement s'il est dilatable.

★ équation d'état d'un gaz parfait

◇ C'est sûrement la formule de thermodynamique la plus connue !

Un gaz parfait obéit à l'équation d'état

$$PV = nRT \quad \text{où :}$$

- P est la pression (uniforme) à l'intérieur du gaz en Pa
- V est le volume total du gaz en m^3
- n est la quantité de matière considérée en mol
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits
- T est la température (uniforme) à l'intérieur du gaz en K

Une grandeur est dite *uniforme* si elle possède la même valeur en tous points de la zone considérée.

Sur des échelles de quelques mètres, la pression à l'intérieur d'un gaz au repos peut être considérée comme uniforme.

◇ Si jamais la pression n'est pas uniforme (par exemple à l'échelle de l'atmosphère terrestre), il est toujours possible de définir un petit volume de gaz dans lequel pression et température seront uniformes. Nous aurons alors, en chaque point M : $P(M) d\mathcal{V} = dn RT(M)$.

★ énergie interne

PREMIÈRE LOI DE JOULE

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U = U(T)$.

Sur des plages de température pas trop importantes, la variation d'énergie interne d'un gaz parfait est proportionnelle à la variation de température :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{où :}$$

C_V est la capacité thermique à volume constant du gaz.

- ◇ Nous verrons bientôt pourquoi le « à volume constant » est important.
- ◇ Pour les gaz, nous pouvons aussi définir des capacités thermiques massique et molaire.

La capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait vaut :

→ $C_m = 3 \times \frac{1}{2} R$ pour un gaz monoatomique

→ $C_m = 5 \times \frac{1}{2} R$ pour un gaz diatomique à des températures usuelles

- ◇ Comme l'air est composé essentiellement de diazote à près de 80 % et de dioxygène à près de 20 %, nous utiliserons la loi suivante

L'air peut être considéré comme un gaz parfait diatomique.

★ description

La quantité d'un gaz est décrit par sa masse m ou par sa quantité de matière n .

L'état d'un gaz est défini par deux des trois variables (P, V, T).

- ◇ En n'écrivant que deux des trois paramètres (P, V, T), nous n'avons pas besoin d'écrire la loi des gaz parfait : celle-ci ne sera utile que pour trouver le troisième paramètre.
- ◇ Pour l'instant, nous caractériserons l'effet thermique d'un gaz parfait par sa capacité thermique à volume constant C_V .

I.5.ii – transfert thermique sans travail

- ◇ Une pièce 8 m × 6 m × 3 m avec un chauffage électrique de $\mathcal{P} = 2,0$ kW. Combien de temps faut-il pour élever la température de 2 °C ?
- ◇ Comment fonctionne un chauffage électrique ? L'énergie électrique qu'il reçoit est dissipée en énergie interne par l'effet JOULE. Cela a tendance à augmenter la température du radiateur et ensuite, par conduction, à transmettre cette énergie à l'air ambiant.

- ◇ Ainsi, finalement, toute l'énergie électrique reçue par le radiateur est transmise par transfert thermique à l'air de la pièce.
- ◇ Considérons la pièce fermée (quasi hermétiquement). L'analyse donne donc :

$$\boxed{\text{air : } V, T_0} \xrightarrow{Q \neq 0} \boxed{\text{air : } V, T_1}$$

- ◇ Il n'y a pas de travail visible (les murs ne bougent pas!) donc $W = 0$.
- ◇ Il reste ainsi :

$$\Delta U = Q + W = Q \quad \rightsquigarrow \quad C_V(T_1 - T_0) = \mathcal{P} \Delta t$$

- ◇ L'air est composé à 70 % de diazote et à presque 30 % de dioxygène ...

L'atmosphère peut être considérée comme un gaz parfait diatomique.

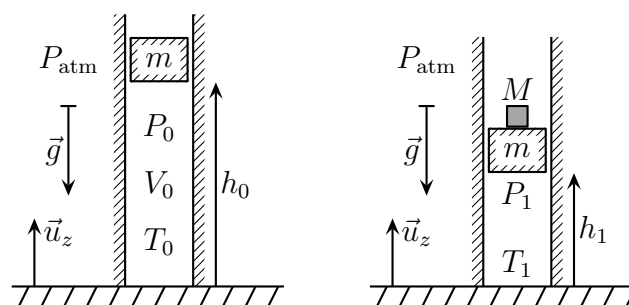
- ◇ Nous obtenons ainsi :

$$\frac{PV}{RT} \times \frac{5}{2} R \times \Delta T = \mathcal{P} \Delta t \quad \rightsquigarrow \quad \Delta t = \frac{5 PV \Delta T}{2 T \mathcal{P}} \simeq 2 \text{ min}$$

- ◇ Nous pouvons constater qu'il est très facile de réchauffer de l'air : il n'y a quasiment pas d'énergie stockée dans les gaz. Cela est essentiellement dû au fait qu'à même pression et même température, il y a bien plus de matière dans une phase condensée que dans un gaz.
- ◇ En pratique, cela prend plus de temps. Cela est dû à plusieurs phénomènes :
 - le régime transitoire : pour que les transferts thermiques puissent être importants entre le radiateur et l'air, il faut « d'abord » élever la température du radiateur. C'est pour cette raison que les radiateurs « mettent du temps » à chauffer, mais quand ils sont en route, ils sont en route!
 - l'homogénéisation de la température : le radiateur élève l'air autour de lui, il faut ensuite que cet air se répartisse un peu partout ce qui prend du temps
 - il y a des pertes thermiques entre la pièce et l'extérieur : dès que l'air a une température plus élevée, il a tendance à communiquer son énergie à tout (table, fenêtres, ...) Cela dit, dans le cas présent, c'était relativement négligeable étant donné la faible variation de température.

I.5.iii – travail sans transfert thermique

- ◇ Considérons une pompe de section $s = 2,0 \text{ cm}^2$ fermée par un piston de masse $m = 250 \text{ g}$. Posons sur celle-ci une masse $M = 2,5 \text{ kg}$. Quelle est l'élévation de température ?



Un *piston* est une pièce mobile à l'intérieur d'un *cylindre*.
Le volume ainsi délimité est appelé *chambre* et est en général hermétique, à moins que des *soupape* soient ouvertes.

- ◇ Analyse physique. Quel système étudier ? Bien sûr, n'importe quel système pourrait convenir. Toutefois, nous voyons ici que la masse rajoutée va jouer un rôle puisque c'est elle qui va appuyer sur la pompe. Mieux vaut alors la prendre dans le système de telle sorte que son action sur le reste devienne « intérieure » et que nous n'ayons plus à nous en préoccuper.
- ◇ Étudions donc le système { gaz + piston + cylindre + masse }. Comme la question est à propos de la température, nous allons naturellement utiliser T pour décrire le gaz. Ensuite, nous pouvons choisir P ou T pour finir de décrire le gaz. Choisissons P car c'est un paramètre mécanique et nous savons que nous allons écrire l'équilibre mécanique pour ce dispositif. Si le volume apparaît, nous utiliserons la loi des gaz parfait pour « l'éliminer ».



- ◇ Comme seul le gaz est comprimé, nous allons considérer que seul celui-ci subit un échauffement. Les transferts thermiques qui pourraient en résulter sont négligés.

★ état initial

- ◇ Analyse physique. Pour l'état initial, seule la pression P_0 est *a priori* inconnue car la pompe a été remplie avec l'air ambiant de température T_0 .
- ◇ Pour la déterminer, écrivons l'équilibre du piston. Comme il n'y a pas de frottement, les seules forces verticales qui s'exercent sont (\vec{u}_z vertical vers le haut) :
 - son poids $\vec{P} = m \vec{g} = -m g \vec{u}_z$
 - la force pressante exercée par le gaz dans la chambre : $\vec{f}_0 = +P_0 s \vec{u}_z$
 - la force pressante exercée par l'atmosphère : $\vec{f}_{\text{atm}} = -P_{\text{atm}} s \vec{u}_z$
- ◇ Cela donne :

$$-m g + P_0 s - P_{\text{atm}} s = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P_0 = p_{\text{atm}} + \frac{m g}{s}$$

★ état final

- ◇ Pour l'état final, les grandeurs inconnues sont P_1 et V_1 . Il faut donc deux lois :
 - l'écriture de l'équilibre mécanique à la fin
 - le premier principe
- ◇ En traduisant l'équilibre mécanique du système { piston + surmasse } nous obtenons, en projetant sur \vec{u}_z :

$$-(M + m) g + P_1 s - P_{\text{atm}} s = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P_1 = P_{\text{atm}} + \frac{(M + m) g}{s} = P_0 + \frac{M g}{s}$$

- ◇ Regroupons dans un tableau, les variations énergétiques.

sous-système	ΔE_c	ΔE_p	ΔU
piston + surmasse	0	$(M + m) g (h_1 - h_0)$	néglig
gaz	0	néglig	$C_V (T_1 - T_0)$
cylindre	0	0	néglig

Les variations d'énergie potentielle des gaz seront toujours négligées devant toute autre considération énergétique.

- ◇ En revanche, les variations d'énergie cinétique des gaz ne seront pas toujours négligeables, surtout dans les dispositifs dont le rôle est de créer de gros courants de gaz, comme par exemple dans les moteurs à réaction.
- ◇ Nous obtenons : $\Delta E_{\text{tot}} = (M + m) g (h_1 - h_0) + C_V (T_1 - T_0)$.
- ◇ En ce qui concerne les échanges énergétiques :
 - il n'y a pas de transfert thermique
 - l'atmosphère exerce une force pressante qui travaille (puisque le piston bouge) : $W = \vec{f}_{\text{atm}} \cdot \vec{\ell}$ où $\vec{\ell}$ est le déplacement. Cela donne $W = P_{\text{atm}} s (h_0 - h_1) > 0$
- ◇ En regroupant, cela donne : $(M + m) g (h_1 - h_0) + C_V (T_1 - T_0) = P_{\text{atm}} s (h_0 - h_1)$ puis

$$C_V (T_1 - T_0) = s (h_0 - h_1) \left(P_{\text{atm}} + \frac{(M + m) g}{s} \right) = (V_0 - V_1) P_1$$

- ◇ Maintenant, nous allons utiliser la loi des gaz parfaits et maintenant, c'est de la manipulation (le gaz est diatomique) :

$$\frac{5}{2} \mathcal{R} (T_1 - T_0) = \left(\frac{\mathcal{R} T_0}{P_0} - \frac{\mathcal{R} T_1}{P_1} \right) P_1 \quad \rightsquigarrow \quad T_1 \left(\frac{5}{2} + 1 \right) = T_0 \left(\frac{5}{2} + \frac{P_1}{P_0} \right)$$

- ◇ Finalement nous trouvons $T_1 = T_0 \times \frac{2}{7} \left(\frac{5}{2} + \frac{P_1}{P_0} \right)$.
- ◇ Numériquement $P_1 \simeq 2 P_0$ et ainsi avec $T_0 = 300 \text{ K}$ cela donne $T_1 = 385 \text{ K}$.

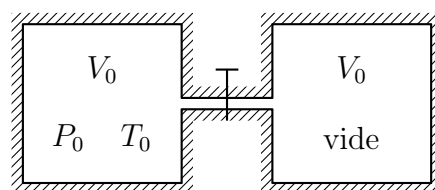
★ morale

- ◇ Il est très facile d'élever la température d'un gaz en le comprimant. De même il sera très facile de la diminuer en le détendant. Cela constitue le fondement même des climatiseurs, réfrigérateurs et autres pompes à chaleur.
- ◇ Nous avons fait beaucoup d'approximations : absence de frottements, gaz parfait, pas de transferts thermiques entre le gaz et le piston, ... Malgré tout, ce genre de dispositif, bien que théorique, va permettre d'aborder des problèmes plus complexes avec des cylindres et des pistons mobiles dans les moteurs.

I.5.iv – exemple fondamental : détente de JOULE – GAY-LUSSAC

★ dispositif

- ◇ Considérons deux enceintes calorifugées indéformables reliées par un robinet. L'une des deux enceintes est initialement vide. Le robinet est ouvert.



★ évolution

- ◇ Quel système considérer ? Quand il y a des parois immobiles, mieux vaut les prendre dans le système de telle sorte que le travail mécanique soit nul.



- ◇ Ce système subit une transformation sans variation de volume donc $W = 0$ (ce n'est pas le petit mouvement du robinet qui va apporter une quantité sensible d'énergie!).
- ◇ De plus les enceintes étant calorifugées, il n'y a pas de transferts thermiques.
- ◇ Il reste $\Delta U = W + Q = 0$.

La détente de JOULE – GAY-LUSSAC se fait à énergie interne constante.

★ le cas trop particulier des gaz parfaits


- ◇ En fait cette détente « marche » avec n'importe quoi même si la plupart du temps elle est réalisée avec un gaz. Remarquons en effet qu'à aucun moment nous avons décrit ce qu'il y avait **à l'intérieur** des enceintes.
- ◇ Suivant ce qu'il y a à l'intérieur, la fin sera (évidemment) différentes.

La détente de JOULE – GAY-LUSSAC d'un gaz parfait se fait à température constante.

- ◇ En fait, c'est une manière expérimentale de savoir si un gaz est parfait.

Pour qu'un gaz soit parfait, il faut que sa température ne varie pas lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC.

- ◇ Ce n'est pas une condition suffisante. Nous verons la fin plus tard.

 nous avons ici pour la première fois $Q = 0$ et $\Delta T = 0$ en même temps. Ce n'est qu'une coïncidence qu'il ne faut absolument pas généraliser. Normalement, lorsque nous **voulons** une température constante, il faut la contrôler par un thermostat et donc autoriser les transferts thermiques.

I.6 – Interprétation microscopique de l'énergie interne

I.6.i – un certain théorème de l'énergie cinétique

- ◇ Considérons un système \mathcal{S} que nous allons observer au niveau moléculaire, *ie.* nous allons considérer chaque molécule comme un point matériel.
- ◇ Alors, en considérant un état initial et un état final, nous pouvons écrire pour ce système \mathcal{S} le théorème de l'énergie cinétique $\Delta E_c = W_{\text{int}} + W_{\text{ext}}$ où :
 - W_{int} est le travail fourni par les interactions intérieures
 - W_{ext} est le travail fourni par toutes les forces extérieures (y compris les forces d'inertie).

I.6.ii – réécrire le terme énergétique

★ réécrire W_{int}

- ◇ Ces interactions sont des interactions entre les différentes parties du systèmes, *ie.* entre les molécules.

◇ Il s'agit donc uniquement d'interaction à distance et au niveau microscopique : ces interactions (de nature électromagnétiques) sont toutes conservatives, *ie.* nous pouvons écrire

$$W_{\text{int}} = -\Delta E_{\text{p,int}}$$

★ **réécrire** W_{ext}

◇ De la même manière que ce que nous avons fait pour le théorème de l'énergie mécanique, nous allons séparer les travaux fournis par les forces conservatives des travaux fournis par les forces non conservatives.

◇ Cela donne : $W_{\text{ext}} = -\Delta E_{\text{p,ext}} + W_{\text{nc,ext}}$.

★ **réécrire** ΔE_c

◇ Pour cela, utilisons le théorème de KOENIG $E_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + E_c^*$ où :

- $\frac{1}{2} m v_G^2$ est l'énergie macroscopique, celle qui se voit à l'échelle macroscopique
- E_c^* et de l'énergie cinétique microscopique, due au mouvement des différentes molécules

★ **rassemblement**

◇ Nous obtenons ainsi $\Delta(E_{\text{c,macro}} + E_{\text{c,micro}}) = -\Delta E_{\text{p,macro}} - \Delta E_{\text{p,micro}} + W_{\text{nc}}$ puis

$$\Delta(E_{\text{c,macro}} + E_{\text{p,macro}} + E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,micro}}) = W_{\text{nc}}$$

◇ Finalement $\Delta E_{\text{tot}} = W_{\text{nc}}$ avec :

- $E_{\text{tot}} = E_{\text{c,macro}} + E_{\text{p,macro}} + U$ où $U \triangleq E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,micro}}$ est l'énergie interne
- W_{nc} représente l'échange avec l'extérieur

I.6.iii – réécrire le terme d'échange énergétique

◇ W_{nc} représente l'énergie totale reçue par le système de la part de l'extérieur.

◇ Pour des raisons autant historiques que pratiques, ce terme est réécrit sous la forme $W_{\text{nc}} = W + Q$ avec :

- W est le travail des forces extérieures associé à un mouvement macroscopique
- Q est le travail fourni par des forces extérieures associés à des mouvement microscopiques : ce sont les transferts thermiques

I.6.iv – lecture

L'énergie interne représente l'énergie que possèdent les molécules au niveau microscopique. Cette énergie est composée :

- d'une partie cinétique, toujours présente à cause du mouvement incessant des molécules
- d'une partie potentielle, plus ou moins importante représentant les interactions entre les molécules

Le mouvement incessant des molécules est appelée *agitation thermique* et est caractérisé par la température d'un corps.

- ✧ C'est pour cette raisons que la capacité thermique des phases condensées est plus grande : parce qu'il faut augmenter non seulement la part d'énergie cinétique mais aussi la part d'énergie potentielle de chaque molécule.

II – Vision par à pas des évolutions

II.1 – Le premier principe, version complète

II.1.i – énoncé

★ le vrai

À tout système fermé \mathcal{S} est associée une fonction d'état extensive U telle que entre deux états d'équilibre :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta(E_c + E_p + U) = W + Q \quad \text{où :}$$

→ W est le travail fourni par les forces macroscopiques

→ Q est le transfert thermique reçue par le système

★ version utilitaire usuelle

Pour un système fermé et globalement immobile entre deux états d'équilibre, nous pouvons écrire :


$$\Delta U = W + Q \quad \text{où :}$$

→ U est son énergie interne

→ W est le travail fourni par les forces macroscopiques

→ Q est le transfert thermique reçue par le système

◇ La démonstration est extrêmement rapide puisque $E_c = C^{\text{te}} = 0$ et qu'il y a immobilité $\Delta E_p = 0$.

 cette version est si utilisée que nous en oublierons parfois que la vraie bonne version du premier principe c'est $\Delta E_{\text{tot}} = W + Q$ et non $\Delta U = W + Q$.

★ version utilitaire infinitésimale

Pour un système fermé et globalement immobile entre deux états d'équilibre infiniment proches, nous pouvons écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{où :}$$

→ dU est la variation infinitésimale de son énergie interne

→ δW est le travail élémentaire fourni par les forces macroscopiques

→ δQ est le transfert thermique élémentaire reçue par le système

◇ Nous reviendrons que les notations dU et δQ .

II.1.ii – lecture

★ postulat de l'extensivité

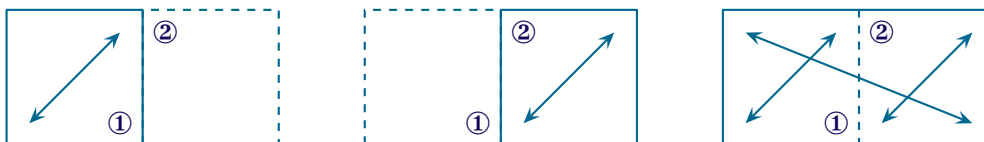
◇ Il est tout d'abord dit que l'énergie interne est extensive.

◇ Quand nous y regardons de plus près, cela ne semble pas si évident que cela.

◇ Imaginons un système séparé en deux sous-systèmes :

→ pour le système ①, l'énergie interne s'écrit $U_1 = E_{c,1} + E_{p,int,1}$

→ pour le système ②, l'énergie interne s'écrit $U_2 = E_{c,2} + E_{p,int,2}$



◇ Pour le système { ① + ② }, il faut compter aussi l'énergie potentielle due aux interactions entre ① et ②, *ie.* :

$$U = E_{c,1} + E_{c,2} + E_{p,int,1} + E_{p,int,2} + E_{p,1,2} \neq U_1 + U_2$$

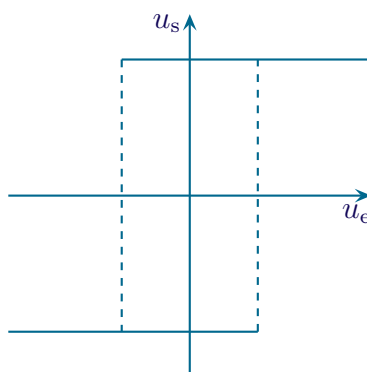
- ◇ Ceci dit, les forces intermoléculaires sont généralement de très courte portée, l'énergie manquante concerne donc extrêmement peu de molécules : celles situées tout au bord de la paroi.
- ◇ En fait, l'approche statistique de la thermodynamique permet de montrer que cette approximation revient à négliger $N \ll \ln N$ où N est le nombre de molécules du système. Il s'agit donc d'une approximation excellente.
- ◇ Pour un gaz parfait, il n'y aura aucune approximation car, par définition du gaz parfait, il n'y a pas d'interaction entre les molécules.

★ postulat de la fonction d'état

◇ Il est aussi dit, dans le premier principe que U est une fonction d'état ...

Une *fonction d'état* est une grandeur qui peut se déterminer avec la seule donnée des valeurs à un instant des grandeurs de description thermodynamique du système.

- ◇ C'est très important comme notion car cela signifie qu'une fonction d'état :
 - peut se déterminer à chaque instant
 - n'a besoin que d'une « photo » pour être calculée, le passé est inutile
- ◇ Ici, l'énergie interne est fonction d'état, cela signifie que **la seule donnée** de P, V, T (grandeurs de description thermodynamique) permet de trouver U .
- ◇ Contre-exemple de fonction d'état : la tension de sortie d'un comparateur à hystérésis. En effet, pour avoir la sortie, il fallait connaître le passé de la tension d'entrée.



◇ Comme les valeurs d'une fonction d'état ne dépendent pas du passé, pour calculer ΔU pour une transformation, nous pourrions inventer une transformation fictive avec le même point de départ et le même point d'arrivée.

Les variations d'une fonction d'état ne dépendent pas de la transformation subie mais uniquement des états initial et final.

◇ Cela a des conséquences sur l'écriture de la version infinitésimale.

La notation dU représente la différence dans le temps ou dans l'espace entre deux valeurs de la fonction d'état U .

La notation δQ représente une petite quantité de la grandeur Q .

◇ Q ne peut pas être une fonction d'état !

◇ En effet lorsque quelque chose est « chaud » (par exemple les mains), il n'est pas possible de dire si c'est parce qu'il a reçu de l'énergie sous forme de travail (frictionnage des mains) ou sous forme de transfert thermique (contact avec un radiateur).

◇ Il est fondamental de savoir distinguer une fonction d'état d'une fonction qui n'est pas d'état car pour déterminer ce qui se passe pour le transfert thermique (qui n'est pas une fonction d'état), il sera **impératif** de respecter la transformation telle qu'elle a été réalisée.

★ équilibres d'un système

🌀 équilibre mécanique

◇ Étant donné que la thermodynamique mélange les aspects thermiques et mécaniques, nous pouvons définir plusieurs types d'équilibre.

Un système est à l'*équilibre mécanique* s'il est immobile ou s'il évolue très très lentement.
Cela se traduit par :

$$\sum \vec{f} = \vec{0}$$

Lorsqu'un système est à l'équilibre mécanique, son énergie cinétique macroscopique est négligeable devant les autres énergies mises en jeu.

◇ En revanche, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas d'énergie transférée par mouvement ! Il peut tout à fait y avoir des variations d'altitude (donc ΔE_p) ou des parois qui bougent (donc W).

À des échelles non atmosphériques, un gaz est à l'équilibre mécanique lorsque sa pression est uniforme.

Un gaz de taille non atmosphérique est toujours en équilibre mécanique sauf :

- à l'instant et juste après d'une explosion
- à l'instant et juste après un choc
- lorsque le gaz bouge à des vitesses proches de celles du son

◇ En fait il faut laisser le temps à la pression de s'homogénéiser par des ondes de pression qui ne sont ni plus ni moins que des ondes sonores.

🌀 équilibre thermique

◇ Nous avons déjà défini l'équilibre thermique entre deux systèmes.

Pour qu'un système soit à l'équilibre thermique, il faut que sa température soit uniforme.

◇ C'est une condition nécessaire pour pouvoir parler de la température du système.

🕒 équilibre thermodynamique

Un système est à l'*équilibre thermodynamique* s'il est à la fois en équilibre thermique et en équilibre mécanique.

◇ En général la fin d'une transformation constitue un équilibre thermodynamique.

Il y a *équilibre thermodynamique local* lorsqu'il est possible de définir et mesurer les grandeurs thermodynamique en chaque point du système.

- ◇ Cela signifie qu'il est possible de parler de P et T en chaque point du système et, donc, de pouvoir utiliser les fonctions d'état idoines comme $P d\mathcal{V} = dn RT$ dans le cas d'un gaz parfait.
- ◇ Qu'un système soit à l'équilibre thermodynamique local est une hypothèse **très faible** : c'est quasiment tout le temps vrai. Seules exception : à l'instant même d'une explosion ou d'un choc.
- ◇ En revanche, considérer qu'un système est tout le temps en équilibre thermodynamique « global » (et pas seulement local) est une hypothèse **très forte** car il n'est pas facile de garantir l'équilibre thermique à chaque instant.

🕒 équilibre interne

Un système est dit en *équilibre interne* mécanique, thermique ou thermodynamique s'il est en équilibre pour chacun de ses points.

Un système en équilibre interne mécanique (resp. thermique) possède une pression (resp. une température) uniforme.

II.2 – De nouvelles transformations

II.2.i – définir l'extérieur

Est à l'*extérieur* tout ce qui n'est pas dans le système.
L'*univers* est l'association de l'extérieur et du système.

Un *thermostat* est une partie de l'extérieur au système et qui conserve une température constante.

◇ C'est une plaque chauffante, un four, ou tout ce qui est suffisamment grand pour que sa température reste constante.

Un thermostat est aussi appelé *source de chaleur*.

Le rôle d'un thermostat est d'imposer, ou d'essayer d'imposer une température au système. Pour cela il effectue des échanges thermiques.

- ◇ Comprendre par là que l'existence même d'un thermostat impose $Q \neq 0$ *a priori*.

En pratique, pour conserver une température constante, il est nécessaire de réaliser des transferts thermiques :

$$\Delta T = 0 \implies Q \neq 0$$

Un *pressostat* est une partie de l'extérieur au système et qui conserve une pression constante.

- ◇ Ne cherchons pas compliqué, *le* pressostat canonique, c'est l'atmosphère !

Le rôle d'un pressostat est d'imposer, ou d'essayer d'imposer une pression au système. Pour cela il effectue des échanges de volumes.

- ◇ Comprendre par là que l'existence même d'un thermostat impose des déplacements de parois et donc $W \neq 0$ *a priori*.

II.2.ii – les mono caractérisent l'extérieur

L'évolution d'un système est *monotherme* si le système est en contact avec un seul thermostat.

- ◇ Cela ne signifie **pas** qu'il y aura forcément des échanges thermique **mais** que s'il y en a, alors ils se feront entre le système et la source T_0 .

L'évolution d'un système est *monobare* si le système est en contact avec un seul pressostat.

- ◇ Même chose : cela ne signifie **pas** qu'il va forcément y avoir du travail échangé, mais que s'il y a du travail échangé par variation de volume, alors ça sera avec un milieu de pression constante et uniforme.

II.2.iii – les iso caractérisent le système

Une transformation est dite *isobare* si la pression du système est constante.

- ◇ Il faut donc pouvoir parler de **la** pression du système ...

Une transformation est dite *isotherme* si la température du système est constante.

- ◇ De même, il va falloir parler de **la** température du système, *ie.* faire en sorte que la température soit uniforme dans le système.
- ◇ Il n'est pas facile de réaliser une transformation isotherme car cela implique de contrôler la température par un thermostat et de faire en sorte que tout se passe suffisamment lentement pour qu'au cas où des différences de température apparaissent non seulement elles soient infimes, mais aussi elles aient le temps de s'estomper.

Une transformation est dite *isochore* si le volume du système est constante.

- ◇ Si le volume est constant, il n'y aura pas de compression ni d'étirement du système et, donc, pas de travail reçu de la part des forces pressantes.

Il est plus restrictif d'imposer des conditions sur le système que sur l'extérieur.

- ◇ En gros, il est plus difficile d'avoir des transformations iso que mono.
- ◇ Il pourra y avoir d'autres transformations iso : isentropique, isenthalpique, ...

II.2.iv – les autres

Une transformation est dite *adiabatique* si elle se réalise sans transfert thermique.

- ◇ Donc dire « parois calorifugées », « parois athermanes » ou « transformation adiabatique », tout cela revient *in fine* au même techniquement parlant : il n'y a pas de transfert thermique.
- ◇ En revanche « parois athermanes » et « transformation adiabatique » sont deux notions différentes physique car si pour le premier il n'y aura jamais de transfert thermique, pour l'autre, il peut ne s'agir que d'une simple question de temps : la transformation est peut-être trop rapide pour que les transferts thermiques n'aient pas eu le temps de se faire.

Une transformation est dite *polytropicque d'ordre k* lorsque les paramètres du système vérifient l'équation $PV^k = C^{te}$.

- ◇ Une isotherme d'un gaz parfait est une transformation polytropicque d'ordre 1 ... Mais cela n'a pas tellement d'intérêt.
- ◇ Les transformations polytropicque sont utilisées pour modéliser des transformations réelles.

II.3 – Transferts énergétiques élémentaires

II.3.i – transferts thermiques à volume constant

- ◇ Considérons une transformation infinitésimale isochore pour un système thermoélastique au repos mécanique. Alors :

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

- ◇ Expérimentalement, pour un système **homogène** (donc constitué d'une seule phase), alors cet échange énergétique δQ ca se traduire par une variation de température dT .
- ◇ Nous pouvons alors écrire au premier ordre $dU = C_V dT$.

Pour un système homogène quelconque subissant une transformation isochore, nous pouvons écrire

$$dU = C_V dT$$

- ◇ Normalement, cela devrait donner $C_V = \frac{dU}{dT}$, sauf que ...

La capacité thermique à volume constant d'un corps est définie par :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

- ◇ La notation ∂ est importante parce qu'elle signifie que plein de choses **non indépendantes** peuvent *a priori* varier. Ici, quand T change, P et V peuvent changer mais de manière non indépendante à cause de la fonction d'état du système. Il est donc important de préciser quelle grandeur est constante.
- ◇ La plupart du temps, nous écrirons tout simplement $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ car le fait que cela soit « à volume constant » est rappelé dans la notation C_V .
- ◇ *A priori* rien n'oblige cette capacité thermique à volume constant à être indépendante de la température. Ainsi avec $C_V(T)$, nous obtenons :

$$dU = C_V(T) dT \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = \int dU = \int C_V(T) dT$$

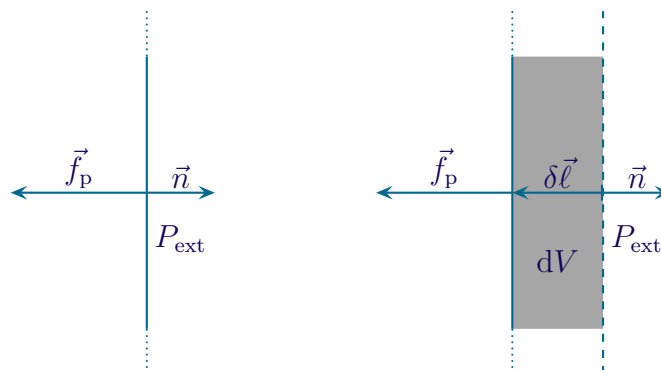
- ◇ Et dans le cas où les plages de température ne sont pas trop importantes, alors $C_V(T) \simeq C_V^{\text{te}}$ et :

$$\int C_V(T) dT = \int C_V dT = C_V \int dT = C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = C_V \Delta T$$

Pour un gaz parfait, nous pouvons écrire $dU = C_V dT$ quelle que soit la transformation.

II.3.ii – travail fourni par les forces pressantes

- ◇ Considérons un morceau de paroi se déplaçant dans un milieu exerçant une force pressante \vec{f}_p .



◇ L'énergie élémentaire reçue par le déplacement de cette paroi vaut :

$$\delta W = \vec{f}_p \cdot d\vec{\ell} = \pm P_{\text{ext}} dS \times d\ell = +P_{\text{ext}} dS d\ell = P_{\text{ext}} \delta V = -P_{\text{ext}} dV$$

Le travail élémentaire reçu par un système de la part de forces pressante s'écrit

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \text{ où :}$$

- P_{ext} est la pression exercée par l'extérieur
- dV est la variation locale de volume **du système**

⊛ cette loi est très dangereuse à utiliser car :

- lorsque nous voudrions l'appliquer à un **gaz** l'extérieur sera quasiment toujours une paroi (piston ou cylindre) dont il faudra au préalable calculer la pression qu'elle exerce
- la notion de variation locale de volume n'est pas simple

Dans le cas de dispositifs ouverts avec des échanges gazeux mieux vaut écrire

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}.$$

★ cas favorable du système confiné en équilibre mécanique

Un système est dit *confiné* lorsqu'il est dans une enceinte hermétique.

- ◇ En clair : il n'y a pas de robinet (ou alors fermé), pas de tuyaux, pas de soupape ouverte, ...
- ◇ Si le système est à l'équilibre mécanique, alors il est possible de définir **la** pression de ce système. Ainsi, au niveau de la surface, nous pouvons écrire $P_{\text{surf}} = P$.
- ◇ Mais au niveau de la surface, nous pouvons aussi utiliser NEWTON et sa 3^e loi $P_{\text{surf}} dS = P_{\text{ext}} dS$.
- ◇ Et ainsi, pour chaque point de sa surface, nous pouvons écrire $\delta W = -P dV$ où dV est la variation de volume sur un morceau de surface.
- ◇ En sommant tous ces travaux sur tous les points de la surface, nous obtenons :

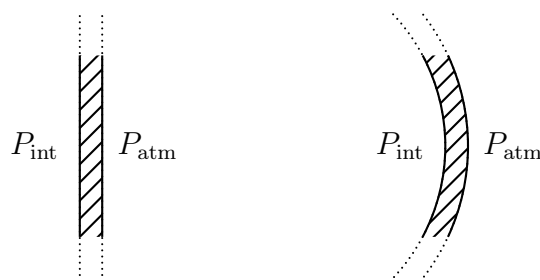
Pour un système confiné en équilibre mécanique,
le travail reçu par les forces pressantes s'écrit :

$$\delta W = -P dV$$

- ◇ Nous l'utiliserons dans ce cas là ou pour des démonstrations plus générales.

★ pression « extérieure »

- ◇ Considérons deux parois à l'équilibre, l'une droite, l'autre bombée.



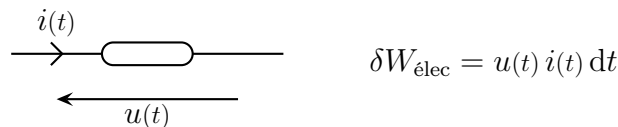
- ◇ À l'équilibre, nous pouvons écrire :
 - dans la situation ① : $P_{\text{int}} = P_{\text{atm}}$
 - dans la situation ② : $P_{\text{int}} > P_{\text{atm}}$ car il y a une force supplémentaire qui courbe / bombe la paroi
- ◇ Et pourtant en considérant le système \mathcal{S} nous pouvons écrire, avec la 3^e loi de NEWTON, $P_{\text{surf}} = P_{\text{ext}}$ et en ajoutant l'équilibre mécanique $P_{\text{surf}} = P_{\text{int}}$.
- ◇ Cela signifie qu'ici, bien que tout soit à l'équilibre, il y a $P_{\text{int}} \neq P_{\text{atm}}$!
- ◇ Le mieux, une fois de plus c'est de prendre la paroi à l'intérieur du système. Sauf que le système n'est alors plus un gaz parfait mais *en partie* constitué d'un gaz parfait.

II.3.iii – les autres

★ travail électrique

- ◇ Rien d'extraordinaire.

Un dipôle soumis à la tension $u(t)$ et traversé par le courant $i(t)$, quel qu'il soit, reçoit le travail élémentaire électrique en convention récepteur :

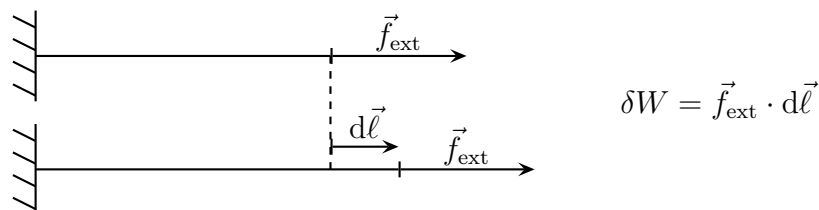


- ◇ Cette énergie est :
 - soit stockée (condensateur, bobine)
 - soit convertie en énergie interne (et alors $\Delta U > 0$ donc $\Delta T > 0$)
 - soit évacuée sous forme de chaleur, *ie.* sous forme de transfert thermique
- ◇ Dans le dernier cas, il est possible soit :
 - de considérer { air + résistor } et de dire que l'énergie reçue est électrique $W \neq 0, Q = 0$
 - de considérer { air } et de dire que l'énergie reçue l'est par transfert thermique $W = 0, Q \neq 0$

★ allongement d'une corde

- ◇ Considérons une corde fixée à une extrémité et sur laquelle est exercée une force \vec{f}_{ext} .
- ◇ Cette corde s'allonge de $d\vec{\ell}$.

L'énergie élémentaire reçue par une corde s'allongeant de $d\vec{\ell}$ à une extrémité soumise à la force \vec{f}_{ext} vaut :



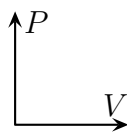
- ◇ Rien d'extraordinaire, mais il faut le rappeler, c'est tout.

II.4 – Représenter une transformation

II.4.i – diagramme de WATT

★ **présentation**

Le *diagramme de WATT* est la représentation des transformations dans le plan (P,V) où P est la pression du système considéré et V son volume.



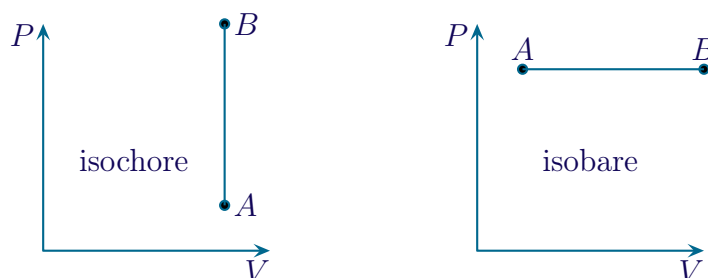
⊘ en thermodynamique, les ordonnées sont décrites avant les abscisses. Il s'agit du plan (x,y) mais du diagramme (y,x) un peu comme pour dire $y(x)$.

◇ La plupart du temps ce diagramme sera utilisé pour parler des transformations subies par un gaz dans un milieu confiné : un cylindre.

☎ Pour pouvoir mettre un point dans le diagramme de WATT, il est nécessaire de connaître **la** pression du système, *ie.* il faut que le système soit en équilibre mécanique.

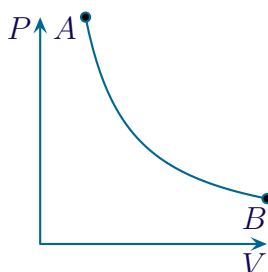
★ **transformations usuelles**

◇ Pour un système quelconque, une isochore entre les états A et B se représente par une portion verticale dans le diagramme de WATT et une isobare par une portion horizontale.



◇ Traçons qualitativement une transformation isotherme d'un gaz parfait.

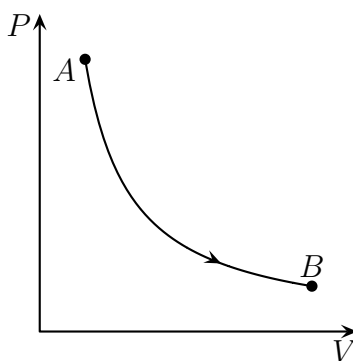
◇ Pour un gaz parfait, $PV = nRT$ et donc, pour une isotherme : $P = \frac{nRT}{V} = \frac{C^{te}}{V}$.



II.4.ii – lire le diagramme de WATT

★ **voir le travail fourni**

◇ Imaginons une transformation quelconque dans le diagramme de WATT.



Mettre un point dans un diagramme signifie que l'état du système est connu, *ie.* qu'il est en équilibre mécanique.

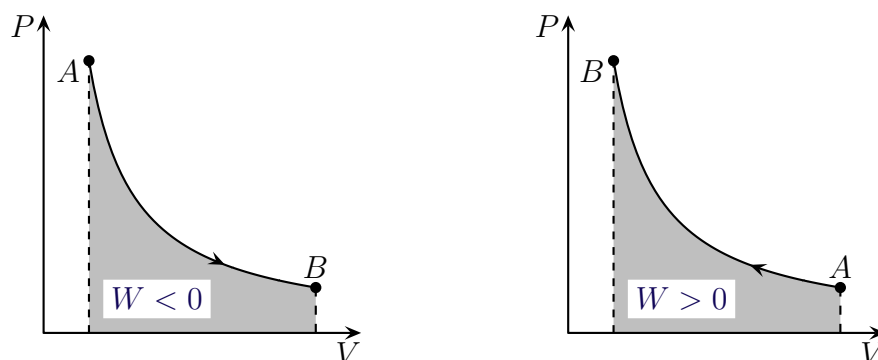
- ◇ Dans ces conditions, si le diagramme de WATT est associé à un système confiné, il sera possible de calculer le travail avec $\delta W = -P dV$ **dès lors qu'une courbe est tracée**. Et ainsi :

$$W = \int \delta W = \int -P dV = - \int P(V) dV$$

L'aire sous une courbe de transformation dans le diagramme de WATT est égale, au signe près, au travail reçu par le système lors de cette transformation.

- ⊛ si V est le volume du cylindre et non celui du gaz (ce qui est fréquemment le cas), alors la loi ci-dessous n'est plus valide.

- ◇ Maintenant, il **faut** faire attention au signe.

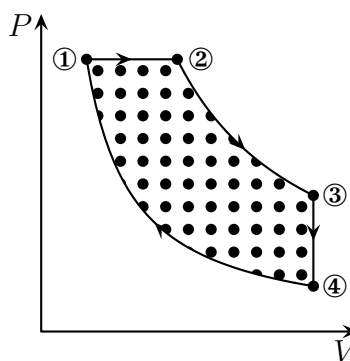
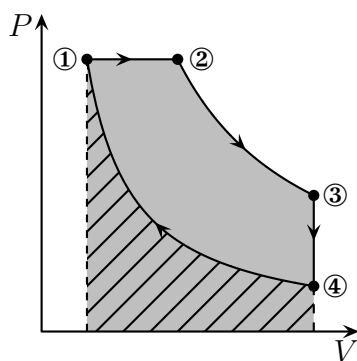


Lorsque le volume d'un système augmente, il fournit de l'énergie à l'extérieur, *ie.* $W < 0$.
Lorsque le volume d'un système diminue, il reçoit de l'énergie de la part de l'extérieur, *ie.* $W > 0$.

★ cas des cycles

Une suite de transformation constitue un *cycle* si l'état final est identique à l'état initial.

- ◇ Bien sûr il faut qu'il se passe quelque chose !
◇ Imaginons une suite de transformations telle que cela constitue un cycle.



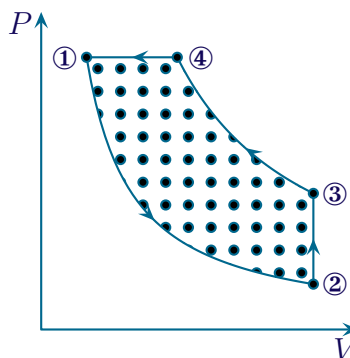
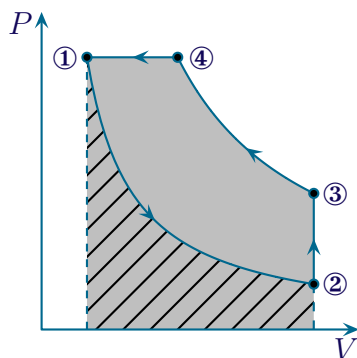
◇ Déterminons le travail W reçu sur l'ensemble du cycle. Nous pouvons déjà écrire $W = W_{123} + W_{341}$ avec :

- $|W_{123}|$ est l'aire de la surface
- $|W_{341}|$ est l'aire de la surface
- <

◇ Et ainsi comme $W_{123} < 0$ et $W_{341} > 0$, nous arrivons à $W < 0$ où $|W|$ est l'aire représentée en

◇ Globalement, sur un cycle, le système a effectivement fourni de l'énergie.

◇ Faisons de même sur un cycle parcouru dans l'autre sens.



◇ Déterminons le travail W reçu sur l'ensemble du cycle. Nous pouvons déjà écrire $W = W_{123} + W_{341}$ avec :

- $|W_{123}|$ est l'aire de la surface
- $|W_{341}|$ est l'aire de la surface
- <

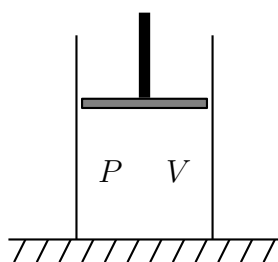
◇ Et ainsi comme $W_{123} > 0$ et $W_{341} < 0$, nous arrivons à $W > 0$ où $|W|$ est l'aire représentée en

◇ Globalement, sur un cycle, le système a effectivement reçu de l'énergie.

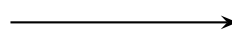
II.4.iii – comparaison entre deux chemins

★ description

◇ Considérons $n = 0,5$ mol d'un GP diatomique enfermé dans un cylindre subissant une transformation telle que :

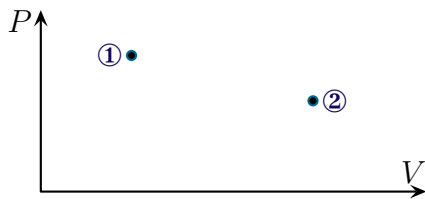


$$\begin{matrix} P_1 \\ V_1 = 5,0 \text{ L} \\ T_1 = 287 \text{ K} \end{matrix}$$



$$\begin{matrix} P_2 \\ V_2 = 20 \text{ L} \\ T_2 = 350 \text{ K} \end{matrix}$$

◇ Représentons ce que cela donne sur un diagramme de WATT.

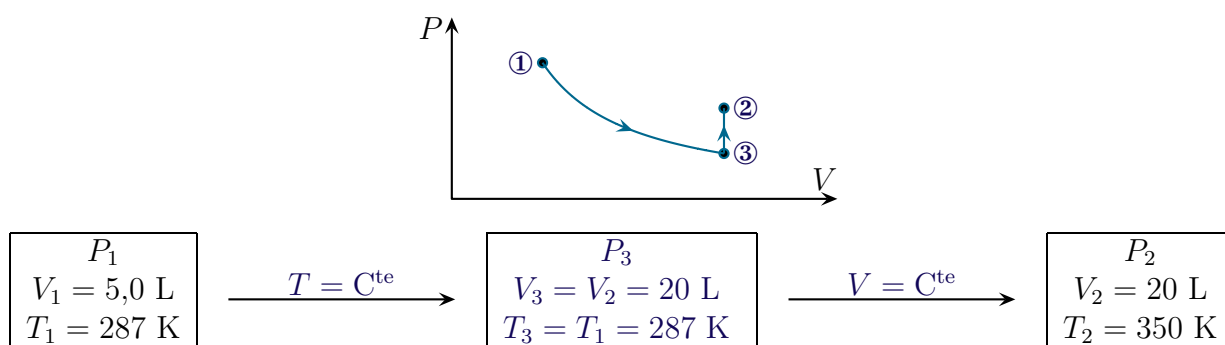


◇ Envisageons deux chemins : isotherme puis isochore d'une part, isochore puis isotherme d'autre part.

◇ Cherchons pour chacun de ces chemins le bilan énergétique total, à savoir les trois termes dans $\Delta U = W + Q$

★ premier chemin : isotherme puis isochore

◇ Représentons et symbolisons les transformations



🕒 variation d'énergie interne

◇ Il s'agit d'un gaz parfait donc nous pouvons écrire tout de suite **sans nous préoccuper des états intermédiaires** :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = 6,5 \text{ hJ}$$

🕒 travail reçu

◇ Tout d'abord, nous pouvons naturellement écrire $W = W_{13} + W_{32}$, *ie.* le travail reçu est la somme des travaux reçus sur chaque étape.

◇ La transformation $3 \rightarrow 2$ est isochore, il n'y a donc pas de variation de volume et donc, ici, de mouvement du piston. Autrement dit : $W_{32} = 0$.

◇ Pour W_{13} , il s'agit de calculer le travail reçu par un système fermé dont l'évolution est représentée dans un diagramme de WATT : c'est facile!

◇ Comme l'évolution est représentée dans le diagramme de WATT, cela signifie que l'état du système est connu à chaque instant et en particulier que **la** pression est connue.

◇ Cela implique que l'énergie élémentaire fournie par les forces de pression s'écrit $\delta W = -P dV$ et ainsi :

$$W_{13} = \int_1^3 \delta W = \int_1^3 -P dV = - \int_1^3 \frac{nRT}{V} dV$$

◇ Or $T = C^{te} = T_1$ donc :

$$W_{13} = - \int_1^3 \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_1^3 \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_1} = -1,7 \text{ kJ}$$

- ◇ Le signe est cohérent puisque le gaz est en train de se détendre.
- ◇ Finalement $W = W_{13} + W_{32} = -1,7 \text{ kJ}$.

🕒 variation d'énergie interne

- ◇ À moins d'un chauffage contrôlé par une résistance chauffante, il n'existe pas de formule pour calculer directement Q .
- ◇ Nous allons déduire Q du premier principe.
- ◇ Pour cela, comme précédemment, nous allons séparer la transformation en deux $Q = Q_{13} + Q_{32}$.
- ◇ Sur la transformation ① → ③ :

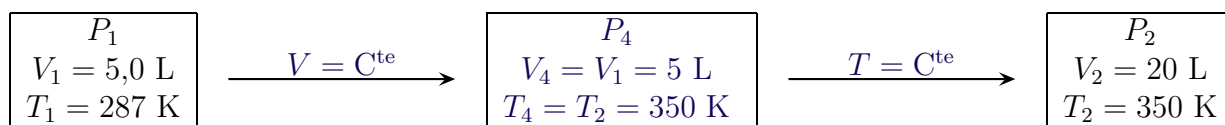
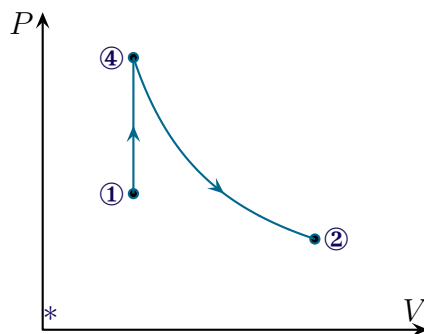
$$Q_{13} = \Delta U_{13} - W_{13} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_3 - T_1) - W_{13} = -W_{13} = n R T_1 \ln \frac{V_3}{V_1} = 1,7 \text{ kJ}$$

- ◇ Pendant que le gaz se détendait il perdait naturellement de l'énergie (puisque'il en fournissait à l'extérieur). Il aurait donc du voir sa température diminuer. Pour que tel ne soit pas le cas (isotherme) il fut nécessaire de lui apporter de l'énergie par transfert thermique $Q_{13} > 0$: c'est cohérent.
- ◇ Sur la transformation ③ → ② :

$$Q_{32} = \Delta U_{32} - W_{32} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_3 - T_2) - W_{32} = C_V (T_2 - T_3) = 6,5 \text{ hJ}$$

- ◇ Finalement : $Q = Q_{13} + Q_{32} = Q = 2,3 \text{ kJ}$.

★ deuxième chemin : isochore puis isotherme



🕒 variation d'énergie interne

- ◇ Comme tout à l'heure :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = 6,5 \text{ hJ}$$

🕒 travail reçu

- ◇ Séparons le chemin en deux : $W = W_{14} + W_{42}$.
- ◇ La transformation ① → ④ est isochore, il n'y a donc pas de variation de volume et donc, ici, de mouvement. Autrement dit : $W_{32} = 0$.
- ◇ Pour W_{42} , nous pouvons procéder comme au dessus :

$$\begin{aligned}
 W_{42} &= \int_4^2 \delta W = \int_4^2 -P dV = - \int_4^2 \frac{nRT}{V} dV \stackrel{T \equiv T_2}{=} - \int_4^2 \frac{nRT_2}{V} dV \\
 &= -nRT_2 \int_4^2 \frac{dV}{V} = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_4} = -2,0 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

- ◇ Le signe est cohérent puisque le gaz est en train de se détendre.
- ◇ Finalement $W = W_{14} + W_{42} = -2,0 \text{ kJ}$.

🔗 variation d'énergie interne

- ◇ Séparons la transformation en deux $Q = Q_{14} + Q_{42}$.
- ◇ Sur la transformation ① → ④ :

$$Q_{14} = \Delta U_{14} - W_{14} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_4 - T_1) - W_{14} = C_V (T_4 - T_1) = 6,5 \text{ kJ}$$

- ◇ Sur la transformation ④ → ② :

$$Q_{42} = \Delta U_{42} - W_{42} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_4 - T_2) - W_{42} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_4} = 2,0 \text{ kJ}$$

- ◇ Finalement : $Q = Q_{14} + Q_{42} = Q = 2,7 \text{ kJ}$.

★ morale

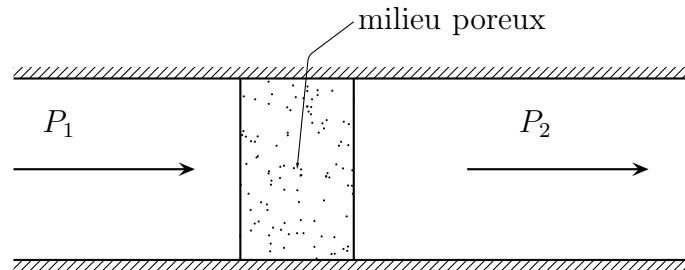
- ◇ Nous pouvons constater que la variation d'énergie interne ne dépend pas de la manière dont le système évolue de ① à ②.
- ◇ En revanche, nous pouvons constater qu'il n'en est pas de même pour Q et W pour lesquelles il **faut** connaître exactement la transformation pour les calculer.

III – Vers une nouvelle fonction d'état

III.1 – Exemple fondamental : détente de JOULE – THOMSON

III.1.i – ce dispositif aussi ...

◇ Considérons le dispositif suivant.



◇ Il s'agit d'un simple tuyau calorifugé dans lequel un gaz circule lentement et au milieu duquel il y a un milieu poreux (boule de cotons, grillage finement tressé, ...). À l'entrée, la pression vaut P_1 et à la sortie la pression vaut P_2 .

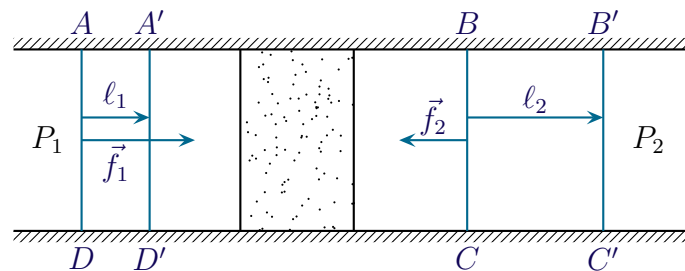
◇ De plus nous allons considérer que le régime est stationnaire.

III.1.ii – ... conserve quelque chose

◇ Il faut faire attention lors de l'étude de tels **dispositifs ouverts** : nous ne pouvons utiliser les lois de la physique que sur des **systèmes fermés**. Il faut donc faire particulièrement attention à sa définition !

◇ Le système \mathcal{S} est un système fermé que nous allons étudier entre t et $t + dt$. Il est constitué de :

- de tout ce qui est à l'intérieur de $ABCD$ à l'instant t
- de tout ce qui est à l'intérieur de $A'B'C'D'$ à l'instant $t + dt$



★ le premier principe

◇ Pour ce système, le premier principe s'écrit :

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

◇ Étant donné que les parois sont calorifugées, les transferts thermiques vont être nuls : $Q = 0$.

◇ Remarquons aussi qu'il n'y a pas de transfert thermique à travers les faces AD et BC car le gaz qui arrive est homogène.

★ réécrire la variation d'énergie

- ◇ Puisque l'écoulement est lent, alors l'énergie cinétique peut être négligée.
- ◇ Comme il s'agit d'un gaz, l'énergie potentielle (et ses variations) peut être négligée.
- ◇ En ce qui concerne l'énergie interne, la variation s'écrit, grâce à l'extensivité :

$$\Delta U = U(A'B'C'D') - U(ABCCD) = U(AA'D'D) + U(A'BCD',t) - U(A'BCD',t+dt) - U(BB'C'C)$$

- ◇ Or, parce que le régime est stationnaire : $U(A'BCD',t) = U(A'BCD',t+dt)$.
- ◇ De plus, en notant U_1 et U_2 les énergies internes contenues dans les volumes $AA'D'D$ et $BB'C'C$, nous obtenons :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

★ le travail reçu

- ◇ Les forces qui s'exercent sur les systèmes sont :
 - les forces de contact entre le tuyau et le gaz qui ne travaillent pas car il y a glissement sans frottement
 - les forces de pression exercées par le reste du gaz à l'entrée et à la sortie
- ◇ Le travail des forces pressantes vaut :

$$W = \vec{f}_1 \cdot d\vec{\ell}_1 + \vec{f}_2 \cdot d\vec{\ell}_2 = +P_1 s \ell_1 - P_2 s \ell_2$$

- ◇ Ce qui donne $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$ en notant V_1 et V_2 les volumes $AA'D'D$ et $BB'C'C$.

★ rassemblement

- ◇ Tout comptes faits, nous obtenons :

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad \rightsquigarrow \quad (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = 0$$

- ◇ En d'autres termes, la grandeur $U + PV$ est conservée dans ce dispositif.

III.2 – Enthalpie

III.2.i – expression

L'*enthalpie* d'un système est une fonction d'état notée H et valant $H = U + PV$ où P est la pression du système et V son volume.
L'enthalpie est une grandeur énergétique.

- ◇ Étant donné que U est une fonction d'état et que P et V sont des fonctions d'état, il est normal que l'enthalpie soit aussi une fonction d'état.
- ☛ *Remarque* : Nous verrons dans la suite que suivant les contraintes imposées au système, il est plus rapide d'utiliser soit U soit H pour son étude.

III.2.ii – lien entre H et Q pour une monobare entre deux états d'équilibre

★ exemple

- ◇ Considérons un système fermé quelconque évoluant entre deux états d'équilibre ① et ② suivant une transformation monobare.
- ◇ L'équilibre du début impose $P_1 = P_{\text{ext}}$ et celui de la fin $P_2 = P_{\text{ext}}$.
- ◇ Le premier principe s'écrit donc, pour un système globalement au repos et en notant W_{press} le travail fourni par les forces pressantes et W_{autre} le travail fourni par les autres forces :

$$\Delta U = Q + W_{\text{press}} + W_{\text{autre}}$$


- ◇ En ce qui concerne les forces pressantes, nous pouvons écrire $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ soit, comme la pression extérieure est constante :

$$W_{\text{press}} = \int \delta W_{\text{press}} = - \int P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

- ◇ Cela donne $\Delta U = Q + W_{\text{autre}} - P_{\text{ext}} \Delta V$ puis :

$$\begin{aligned} \Delta U + P_{\text{ext}} \Delta V &= Q + W_{\text{autre}} \\ U_2 - U_1 + P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) &= Q + W_{\text{autre}} \\ (U_2 + P_{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P_{\text{ext}} V_1) &= Q + W_{\text{autre}} \\ (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) &= Q + W_{\text{autre}} \\ H_2 - H_1 = \Delta H &= Q + W_{\text{autre}} \end{aligned}$$

- ◇ Cette relation est souvent notée $\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}}$ pour bien insister sur le fait que la pression (extérieure) doit être constante.

 Il ne faut pas retenir ni utiliser $\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}}$ car pour que cette relation fonctionne, il faut non seulement $P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$, mais aussi (et surtout !) que le système soit en équilibre dans les états initial et final.

- ◇ Il existe un cas pour lequel nous pouvons être sûr que le système est à l'équilibre avec l'extérieur dans les états initial et final.

Lors d'une transformation **isobare**, pour un système globalement au repos, nous pouvons écrire :

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q_P + \delta W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

→ Q_P est le transfert thermique reçu

→ W_{autre} est le travail reçu par les forces autres que pneumatiques

- ◇ Insistons une fois de plus sur les deux points suivants :

- Q_P n'est autre que le Q normal, la notation P n'étant là que pour rappeler que la transformation doit se faire avec un pressostat
- ce n'est vrai pour une transformation monobare **que** s'il y a équilibre avec le pressostat au début et à la fin

★ interprétation

- ◇ Finalement nous pouvons voir que le travail des forces pressantes a été « passé de l'autre côté » pour être associé à l'énergie interne sous la forme du produit PV .

- ◇ C'est le même genre de manipulation que nous avons faites pour l'énergie potentielle.
- ◇ Nous pouvons donc voir l'enthalpie comme de l'énergie interne qui incluerait le travail des forces pression.
- ◇ C'est la raison pour laquelle l'enthalpie est particulièrement adapté aux problèmes où la pression est bien connue et où les travaux des forces associés n'ont pas d'intérêt. C'est le cas de :
 - la calorimétrie
 - les réaction chimique (en général)
 - les machines à écoulement (comme la détente de Joule – THOMSON)

III.2.iii – lien entre H et T

- ◇ Considérons un système subissant une transformation isobare et ne recevant pas de travail de la part des forces autres que les forces de pression.
- ◇ Alors la relation précédente s'écrit $\Delta H = Q_P$ soit, en version infinitésimale $dH = \delta Q_P$.
- ◇ L'expérience montre que pour un système homogène (donc qui contient en particulier une seule phase), lorsqu'il y a un transfert thermique, la température change.
- ◇ Nous posons alors $dH = C_P dT$.

La *capacité thermique à pression constante* d'un corps est définie par :

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

- ◇ La capacité thermique à pression constante représente l'énergie à fournir à un corps pour que sa température s'élève d'un degré.
- ◇ Comme les corps se dilatent, le fait d'augmenter la température va augmenter le volume, le système va donc « pousser » ce qu'il y a autour de lui et fournir de l'énergie.
- ◇ En conséquence de quoi l'énergie fournie au système par transfert thermique sert non seulement à élever la température mais aussi à dilater le corps.

Pour tout corps thermoélastique usuel : $C_P > C_V$.

III.2.iv – les phases condensées

★ première approximation

- ◇ Faisons une application numérique.
- ◇ Imaginons un volume $V = 1,0$ L d'eau liquide à une pression et une température usuelle subissant une élévation de température de $\Delta T = 1,0$ K.
- ◇ La variation d'énergie interne vaut alors $\Delta U = m c_\ell \Delta T = 4,2$ kJ.
- ◇ Pour ce volume, le produit PV vaut $PV = 10^5 \times 10^{-3} = 10^2$ J.
- ◇ En négligeant le produit PV dans l'état initial $10^2 \ll 4,2 \cdot 10^3$ devant la valeur dans l'état final, il faudrait augmenter la pression jusqu'à d'environ $P_f = \frac{\Delta U}{V} = 42$ bar pour que la variation $\Delta(PV)$ soit de l'ordre de ΔU .

Pour les phases condensées, nous pouvons écrire $\Delta H \simeq \Delta U$.

- ◇ En fait cela revient à (au choix) :
 - négliger le travail des forces de pression

→ négliger la dilatation

★ deuxième approximation

- ◇ Regardons les choses de plus près. Pour une phase condensée, les molécules sont très proches les unes des autres (bien plus que dans un gaz), il y a donc beaucoup d'interaction entre elles.
- ◇ Toutes ces interactions vont mettre en jeu de nombreuses énergie potentielles et toutes ces énergies seront, finalement, bien plus importantes que le produit PV , *ie.* :

$$U \gg PV \quad \text{et} \quad H \gg PV$$

Pour les phases condensées, nous pouvons écrire $H \simeq U$.

- ◇ Remarquons que ce n'est pas exactement la même approximation que la précédente.

III.3 – Autour du trio H , U et gaz parfait

III.3.i – la 2^e loi de JOULE

DEUXIÈME LOI DE JOULE

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

- ◇ En fait, c'est tout à fait normal. Écrivons ce qu'il en est pour un gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT = U(T) + nRT$$

★ transformation quelconque

Pour un gaz parfait subissant une transformation quelconque, nous pouvons écrire sur une faible plage de température :

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

- ◇ La démonstration est rapide. Comme la plage de température est « faible », nous pouvons considérer $C_P \simeq C_P^{\text{te}}$ et ainsi :

$$\Delta H = \int dH = \int C_P dT = C_P \int dT = C_P \Delta T$$

★ détente de JOULE – THOMSON

- ◇ Imaginons que la détente d'un gaz parfait soit réalisée avec un gaz parfait.
- ◇ Alors, pour ce gaz, nous pouvons écrire $\Delta H = 0$.
- ◇ Et comme le gaz parfait suit la 2^e loi de JOULE, alors $\Delta T = 0$.

La variation de température d'un gaz parfait subissant une détente de JOULE – THOMSON est nulle.

- ◇ C'est le 2^e (et dernier) exemple pour lequel nous avons simultanément $Q = 0$ et $\Delta T = 0$.
- ◇ Rappelons qu'interdire les transferts thermique implique en général des variations de température, tout comme l'interdiction de variation de volume va impliquer des variations de pression.

★ **résultat admis**

Un corps homogène suit les deux lois de JOULE si et seulement s'il s'agit d'un gaz parfait.

- ◇ Pour vérifier expérimentalement si un corps (un gaz en fait) suit les deux lois de JOULE, il suffit de lui faire subir les détentes de JOULE – Gay-Lussac et JOULE – THOMSON.
- ◇ Comme ces détentes se font à énergie interne et enthalpie constantes, nous avons :
 - $\Delta T = 0$ lors de la détente de JOULE – GAY-LUSSAC lorsque le gaz obéit à la première loi de JOULE
 - $\Delta T = 0$ lors de la détente de JOULE – THOMSON lorsque le gaz obéit à la deuxième loi de JOULE

III.3.ii – version allégée de la relation de MAYER

- ◇ Dérivons l'expression de l'enthalpie :

$$H(T) = U(T) + PV = U(T) + nRT \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dH(T)}{dT} = \frac{dU(T)}{dT} + \frac{d}{dT}(nRT)$$

- ◇ Or pour un gaz parfait :

$$C_V = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{dU(T)}{dT} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\partial H(T)}{\partial T} = \frac{dH(T)}{dT}$$

- ◇ Nous arrivons ainsi à $C_P = C_V + nR$.

Pour un gaz parfait, la RELATION DE MAYER s'écrit $C_P - C_V = nR$.

- ☛ *Remarque* : la vraie relation de MAYER donne la différence $C_P - C_V$ dans le cas général.

La capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz parfait vaut :

→ $C_m = 5 \times \frac{1}{2} R$ pour un gaz monoatomique

→ $C_m = 7 \times \frac{1}{2} R$ pour un gaz diatomique à des températures usuelles

III.3.iii – réécriture de C_P et C_V

Le rapport des capacités thermique à pression et volume constant est noté γ , coefficient

sans dimension qui ne porte pas de nom : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

Le coefficient γ est caractéristique d'un corps.

Le coefficient γ vaut pour un gaz parfait :

$$\rightarrow \gamma = \frac{5}{3} \text{ pour un gaz monoatomique}$$

$$\rightarrow \gamma = \frac{7}{5} \text{ pour un gaz diatomique à des températures usuelles}$$

☞ *Remarque* : le coefficient γ est parfois appelé le coefficient isentropique pour des raisons qui s'éclaireront dans le chapitre suivant.

◇ Ce coefficient suffit à retrouver, pour un gaz parfait, les capacités thermiques à volume et pression constantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{C_P}{C_V} \\ C_P - C_V = nR \end{array} \right. \rightsquigarrow \left\{ \begin{array}{l} C_P - \gamma C_V = 0 \\ C_P - C_V = nR \end{array} \right. \rightsquigarrow \left\{ \begin{array}{l} C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \end{array} \right.$$

◇ Ce n'est pas qu'il faille connaître ces relations par cœur, mais il faut savoir les retrouver.

Connaître le coefficient γ d'un gaz parfait c'est connaître parfaitement son comportement thermique.

III.4 – Retour sur la transformation adiabatique

III.4.i – loi de LAPLACE

LOI DE LAPLACE

Un gaz parfait subissant une transformation adiabatique et suffisamment lente obéit aux relations :

$$PV^\gamma = C^{\text{te}} ; \quad TV^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}} ; \quad T^\gamma P^{(1-\gamma)} = C^{\text{te}}$$

◇ Nous retiendrons $PV^\gamma = C^{\text{te}}$ car c'est la plus facile à mémoriser mais nous utiliserons celle concernant les variables utiles.

◇ Pour le montrer, considérons une transformation adiabatique d'un gaz parfait en équilibre mécanique, *ie.* tel que nous puissions définir la pression du système.

◇ D'une part, nous avons $dU \stackrel{\text{GP}}{=} C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$.

◇ De plus le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W \stackrel{\text{adiab}}{=} \delta W \stackrel{\text{lent}}{=} -P dV \stackrel{\text{GP}}{=} -\frac{nRT}{V} dV$$

◇ Et en regroupant :

$$-\frac{nRT}{V} dV = \frac{nR}{\gamma - 1} dT \rightsquigarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \rightsquigarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

◇ En prenant l'exponentielle, cela donne :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-(\gamma-1)} \rightsquigarrow \frac{T_2}{T_1} \times \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma-1)} = 1 \rightsquigarrow \frac{T_2 V_2^{(\gamma-1)}}{T_1 V_1^{(\gamma-1)}} = 1$$

◇ En d'autres termes $T V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}}$.

◇ Pour trouver les autres relations, nous allons nous servir de la loi des gaz parfaits :

$$T \left(\frac{n R T}{P}\right)^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow T T^{(\gamma-1)} P^{1-\gamma} = C^{\text{te}'} \rightsquigarrow T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{\text{te}'}$$

◇ De même :

$$\frac{P V}{n R} \times V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow P V V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}'} \rightsquigarrow P V^\gamma = C^{\text{te}'}$$

⊛ le plus difficile à voir c'est si la transformation est bien du début à la fin suffisamment lente, il ne faut pas d'explosion, de chocs et, surtout, il faut un gaz tout le temps homogène! Dans le prochain chapitre nous traduirons cette condition sous une autre forme plus intuitive.

📖 lors de la démonstration, nous avons aussi utilisé l'hypothèse $\gamma(T) = C^{\text{te}}$, ce qui est très fréquent car découle des hypothèses usuelles $C_V(\mathcal{X})$ et $C_P(\mathcal{X})$.

III.4.ii – vision dans le diagramme de WATT

◇ Imaginons une transformation adiabatique d'un gaz parfait dans le diagramme de WATT, une transformation que nous pouvons représenter.

◇ Comme nous pouvons la représenter, la pression est définie. Toutes les conditions sont réunies pour utiliser la loi de LAPLACE.

◇ Nous avons ainsi :

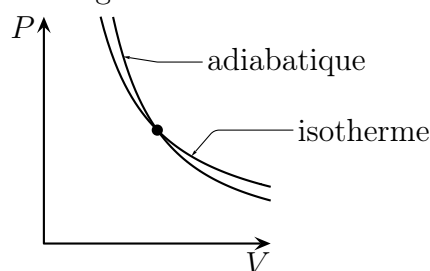
$$P V^\gamma = P_0 V_0^\gamma \rightsquigarrow P = \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \rightsquigarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^{(\gamma+1)}} = -\gamma \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \times \frac{1}{V} = -\gamma \frac{P}{V}$$

◇ Comparons avec une isotherme :

$$P V = n_0 R T_0 \rightsquigarrow P = \frac{n_0 R T_0}{V} \rightsquigarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{n_0 R T_0}{V^2} = -\frac{n_0 R T_0}{V} \times \frac{1}{V} = -\frac{P}{V}$$

◇ Nous pouvons donc constater que, en valeur absolue, la pente d'une adiabatique est γ fois plus élevée que la pente d'une isotherme.

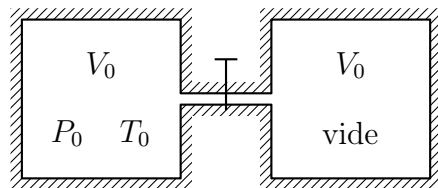
Une adiabatique se représente par une courbe plus verticale qu'une isotherme dans le diagramme de WATT.



III.4.iii – détente de JOULE – GAY-LUSSAC, variante

★ nouvelle expérience – analyse

◇ Reprenons la détente de JOULE – GAY-LUSSAC avec un gaz parfait.



- ◇ Cette fois, au lieu d'ouvrir le robinet et de le laisser ouvert jusqu'à la fin, nous allons l'ouvrir et le fermer dès que l'écoulement se sera arrêté.
- ◇ Cela change quoi? Eh bien cela change qu'une fois le robinet fermé il n'y a plus d'échange d'énergie entre les deux enceintes : plus de travail, plus de transfert thermique.
- ◇ Or si l'écoulement s'est arrêté, cela prouve qu'il y avait équilibre mécanique, mais rien ne dit *a priori* qu'il y avait équilibre thermique, nous ne pouvons donc pas le supposer.
- ◇ S'il n'y a pas l'équilibre thermique, c'est que dans les deux enceintes, il n'y a pas la même chose, *ie.* que le système est fondamentalement divisé en deux : le gaz qui est resté à gauche et celui qui est passé à droite. C'est de cette manière que nous allons analyser les choses.
- ◇ Nous allons prendre comme grandeur de description P , T et n , quantité de matière dans les enceintes à la fin.



- ◇ Les grandeurs pertinentes vont être P_0 , T_0 , V_0 et γ .
- ◇ Il y a 6 inconnues, donc 6 lois à écrire :
- les équations d'état des gaz parfaits dans les deux enceintes
 - les lois de conservation : celles de la quantité de matière et celle de l'énergie
 - l'équilibre mécanique
 - il reste une loi qui sera une loi thermodynamique ... la loi de LAPLACE
- ◇ Nous prendrons pour les applications numériques, $T_0 = 300$ K, $P_0 = 1,0$ bar, $V_0 = 10$ L et $\gamma = 1,40$.

★ arrêt de l'écoulement

- ◇ Le seul équilibre final que nous ayons à traduire, c'est l'équilibre mécanique.
- ◇ Ici, comme il n'y a pas plus d'écoulement juste avant que le robinet ne soit à nouveau fermé, cela implique $P_1 = P_2$.

★ conservation de l'énergie

- ◇ Pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous avons montré que pour le système constitué de tout ce qu'il y avait à l'intérieur des deux enceintes, nous pouvions écrire $\Delta U = 0$.
- ◇ Ici, en utilisant l'extensivité et le fait qu'il s'agissent de gaz parfaits, cela donne :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 C_{V,m} (T_1 - T_0) + n_2 C_{V,m} (T_2 - T_0) = \frac{n_1 R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) + \frac{n_2 R}{\gamma - 1} (T_2 - T_0)$$

◇ Comme $\Delta U = 0$, nous obtenons :

$$0 = n_1 R (T_1 - T_0) + n_2 R (T_2 - T_0) = n_1 R T_1 + n_2 R T_2 - (n_1 + n_2) R T_0 \quad \rightsquigarrow \quad P_1 V_0 + P_2 V_0 - P_0 V_0 = 0$$

◇ Ce qui conduit à $P_1 = P_2 = \frac{P_0}{2} = 0,50$ bar.

★ **écoulement lent**

- ◇ En regardant uniquement le gaz resté dans le compartiment de gauche, nous pouvons constater qu'il subit une transformation adiabatique (car comme tout se passe vite, les échanges thermiques entre les deux gaz n'ont pas le temps de se faire).
- ◇ Si la transformation est rapide au niveau thermique, elle est lente au niveau mécanique : il n'y a pas d'explosion, pas de choc et, pour le gaz considéré (celui qui reste à gauche), les vitesses de l'écoulement sont loin d'atteindre celle du son.
- ◇ Nous pouvons donc utiliser la loi de LAPLACE. Comme nous ne connaissons pas bien le volume initial du gaz qui, **à la fin** reste dans le compartiment de gauche, il vaut mieux utiliser la version qui utilise T et P .
- ◇ Cela donne :

$$P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad T_1 = T_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

- ◇ Numériquement : $\frac{P_0}{P_1} = 2$ d'où $T_1 = 246 \text{ K}$.

★ **et après ?**

- ◇ Grâce à cela, nous pouvons en déduire $n_1 = \frac{P_1 V_0}{R T_1} = 0,24 \text{ mol}$.
- ◇ Puis, avec la conservation de matière : $n_2 = n_0 - n_1 = 0,16 \text{ mol}$ où $n_0 = \frac{P_0 V_0}{R T_0} = 0,40 \text{ mol}$.
- ◇ Il reste $T_2 = \frac{P_2 V_0}{n_2 R} = 384 \text{ K}$.

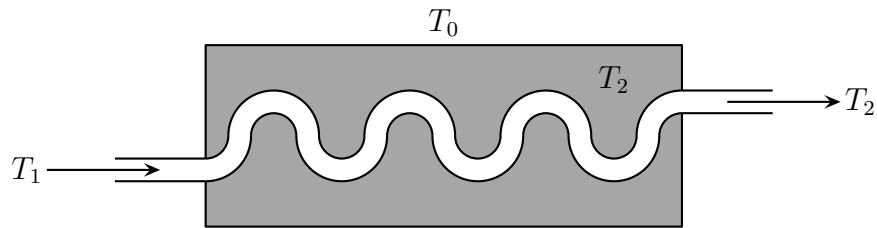
★ **il y a une variation de température !**

- ◇ Comme nous pouvons le constater, il y a une variation de température pour un gaz parfait subissant une détente de JOULE – GAY-LUSSAC !
- ◇ En fait, non, nous ne pouvons pas dire cela. Nous pouvons juste affirmer qu'il y a eu des variations locales de températures mais si nous remettons les deux enceintes en contact thermiques, alors, à la fin de tous les échanges, il y aura bien la température T_0 .
- ◇ Aucun des deux gaz présents dans les enceintes ① et ② ne subit de détente de JOULE – GAY-LUSSAC :
 - le gaz qui reste dans ① ne se détend pas dans le cas le volume qu'il gagne n'était pas initialement vide ;
 - le gaz qui passe dans ② a reçu du travail par mouvement : son extrémité gauche a été poussée par le gaz restée dans ①.

III.5 – Calorimétrie, méthode électrique

III.5.i – dispositif – analyse

- ◇ Considérons le dispositif suivant.



- ◇ Il s'agit d'un serpentin passant dans un réservoir d'eau. Lors du fonctionnement, le serpentin est parcouru par un courant de gaz de débit massique $D = 0,47 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$. En régime permanent, les températures valent $T_1 = 373 \text{ K}$ à l'entrée, $T_2 = 310 \text{ K}$ à la sortie et pour le réservoir et $T_0 = 293 \text{ K}$ pour l'atmosphère. La pression est constante le long du tuyau.
- ◇ La capacité thermique du réservoir a été mesurée et vaut $C = 4,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$.
- ◇ Le but va être de déterminer la capacité thermique du gaz qui circule sachant que le réservoir n'est pas calorifugé.

★ analyse

- ◇ Le gaz chaud va entrer et se refroidir au fur et à mesure qu'il parcourt le serpentin.
- ◇ L'énergie qu'il aura perdue, c'est le réservoir qui l'aura récupérée pour se réchauffer et élever sa propre température.
- ◇ En régime permanent, toute l'énergie reçue par le réservoir est retransmise dans l'atmosphère. Autrement dit, toute l'énergie perdue par la circulation de gaz est directement rejetée dans l'atmosphère.
- ◇ Dans un premier temps nous allons évaluer les pertes thermiques du réservoir.

III.5.ii – pertes thermiques

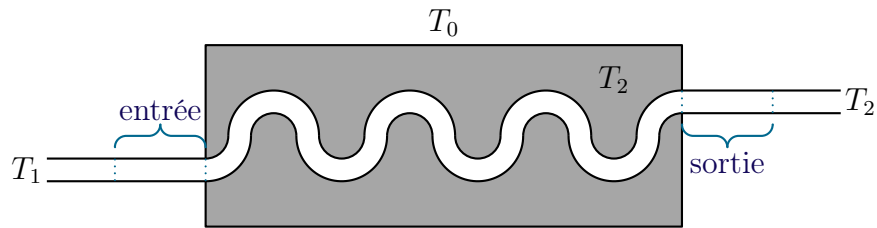
- ◇ Pour cela, admettons qu'à ces échelles d'écart de température, la puissance transférée est proportionnelle à $T_0 - T$ où T est la température du réservoir et stoppons l'arrivée du gaz.
- ◇ Pendant la durée dt le réservoir va alors évoluer à pression constante, n'échangeant de l'énergie avec l'atmosphère que sous forme de transfert thermique.
- ◇ Nous avons ainsi $dH = \delta Q = -k(T - T_0) dt < 0$.
- ◇ De plus comme le réservoir est constitué de phases condensées, $dH = C dT$.
- ◇ Cela donne donc :

$$C dT = -k(T - T_0) dt \quad \rightsquigarrow \quad C \frac{dT}{dt} + kT = kT_0$$

- ◇ C'est une équation différentielle dont la solution est $T(t) = (T_2 - T_0)e^{-kt/C} + T_0$.
- ◇ Expérimentalement, pour $t = 10 \text{ min}$, nous mesurons $T - T_2 = -2,0 \text{ K}$. Nous pouvons alors en déduire $k = 0,83 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

III.5.iii – capacité thermique d'un gaz

- ◇ Il s'agit ici d'un dispositif à écoulement analogue à la détente de JOULE – THOMSON.
- ◇ Nous allons étudier le système fermé \mathcal{S} entre les instants t et $t + dt$ constitué de :
 - à t : le gaz qui va entrer entre t et $t + dt$ et tout le réservoir
 - à $t + dt$: le gaz qui est sorti entre t et $t + dt$ et tout le réservoir



◇ Le premier principe s'écrit, pour ce système $\Delta U = Q + W$.

★ conservation de la masse

◇ Comme le système considéré est fermé, sa masse est constante.

◇ Comme la masse qui est à l'intérieur du réservoir (gaz compris) est toujours la même (régime stationnaire oblige), cela implique que la masse de la portion d'entrée m_e est égale à la masse de la portion de sortie m_s .

◇ Nous le noterons $m_e = m_s \stackrel{\text{not}}{=} m$.

★ réécrire ΔU

◇ Par exentivité, nous pouvons écrire :

$$\Delta U = U_s + \cancel{U_{\text{res}}(t+dt)} - U_e - \cancel{U_{\text{res}}(t)} \stackrel{\text{R.S.}}{=} U_s - U_e = m u_e - m u_s = m (u_s - u_e)$$

◇ u_e et u_s sont les énergies internes massiques.

★ réécrire $W + Q$

◇ Les seules forces qui travaillent sont les forces pressantes à l'entrée et à la sortie.

◇ Cela donne :

$$\begin{aligned} W + Q &= W_{p,e} + W_{p,s} + Q = +P_e S \ell_e - P_s S \ell_s + Q \\ &= P_e V_e - P_s V_s + k (T_0 - T_2) dt = m (P_e \mathcal{V}_e - P_s \mathcal{V}_s) + k (T_0 - T_2) dt \end{aligned}$$

◇ \mathcal{V}_e et \mathcal{V}_s sont les volumes massiques.

★ rassemblement

◇ Nous obtenons ainsi :

$$m (u_s - u_e) = m (P_e \mathcal{V}_e - P_s \mathcal{V}_s) + k (T_0 - T_2) dt \quad \rightsquigarrow \quad m (h_s - h_e) = +k (T_0 - T_2) dt$$

◇ Et en divisant par dt : $D (h_s - h_e) = k (T_0 - T_2)$.

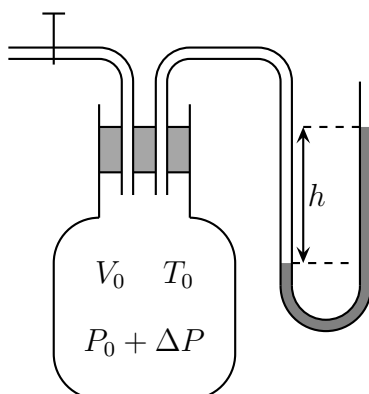
◇ En assimilant le gaz à un gaz parfait, cela donne :

$$D c_P (T_2 - T_1) = k (T_0 - T_2) \quad \rightsquigarrow \quad c_P = \frac{k (T_0 - T_2)}{D (T_2 - T_1)} = 0,46 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

III.6 – Mesure de γ , méthode de CLÉMENT – DÉSORMES

III.6.i – dispositif – analyse

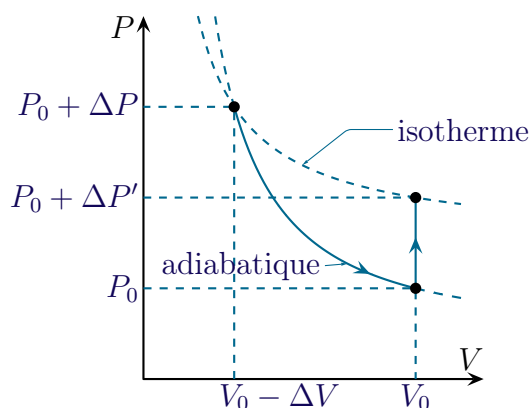
◇ Considérons le dispositif suivant.



- ◇ Nous montrerons dans un chapitre ultérieur que la différence de hauteur de liquide dans le tube coudé est proportionnel à la différence de pression entre l'intérieur du ballon et l'atmosphère.
- ◇ Au début, il y a une légère surpression dans le ballon. Le robinet est ouvert : du gaz s'échappe et aussitôt que la pression est équilibrée (une fraction de seconde) le robinet est refermé. En attendant un peu, nous pouvons voir une surpression se réinstaller.
- ◇ Pour interpréter, nous allons regarder un système que nous pouvons suivre du début à la fin { le gaz qui reste à la fin dans le ballon }

III.6.ii – représentation dans le diagramme de WATT

- ◇ Initialement, le gaz qui reste *in fine* dans le ballon a un volume $V_0 - \Delta V$ et une température T_0 (équilibre thermique avec l'atmosphère) et il y a une légère surpression $P_0 + \Delta P$.
- ◇ Lors de l'ouverture du robinet, le gaz se détend si rapidement que nous pouvons considérer la transformation adiabatique. À la fin, le volume est parfaitement connu (par définition du système) V_0 et la pression est P_0 par équilibre mécanique (il n'y a plus d'écoulement). Comme la transformation est adiabatique et qu'il s'agit d'une détente, nous sommes en droit d'imaginer que la température a légèrement baissé $T_0 - \Delta T$.
- ◇ L'attente permet à l'équilibre thermique de se rétablir. Nous avons donc à la fin T_0 , évidemment V_0 et une nouvelle surpression $P_0 + \Delta P'$ correspondant à h' .



- ◇ Le but va être d'exprimer le coefficient γ en fonction de h et h' .

- ◇ La représentation des transformations dans le diagramme de WATT permet de faire apparaître deux inconnues naturelles : $\Delta P'$ et ΔV . Ces deux inconnues sont naturelles car ce sont les coordonnées des points placés. ΔP n'est pas une inconnue car c'est la condition initiale.
- ◇ Pour déterminer ces deux inconnues, il nous faudra exprimer deux lois :
 - le fait que les points $(P_0 + \Delta P, V_0 - \Delta V)$ et (P_0, V_0) soient sur la même adiabatique
 - le fait que les points $(P_0 + \Delta P, V_0 - \Delta V)$ et $(P_0 + \Delta P', V_0)$ soient sur la même isotherme
- ◇ Le résultat de $\Delta P'$ en fonction de ΔP devrait naturellement faire intervenir γ . Il ne restera plus qu'à l'isoler.

III.6.iii – expression de γ

★ sur l'adiabatique

- ◇ Il s'agit d'un gaz parfait, la transformation est adiabatique et, parce qu'elle est suffisamment lente au niveau mécanique, nous pouvons considérer que le gaz **qui reste dans la bonbonne** est en équilibre mécanique.
- ◇ Nous pouvons donc écrire la loi de LAPLACE : $P V^\gamma = C^{\text{te}}$. Cela donne :

$$(P_0 + \Delta P) (V_0 - \Delta V)^\gamma = P_0 V_0^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right)^\gamma = 1$$

- ◇ Et en utilisant le fait que $\Delta P \ll P_0$ et $\Delta V \ll V_0$:

$$\left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \left(1 - \gamma \frac{\Delta V}{V_0}\right) = 1 \quad \rightsquigarrow \quad 1 + \frac{\Delta P}{P_0} - \gamma \frac{\Delta V}{V_0} + \text{néglig} = 1 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \gamma \frac{\Delta V}{V_0}$$

★ sur l'isotherme

- ◇ Faisons la même chose sur l'isotherme :

$$(P_0 + \Delta P) (V_0 - \Delta V) = (P_0 + \Delta P') V_0 \quad \rightsquigarrow \quad \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right) = 1 + \frac{\Delta P'}{P_0}$$

- ◇ Développons à l'ordre 1 :

$$1 + \frac{\Delta P}{P_0} - \frac{\Delta V}{V_0} + \text{néglig} = 1 + \frac{\Delta P'}{P_0} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\Delta P}{P_0} - \frac{\Delta P'}{P_0} = \frac{\Delta V}{V_0}$$

★ rassemblement

- ◇ Nous cherchons uniquement $\Delta P'$, il faut donc éliminer ΔV . Cela donne :

$$\frac{\Delta P}{P_0} - \frac{\Delta P'}{P_0} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta P}{P_0} \quad \rightsquigarrow \quad \gamma \Delta P - \gamma \Delta P' = \Delta P$$

- ◇ Et ainsi $\Delta P' = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \Delta P$.

- ◇ Oui, sauf que nous voulions γ . Cela donne : $\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta P - \Delta P'} = \frac{h}{h - h'}$.

- ◇ Ce résultat est très simple !

- ◇ Cela dit, bien que l'expérience soit simple, assurer une étanchéité suffisante de la bonbonne n'est pas, en revanche, très facile expérimentalement.

Autour du premier principe

Au niveau du cours

★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- système fermé, ouvert, transformation, état, pression, température, volume
- chaleur, travail, transfert thermique
- énergie totale, énergie interne
- cylindre, piston, chambre, turbine, compresseur
- phase condensée, gaz, gaz parfait
- énergie interne, enthalpie
- capacité thermique (ou calorifique) à volume constant, à pression constante
- thermostat, source de chaleur, pressostat
- monotherme, monobare, isotherme, isobare, isochore, adiabatique, polytropique
- le coefficient γ

★ Les grandeurs

◇ Connaitre :

- la capacité thermique massique de l'eau liquide
- les capacités thermiques molaires à volume et pression constante des gaz parfaits mono et diatomique
- l'unité de l'énergie interne, de l'enthalpie, du transfert thermique

★ Les lois

◇ Connaitre :

- et savoir prendre en compte les deux formes sous lesquelles se répartit l'énergie totale
- et savoir repérer les deux types de transferts énergétiques : avec et sans mouvement visibles
- l'équation d'état des phases condensées, des gaz parfaits
- le comportement énergétique (ΔU et ΔH) des phases condensées, des gaz parfaits
- les deux lois de JOULE et leurs traductions formelles
- la relation de MAYER appliquée au gaz parfait
- la loi de LAPLACE et ses conditions d'application

★ la phénoménologie

◇ Connaitre :

- la différence fondamentale entre la chaleur et la température et savoir les dissocier dans les raisonnements
- savoir interpréter l'énergie interne au niveau microscopique
- la phénoménologie des transferts thermiques (lenteur, contact)
- la phénoménologie de l'équilibre mécanique (pression dans un gaz)

★ les exemples fondamentaux

◇ Connaitre et savoir refaire :

- la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, application aux gaz parfaits

→ la détente de JOULE – THOMSON, application aux gaz parfaits

Au niveau de l'analyse

★ Analyse physique

◇ Il faut savoir :

- repérer les différents types de transformation et les traduire formellement
- savoir repérer et décrire un état d'équilibre (mécanique ou thermique)

★ Analyse technique

◇ Il faut savoir :

- définir de manière explicite et non ambiguë un système fermé
- décrire un système thermodynamique par les variables pertinentes (T pour les phases condensées, (P,V) ou (P,T) pour les gaz)

Au niveau des savoir-faire

★ outils mathématiques

◇ Connaître parfaitement :

- la différence de signification (donc d'utilisation dans les calculs) entre d et δ
- la différence de signification (donc d'utilisation dans les calculs) entre $\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V$ et $\frac{dU}{dT}$

★ petits gestes

◇ Il faut savoir :

- calculer le travail des forces pressante lorsqu'il y a ou non équilibre mécanique
- représenter n'importe quel type de transformation d'un gaz (notamment parfait) dans le diagramme de WATT
- interpréter le travail reçu (notamment lors d'un cycle) dans un diagramme de WATT

★ exercices classiques

◇ Savoir refaire :

- l'exemple de la masse rajoutée sur le piston
- les études calorimétriques

Table des matières

I	Vision globale du premier principe	1
I-1	Phénoménologie	1
I-1 <i>·i</i>	transformer du chaud en mouvement	1
I-1 <i>·ii</i>	transformer du mouvement en chaud ou en froid	1
I-1 <i>·iii</i>	chauffer sans chauffer	2
I-1 <i>·iv</i>	première morale	2
I-2	Principe de conservation	2
I-2 <i>·i</i>	une des lois les plus fondamentales de la physique	2
I-2 <i>·ii</i>	version très édulcorée du premier principe	3
I-2 <i>·iii</i>	première lecture	3
I-2 <i>·iv</i>	les transferts thermiques	3
	les différents types	4
	phénoménologie de la conduction	4
	équilibre thermique	5
I-3	Utiliser le premier principe	5
I-3 <i>·i</i>	décrire un système thermodynamique	5
	température	5
	pression	6
	volume	6
	système thermoélastique	6
I-3 <i>·ii</i>	analyse physique d'un problème thermodynamique	6
I-4	Application aux liquides et solides	7
I-4 <i>·i</i>	ce sont des phases condensées	7
	équation d'état	7
	énergie interne	7
	description	8
I-4 <i>·ii</i>	transfert thermique sans travail	8
	dispositif – expérience	8
	résultat expérimental	10
	mesure de la capacité thermique massique du cuivre	10
I-4 <i>·iii</i>	travail sans transfert thermique	11
I-5	Application aux gaz	12
I-5 <i>·i</i>	gaz parfait	12
	phénoménologie des gaz	12
	équation d'état d'un gaz parfait	12
	énergie interne	13
	description	13
I-5 <i>·ii</i>	transfert thermique sans travail	13
I-5 <i>·iii</i>	travail sans transfert thermique	14
	état initial	15
	état final	15
	morale	16
I-5 <i>·iv</i>	exemple fondamental : détente de JOULE – GAY-LUSSAC	16
	dispositif	16
	évolution	17
	le cas trop particulier des gaz parfaits	17
I-6	Interprétation microscopique de l'énergie interne	17
I-6 <i>·i</i>	un certain théorème de l'énergie cinétique	17

I-6·ii	réécrire le terme énergétique	17
	réécrire W_{int}	17
	réécrire W_{ext}	18
	réécrire ΔE_c	18
	rassemblement	18
I-6·iii	réécrire le terme d'échange énergétique	18
I-6·iv	lecture	18
II	Vision par à pas des évolutions	20
II-1	Le premier principe, version complète	20
II-1·i	énoncé	20
	le vrai	20
	version utilitaire usuelle	20
	version utilitaire infinitésimale	20
II-1·ii	lecture	20
	postulat de l'extensivité	20
	postulat de la fonction d'état	21
	équilibres d'un système	22
II-2	De nouvelles transformations	23
II-2·i	définir l'extérieur	23
II-2·ii	les mono caractérisent l'extérieur	24
II-2·iii	les iso caractérisent le système	24
II-2·iv	les autres	25
II-3	Transferts énergétiques élémentaires	25
II-3·i	transferts thermiques à volume constant	25
II-3·ii	travail fourni par les forces pressantes	26
	cas favorable du système confiné en équilibre mécanique	27
	pression « extérieure »	27
II-3·iii	les autres	28
	travail électrique	28
	allongement d'une corde	28
II-4	Représenter une transformation	28
II-4·i	diagramme de WATT	28
	présentation	29
	transformations usuelles	29
II-4·ii	lire le diagramme de WATT	29
	voir le travail fourni	29
	cas des cycles	30
II-4·iii	comparaison entre deux chemins	31
	description	31
	premier chemin : isotherme puis isochore	32
	deuxième chemin : isochore puis isotherme	33
	morale	34
III	Vers une nouvelle fonction d'état	35
III-1	Exemple fondamental : détente de JOULE – THOMSON	35
III-1·i	ce dispositif aussi	35
III-1·ii	. . . conserve quelque chose	35
	le premier principe	35
	réécrire la variation d'énergie	36

	le travail reçu	36
	rassemblement	36
III.2	Enthalpie	36
III.2.i	expression	36
III.2.ii	lien entre H et Q pour une monobare entre deux états d'équilibre	37
	exemple	37
	interprétation	37
III.2.iii	lien entre H et T	38
III.2.iv	les phases condensées	38
	première approximation	38
	deuxième approximation	39
III.3	Autour du trio H , U et gaz parfait	39
III.3.i	la 2 ^e loi de JOULE	39
	transformation quelconque	39
	détente de JOULE – THOMSON	39
	résultat admis	40
III.3.ii	version allégée de la relation de MAYER	40
III.3.iii	réécriture de C_P et C_V	40
III.4	Retour sur la transformation adiabatique	41
III.4.i	loi de LAPLACE	41
III.4.ii	vision dans le diagramme de WATT	42
III.4.iii	détente de JOULE – GAY-LUSSAC, variante	43
	nouvelle expérience – analyse	43
	arrêt de l'écoulement	43
	conservation de l'énergie	43
	écoulement lent	44
	et après ?	44
	il y a une variation de température !	44
III.5	Calorimétrie, méthode électrique	44
III.5.i	dispositif – analyse	44
	analyse	45
III.5.ii	pertes thermiques	45
III.5.iii	capacité thermique d'un gaz	45
	conservation de la masse	46
	réécrire ΔU	46
	réécrire $W + Q$	46
	rassemblement	46
III.6	Mesure de γ , méthode de CLÉMENT – DÉSORMES	47
III.6.i	dispositif – analyse	47
III.6.ii	représentation dans le diagramme de WATT	47
III.6.iii	expression de γ	48
	sur l'adiabatique	48
	sur l'isotherme	48
	rassemblement	48