LA THERMODYNAMIQUE TRAITE DE l'ENERGIE:

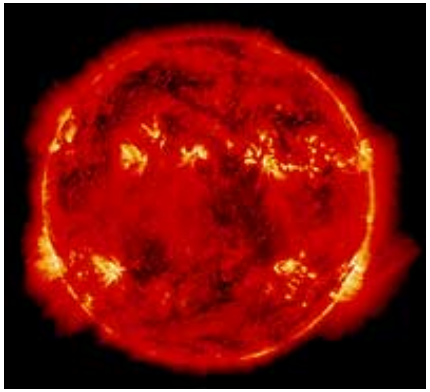
✓ses différentes formes

✓son stockage

✓ses transformations

✓son transfert

✓son transport



« Thermodynamics is the only science about which I am firmly convinced that, within the framework of the applicability of its basic principles, it will never be overthrown. » Albert Einstein

QUATRE PRINCIPES UNIVERSELS

✓**Principe zéro** (introduction des concepts de température et d'équilibre thermique):

Si deux systèmes A et B sont tout les deux en équilibre thermique avec un troisième système alors A et B sont en équilibre thermique entre eux.

✓**Premier principe** (introduction du concept d'énergie):

L'énergie totale de l'univers est une constante

✓**Second principe** (introduction du concept d'entropie):

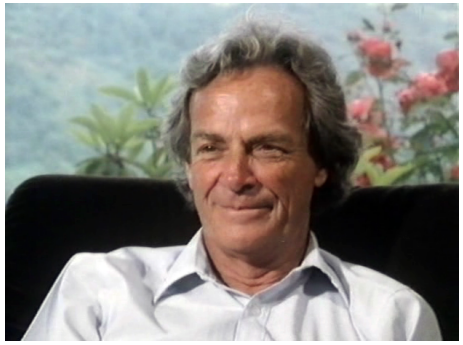
L'entropie totale de l'univers ne peut que croître

✓**Troisième principe** (Entropie et température absolue):

L'entropie d'un solide cristallin parfait à O K est nulle

Qu'est-ce que l'énergie ?

Laissons la parole au grand physicien **Richard Feynman**.



Texte extrait de la traduction française de: « Le Cours de Physique de Feynman, Tome 1, Traitant surtout de la mécanique, du rayonnement et de la chaleur », chapitre 4.

Dans ce chapitre, nous commençons notre étude plus détaillée de différents aspects de la physique, ayant terminé notre description des choses en général. Afin d'illustrer les idées et les types de raisonnement qui peuvent être utilisés en physique théorique, nous allons maintenant examiner l'une des lois les plus fondamentales de la physique, la conservation de l'énergie.

C'est un fait, ou si vous voulez une *loi*, qui gouverne tous les phénomènes naturels connus à ce jour. Il n'y a pas d'exception connue à cette loi — elle est exacte pour autant que nous sachions. La loi est appelée *conservation de l'énergie*. Elle affirme qu'il y a une certaine quantité que nous appelons énergie, qui ne change pas dans les multiples modifications que peut subir la nature. C'est une idée très abstraite, car c'est un principe mathématique; ce principe dit qu'il existe une quantité numérique, qui ne change pas, lorsque quelque chose se passe. Ce n'est pas la description d'un mécanisme, ou de quoi que ce soit de concret; c'est simplement ce fait étrange que nous puissions calculer un certain nombre et que, lorsque nous avons terminé d'observer l'évolution de la nature et que nous recalculons ce nombre, il soit le même. (Un peu comme ce fou sur un carré blanc qui, après un certain nombre de mouvements — aux détails inconnus — est toujours sur un carré blanc. C'est une loi de cette nature.) Puisque c'est une idée abstraite, nous illustrerons sa signification par une analogie.

Imaginons un enfant, par exemple « Denis la Menace », qui possède des cubes absolument indestructibles, et qui ne peuvent pas être divisés en morceaux. Tous les cubes sont identiques. Supposons qu'il ait 28 cubes. Sa mère le met dans une chambre au début de la journée avec ses 28 cubes. A la fin de la journée, étant curieuse, elle compte les cubes avec attention et découvre une loi phénoménale — quoiqu'il fasse avec ses cubes, il en reste toujours 28! Ceci se répète plusieurs jours durant, jusqu'au jour où il n'y a que 27 cubes, mais un peu de recherche montre qu'il y en a un sous le tapis — elle doit regarder partout pour s'assurer que le nombre de cubes n'a pas changé. Un jour, cependant, le nombre semble changer — il n'y a que 26 cubes. Une recherche attentive montre que la fenêtre était ouverte, et en regardant dehors, elle retrouve les deux autres cubes. Un autre jour, un compte précis indique qu'il y en a 30! Ceci lui causa une consternation considérable, jusqu'au moment ou elle réalisa que Bruce était venu en visite, amenant ses cubes avec lui, et qu'il en laissa quelques-uns à la maison de Denis. Après s'être débarassée de ces cubes supplémentaires, elle ferme la fenêtre, ne laisse pas rentrer Bruce et tout, alors, se passe bien, jusqu'au moment où recomptant elle ne trouve que 25 cubes. Néanmoins, il y a une boîte dans la chambre, une boîte de jouets, et la mère essaye d'ouvrir la boîte, mais le garçon dit: « Non, n'ouvre pas la boîte à jouets », et se met à crier. La mère n'a pas le droit d'ouvrir la boite à jouets. Étant extrêmement curieuse et quelque peu ingénieuse, elle invente un stratagème! Elle sait qu'un cube pèse cent grammes, aussi pèse-t-elle la boîte au moment où elle voit 28 cubes, et elle trouve 500 grammes. A la vérification suivante, elle repèse la boîte, soustrait 500 grammes et divise par 100. Elle découvre la chose suivante:

$$\begin{pmatrix}\text{nombre de}\\ \text{cubes observés}\end{pmatrix} + \frac{(\text{poids de la boîte}) - 500\ \text{grammes}}{100\ \text{grammes}} = \text{constante.} \qquad (4.1)$$

Puis de nouvelles déviations apparaissent, mais une étude précise indique que le niveau de l'eau sale de la baignoire s'est modifié. L'enfant jette les cubes dans l'eau, et elle ne peut les voir parce que cette eau est trop sale, mais elle peut savoir combien de cubes se trouvent dans l'eau, en ajoutant un autre terme à sa formule. Puisque la hauteur initiale de l'eau était de 15 centimètres, et que chaque cube élève le niveau d'un demi-centimètre, cette nouvelle formule sera:

$$\begin{pmatrix}\text{nombre de}\\ \text{cubes observés}\end{pmatrix} + \frac{(\text{poids de la boîte}) - 500\ \text{grammes}}{100\ \text{grammes}} + \frac{(\text{hauteur de l'eau}) - 15\ \text{cm}}{0{,}5\ \text{cm}} = \text{constante.} \qquad (4.2)$$

Dans l'augmentation progressive de la complexité de son univers, elle trouve toute une série de termes représentant des manières de calculer combien de cubes se trouvent dans des endroits où il ne lui est pas permis de regarder. En conclusion, dans son cas, elle trouve une formule complexe, une quantité qui *doit être calculée*, et qui reste toujours la même.

Quelle est l'analogie entre ceci et la conservation de l'énergie? L'aspect le plus remarquable qui doit être écarté de ce schéma est qu'il *n'y a pas de cubes*. Éliminez les premiers termes dans (4-1) et (4-2) et vous allez découvrir que vous calculez des choses plus ou moins abstraites. L'analogie est réalisée sur les points suivants. D'abord, lorsque nous calculons l'énergie, une certaine quantité de cette énergie quitte quelquefois le système et s'en va, ou d'autres fois un peu d'énergie rentre dans le système. Afin de vérifier la conservation de l'énergie, nous devons avoir soin de ne pas en ajouter ni en enlever. Ensuite, l'énergie apparaît sous un très grand nombre de *formes différentes*, et il existe une formule pour chacune. Ce sont: l'énergie gravitationnelle, l'énergie cinétique, l'énergie thermique, l'énergie élastique, l'énergie électrique, l'énergie chimique, l'énergie de rayonnement, l'énergie nucléaire, l'énergie de masse. Si nous additionnons les formules pour chacune de ces contributions, il n'y aura pas de changement à l'exception de l'énergie qui rentre et qui sort.

Il est important de réaliser que dans la physique d'aujourd'hui, nous n'avons aucune connaissance de ce *qu'est* l'énergie. Nous n'avons pas de représentation comme quoi l'énergie viendrait en petits paquets d'une certaine quantité. Ce n'est pas ainsi. Cependant des formules permettent de calculer une certaine quantité numérique et lorsque nous les ajoutons toutes ensemble, cela donne « 28 » — toujours le même nombre. C'est une chose abstraite en cela qu'elle ne nous donne pas le mécanisme ou les *raisons* des diverses formules.

Les différentes formes d'énergie sont interconvertibles mais l'énergie totale est conservée

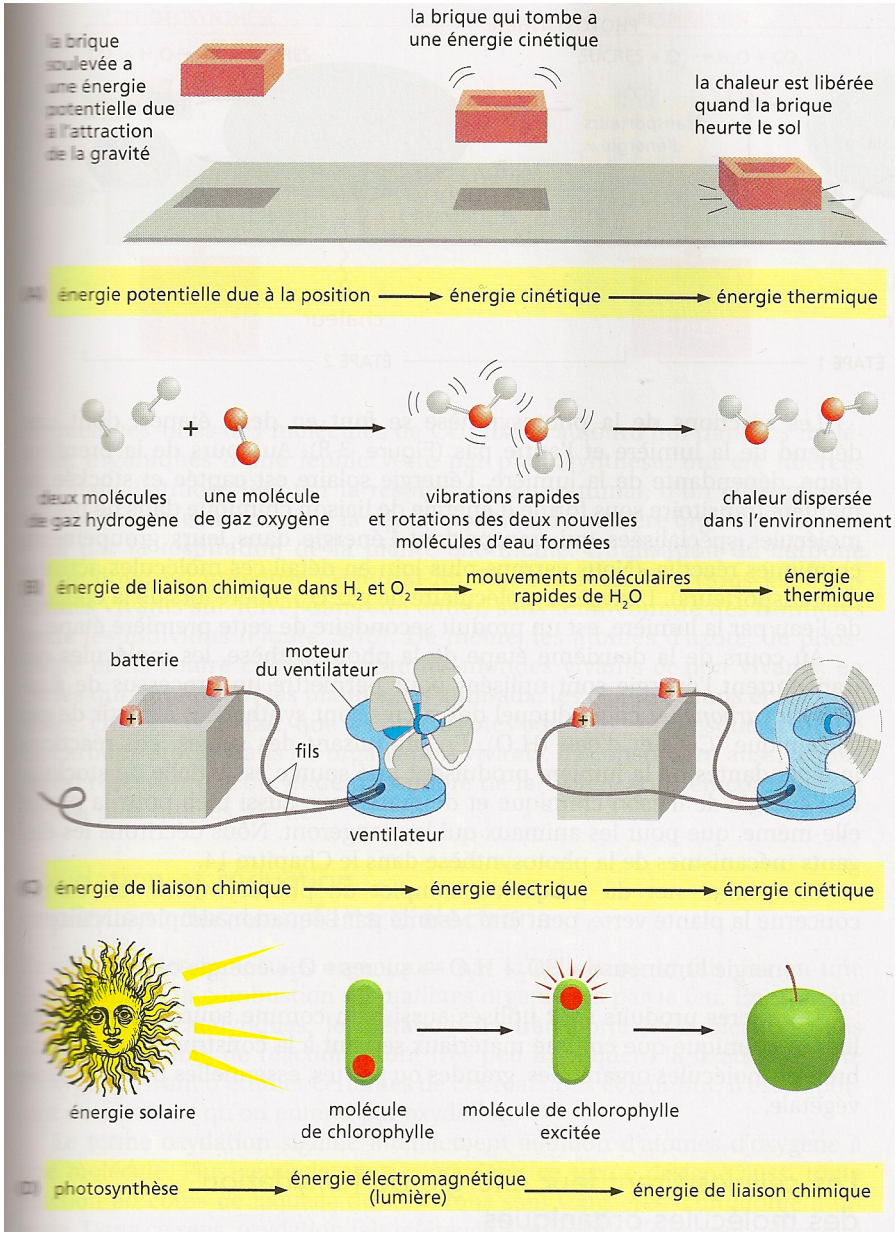


Figure 3-6 **Les différentes formes d'énergie sont interconvertibles.** L'énergie peut être convertie d'une forme en une autre, mais la quantité totale d'énergie doit être conservée au cours de ce procédé. En (A) nous pouvons utiliser la hauteur et le poids de la brique pour prédire exactement combien de chaleur elle dégagera en heurtant le sol. En (B), La grande quantité d'énergie de liaison chimique libérée lors de la formation de l'eau est d'abord convertie en agitation thermique très rapide des deux molécules d'eau nouvellement formées ; toutefois, les collisions avec d'autres molécules répartissent presque instantanément cette énergie cinétique de façon régulière dans l'environnement (transfert de chaleur), de sorte qu'il devient impossible de distinguer les nouvelles molécules des autres. (C) Les cellules peuvent convertir l'énergie de liaison chimique en énergie cinétique pour entraîner, par exemple, des moteurs moléculaires, sans avoir besoin de la conversion en énergie électrique intermédiaire, nécessaire pour un ventilateur. (D) Elles peuvent aussi récolter l'énergie lumineuse sous forme de liaisons chimiques.

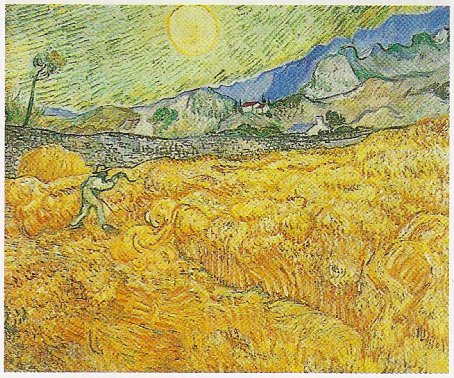


Figure 3-7 **À quelques exceptions près, l'énergie du soleil est le support de toute vie autour de nous.** Captée par photosynthèse par les plantes et quelques microorganismes, l'énergie solaire est la forme ultime de l'énergie utilisée par les hommes et les animaux. (Champ de blé derrière l'Hôpital Saint-Paul avec un moissonneur, de Vincent van Gogh, avec la permission du Musée Folkwang, Essen.)

La vie est régie par les lois de la physique et de la chimie donc par la thermodynamique

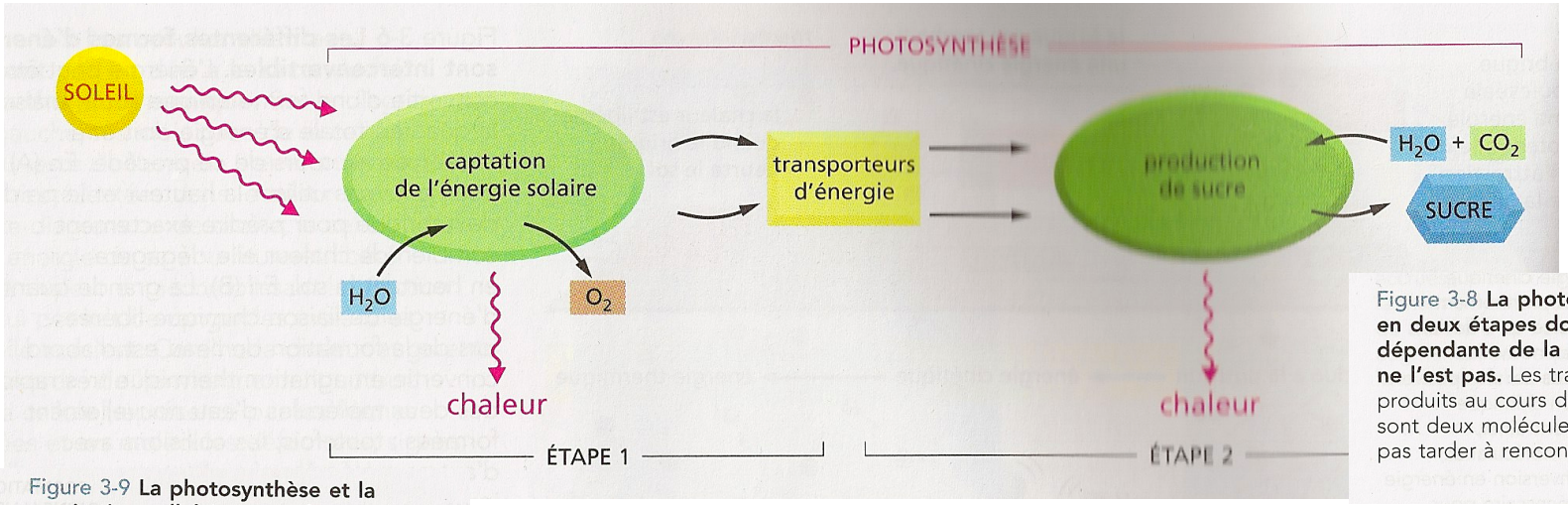


Figure 3-8 **La photosynthèse se fait en deux étapes dont la première est dépendante de la lumière et la deuxième ne l'est pas.** Les transporteurs d'énergie produits au cours de la première étape sont deux molécules que nous n'allons pas tarder à rencontrer : ATP et NADPH.

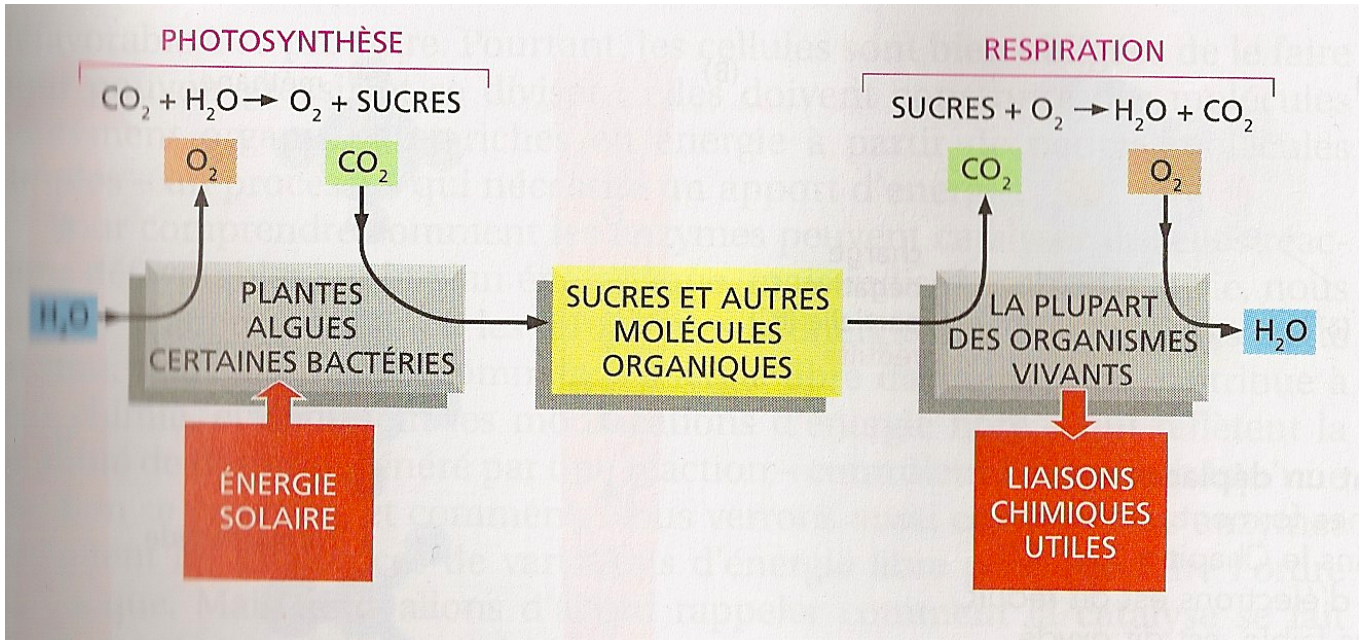


Figure 3-9 **La photosynthèse et la respiration cellulaire sont des procédés complémentaires dans le monde vivant.** La partie gauche de la figure montre comment la photosynthèse – accomplie par les végétaux et les microorganismes – utilise l'énergie solaire pour produire des sucres et d'autres molécules organiques à partir des atomes de carbone du CO_2 de l'atmosphère. Ces molécules servent de nourriture à d'autres organismes. La partie droite de la figure montre comment la respiration cellulaire de ces organismes utilise O_2 pour oxyder les molécules de nourriture, libérant dans l'atmosphère les mêmes atomes de carbone sous forme de CO_2. Ces organismes tirent de ces réactions l'énergie de liaison chimique dont ils ont besoin pour survivre. On pense que les premières cellules présentes sur Terre n'étaient capables ni de photosynthèse, ni de respiration (voir Chapitre 14). Toutefois, la photosynthèse est probablement apparue sur Terre avant la respiration, car il existe de forts arguments pour penser que des milliards d'années de photosynthèse ont été nécessaires pour produire la quantité suffisante d'O_2 pour créer une atmosphère permettant la respiration.

1-Les différentes formes d'énergie d'un système

Deux formes d'énergie

ENERGIE MECANIQUE : E_m

- $E_{c,mac}$ = Energie cinétique du mouvement d'ensemble du système

- $E_{p,mac}$ = Energie potentielle due à une configuration spatiale cohérente à l'échelle macroscopique (interaction gravitationelle *mgz*, interaction ressort-bloc, interaction électrique, magnétique...)

Energie d'origine macroscopique: **Perceptible** par un observateur « macroscopique », **organisée et cohérente.**

ENERGIE INTERNE : U

- $E_{c,mol}$ = Energie cinétique de translation, de rotation et de vibration des molécules, mouvement dû au spin des électrons et des nucléons. — ***Energie sensible***

- $E_{p,mol}$ = Energie potentielle d'interaction entre molécules (énergie de cohésion des gaz, solides, liquides), intervient dans les changements de phases — ***Energie latente***

Energie thermique

+ Energie potentielle d'interaction entre les atomes des molécules — ***Energie chimique***

+ Energie potentielle d'interaction entre les protons et les neutrons du noyau — ***Energie nucléaire***

+ ...

Energie d'origine moléculaire: **Dissimulée** pour un observateur « macroscopique », **désorganisée et incohérente.**

Energie totale du système:

$$E_{sys} = E_m + U$$

Deux formes d'énergie

ENERGIE MECANIQUE : E_m

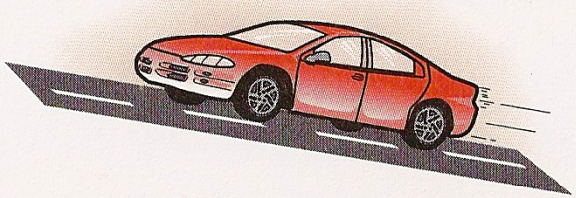


FIGURE 2–3
The macroscopic energy of an object changes with velocity and elevation.

ENERGIE INTERNE : U

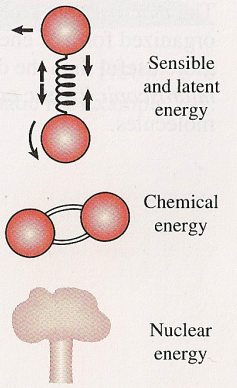
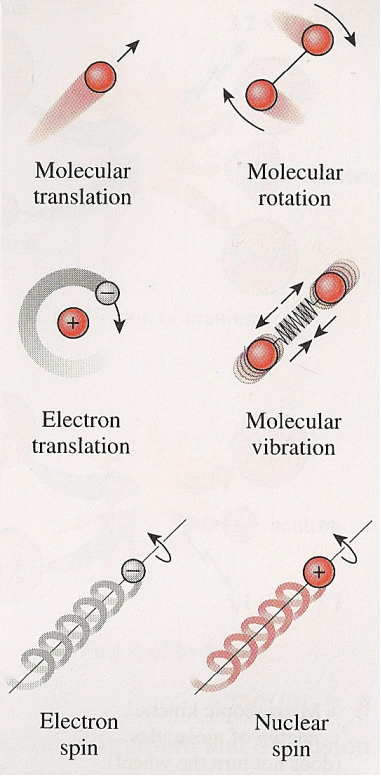


FIGURE 2–6
The internal energy of a system is the sum of all forms of the microscopic energies.



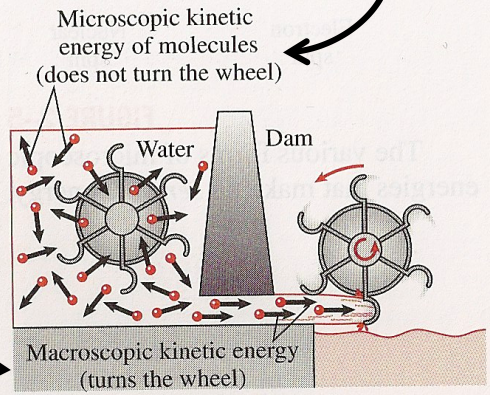
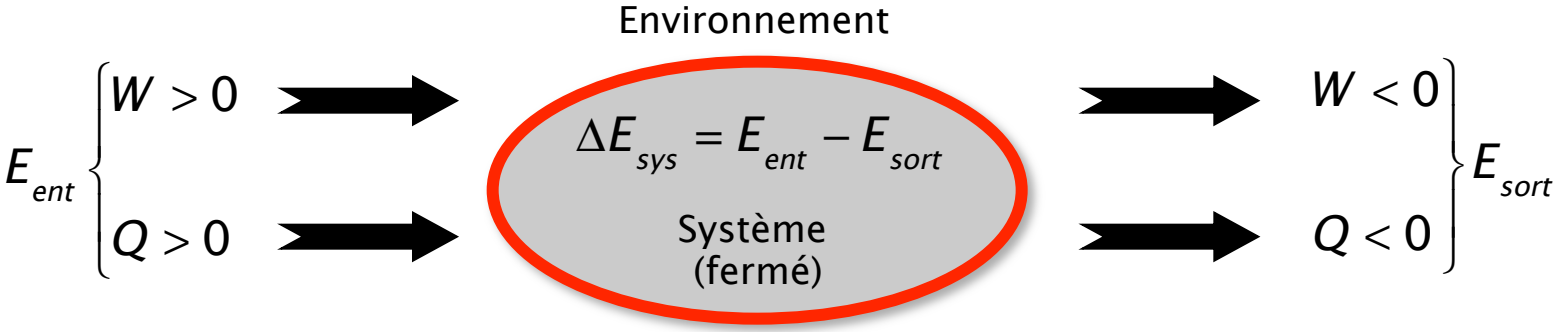


FIGURE 2–7
The *macroscopic* kinetic energy is an organized form of energy and is much more useful than the disorganized *microscopic* kinetic energies of the molecules.

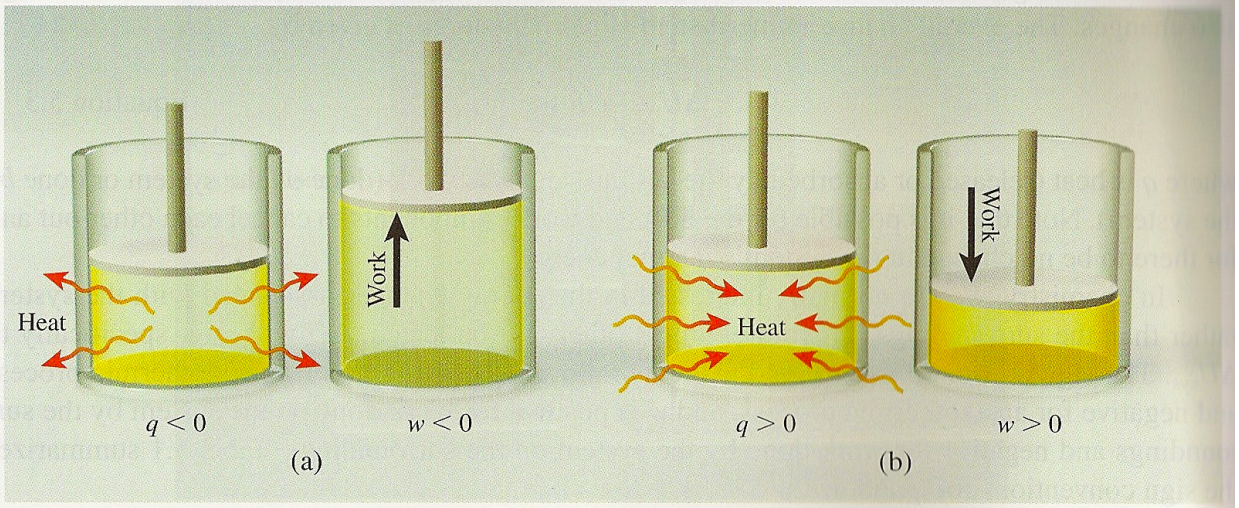
2-Deux formes d'échange d'énergie du système avec l'environnement



	***W* = TRAVAIL**	***Q* = CHALEUR (ou transfert thermique)**
Interaction	Mécanique	Thermique
Origine	Force	Différence de température
Processus	Compression et traction d' origine macroscopique	Collision à l' échelle moléculaire
Valeur positive	$W>0$ quand un gaz est comprimé. Le système reçoit de l' énergie	$Q>0$ quand l' environnement est à une température supérieure au système. Le système reçoit de l' énergie.
Valeur négative	$W<0$ quand un gaz est en expansion. Le système cède de l' énergie.	$Q<0$ quand l' environnement est à une température inférieure au système. Le système cède de l' énergie.
Equilibre	Le système est à l' équilibre mécanique quand aucune force et aucun couple n' agissent sur lui.	Le système est à l' équilibre thermique quand il est à la même température que son environnement.

Figure 5.5 (a) When heat is released by the system (to the surroundings), q is negative. When work is done by the system (on the surroundings), w is negative. (b) When heat is absorbed by the system (from the surroundings), q is positive. When work is done on the system (by the surroundings), w is positive.

Engineering Application



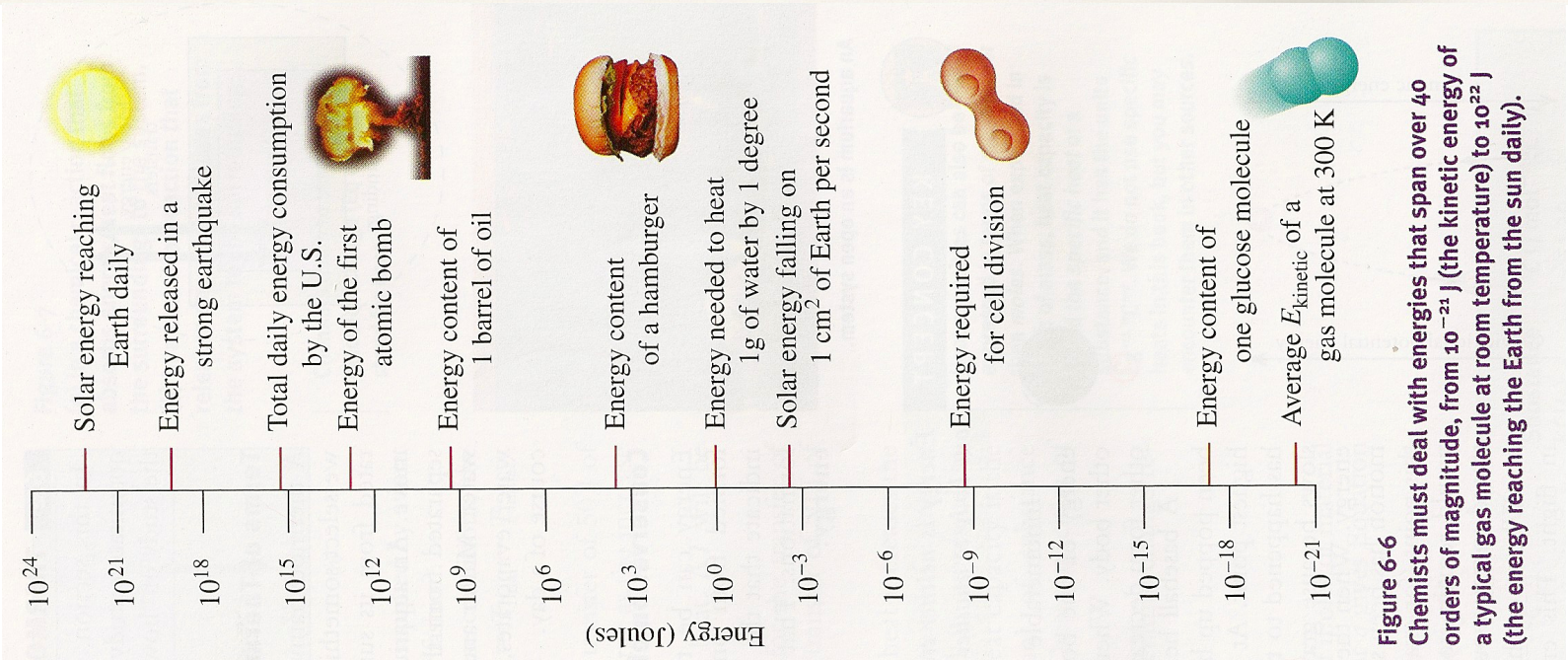
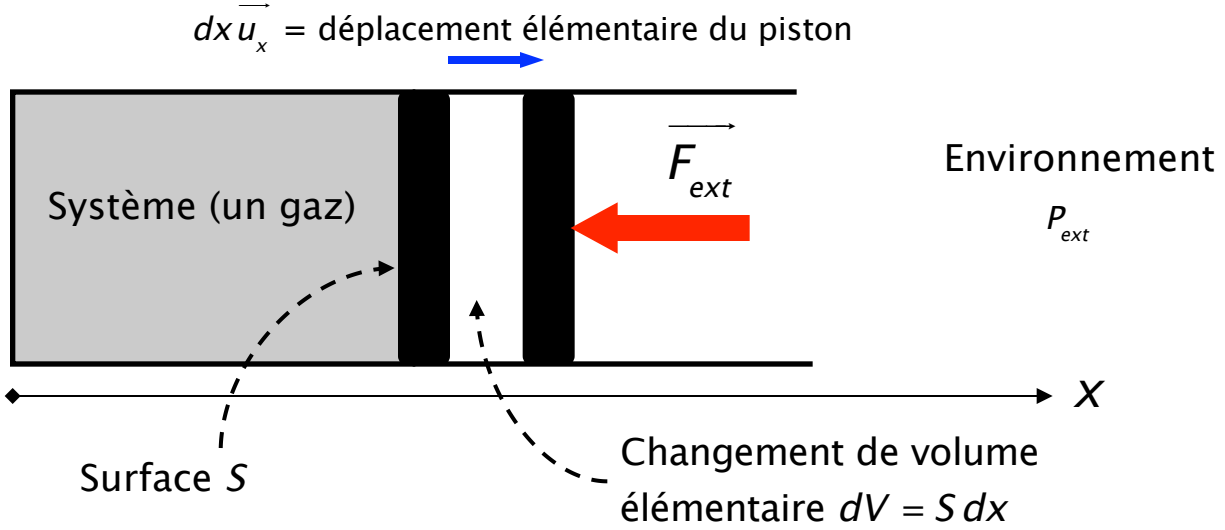


Figure 6-6
Chemists must deal with energies that span over 40 orders of magnitude, from 10^{-21} J (the kinetic energy of a typical gas molecule at room temperature) to 10^{22} J (the energy reaching the Earth from the sun daily).

a) Pour une transformation élémentaire



$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot dx\,\vec{u}_x = -F_{ext}\,dx = -P_{ext}\,S\,dx = -P_{ext}\,dV \text{ soit}$$

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

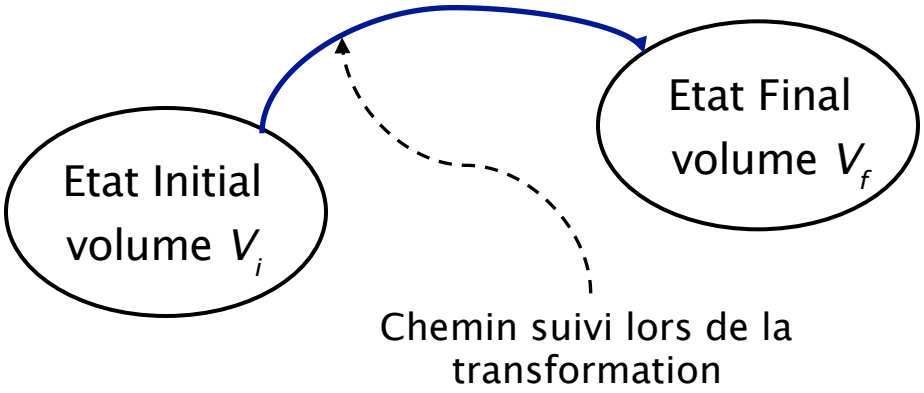
Ce résultat est vrai quel que soit la forme du récipient .

→ $\delta W > 0$ si $dx < 0$ soit $dV < 0$, le **gaz est comprimé, il reçoit de l'énergie**.

→ $\delta W < 0$ si $dx > 0$ soit $dV > 0$, le **gaz est en expansion, il cède de l'énergie.**

→ δW en J, V en m^3 et P_{ext} en Pa.

b) Pour une transformation finie



$$W = -\int_{V_i}^{V_F} P_{ext}\, dV \quad \text{(travail reçu par le gaz)}$$

Pour calculer W, il faut connaître la fonction $P_{ext} = f(V)$, c'est-à-dire le chemin suivi au cours de la transformation.

c) Cas des transformations quasi-statiques

- Une transformation est quasi-statique si tout état intermédiaire du système est **infiniment proche d'un équilibre thermodynamique.** Dans ce cas, au cours de la transformation, la pression P du fluide est parfaitement définie et $P = P_{ext}$.
- Les grandeurs d'état du système (P, V, T…) ne sont parfaitement définies que lorsque le système est à **l'équilibre** et non au cours de la transformation.
- Il s'agit de transformations hypothétiques que l'on ne peut atteindre que à la limite.

$$W = -\int_{V_i}^{V_F} P\, dV \text{ si la transformation est } \textbf{quasi-statique}$$

d) Représentation graphique du travail des forces de pression pour une transformation quasi-statique

DIAGRAMME DE WATT

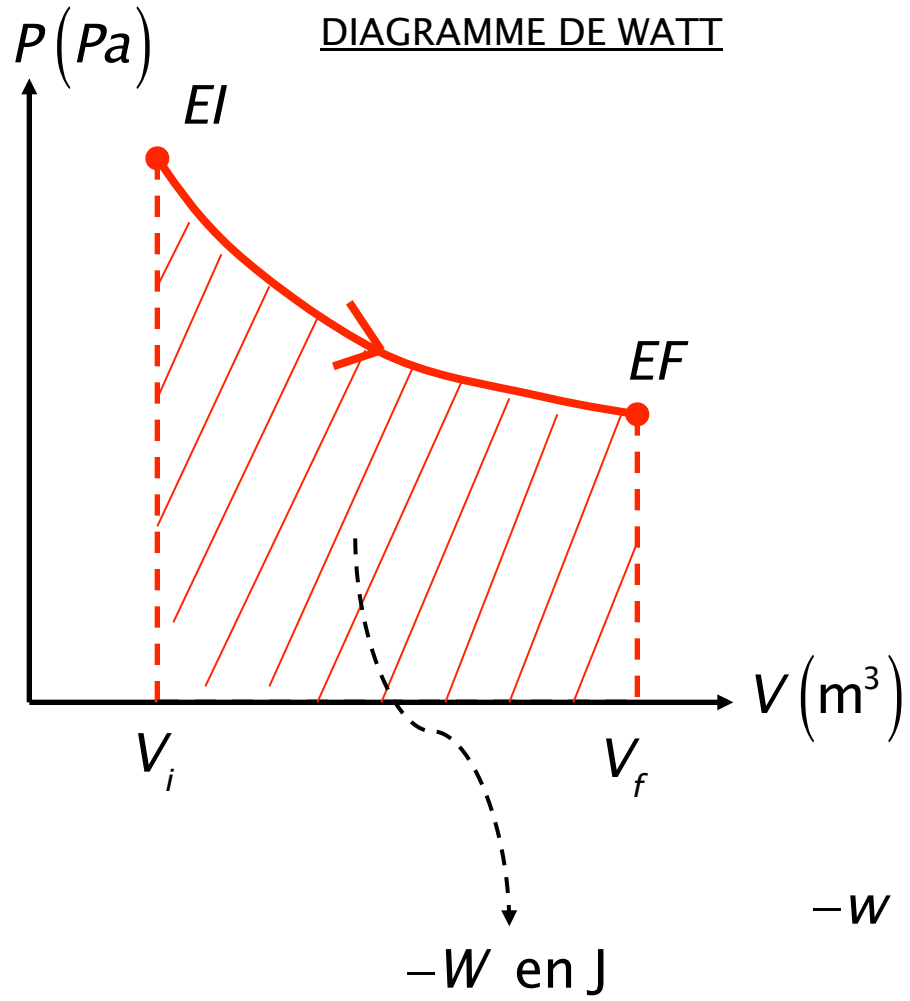
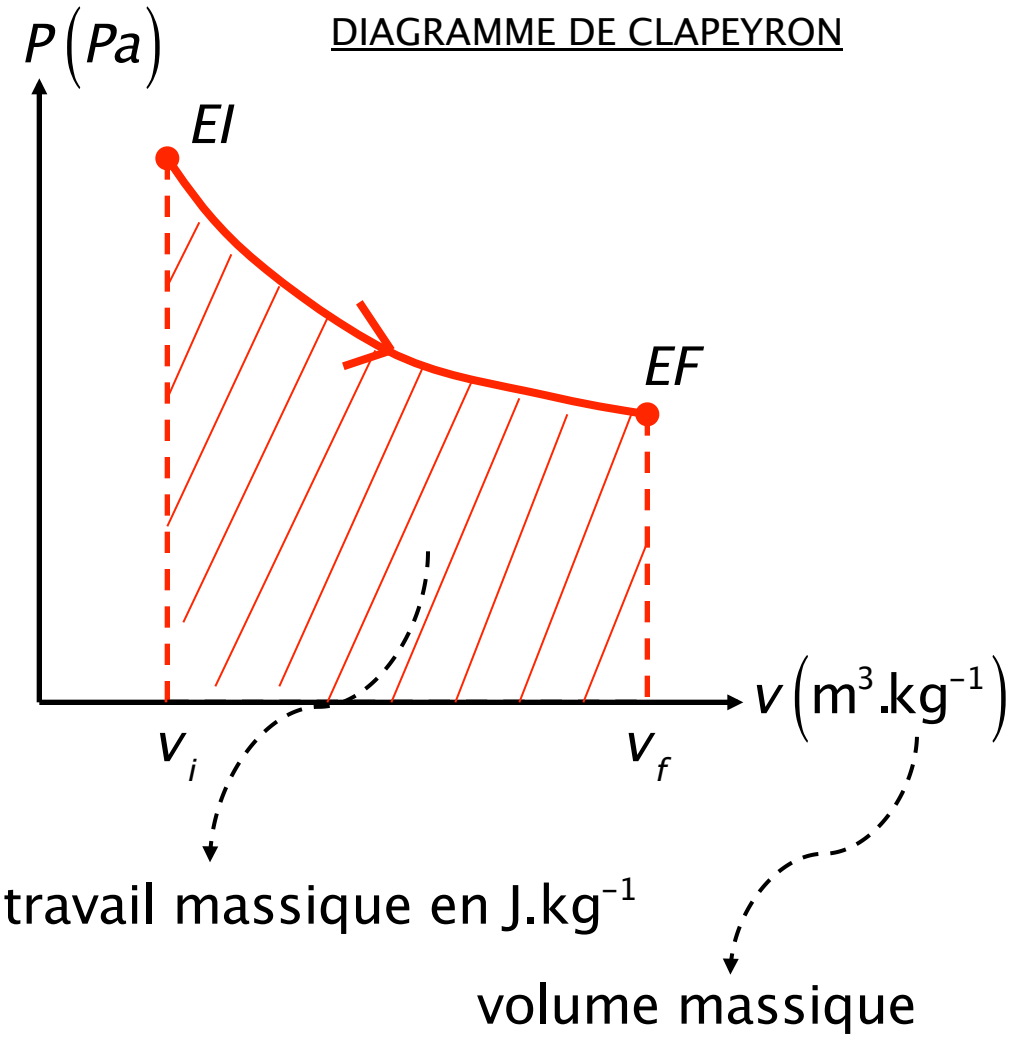


DIAGRAMME DE CLAPEYRON



e) Quelques travaux pour des transformations classiques

Il faut connaître $P_{ext} = f(V)$ ou $P = f(V)$ dans le cas des transformations quasi-statiques.

✓ Transformation **ISOCHORE**: $V =$ cste

$$W = 0$$

✓ Transformation **MONOBARE**: $P_{ext} =$ cste

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}\, dV = -P_{ext}\left(V_f - V_i\right)$$

✓ Transformation **ISOBARE**: $P =$ cste

Cette transformation est forcement **quasi-statique** pour que la pression du gaz puisse être définie au cours de la transformation.

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV = -P\left(V_f - V_i\right)$$

Une transformation isobare est aussi monobare.
La réciproque n'est pas vraie.

✓ Transformation **ISOTHERME** et **QUASI-STATIQUE** d'un gaz parfait: $T = \text{cste}$

$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV$ et $PV = nRT$ donc $W = -nRT\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$ soit:

$$W = -nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

Pour que la température du système reste constante, il faut qu'il puisse échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec l'environnement. C'est tout le contraire d'une transformation adiabatique.

✓ Transformation **POLYTROPIQUE** et **QUASI-STATIQUE** $PV^k = \text{cste}$ d'un gaz parfait :

Ces transformations seront souvent rencontrées dans le cours de PT de thermodynamique industrielle. Nous verrons un peu plus loin dans le cours le sens physique de ces transformations.

$PV^k = \text{cste}$ ($P_iV_i^k$ ou $P_fV_f^k$) avec $k = \text{cste} \neq 1$.

$\Rightarrow P = \frac{\text{cste}}{V^k} = \text{cste} \times V^{-k}$. On remplace dans l'intégrale:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{\text{cste}}{V^k}dV = -\text{cste}\int_{V_i}^{V_f} V^{-k}\,dV = -\text{cste}\left[\frac{V^{-k+1}}{-k+1}\right]_{V_i}^{V_f} = \frac{cste}{k-1}\left(V_f^{1-k} - V_i^{1-k}\right) = \frac{1}{k-1}\left(P_fV_f - P_iV_i\right)$$

avec dans la dernière étape cste=$P_fV_f^k$ et cste=$P_iV_i^k$.

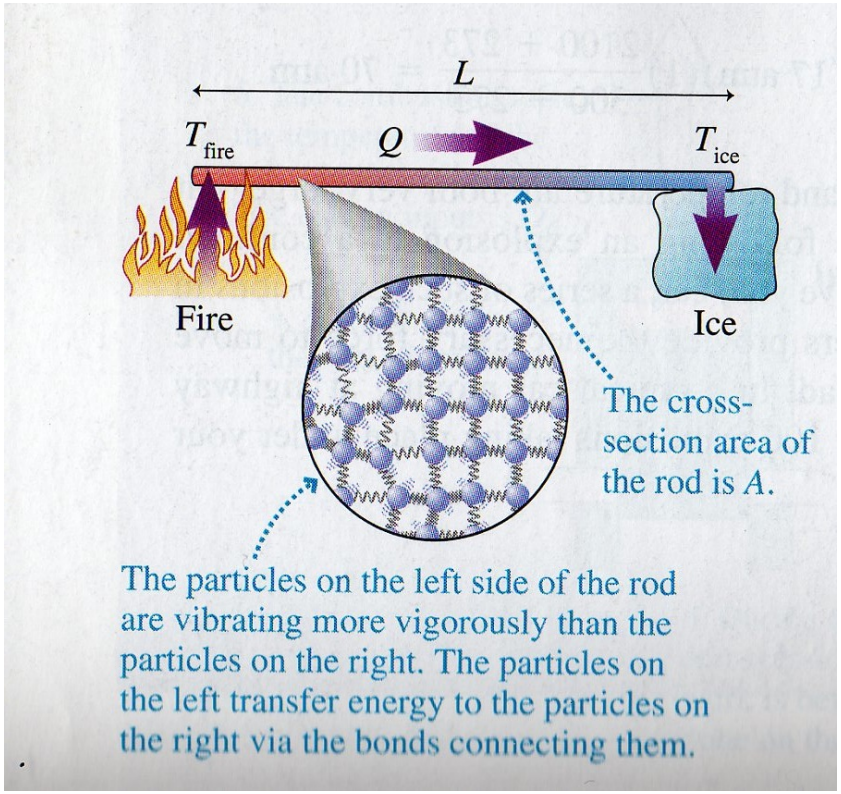
$$W = \frac{\left(P_fV_f - P_iV_i\right)}{\left(k-1\right)}$$

- si $k = 1$, on retrouve une transformation isotherme, cas déjà traité.
- si $k = \gamma\left(\equiv C_p/C_v\right)$, il s'agit d'une transformation adiabatique réversible (cf cours second principe).

Le concept de chaleur est plus difficile à cerner que celui de travail.

La chaleur est un transfert d'énergie entre le système et son environnement résultant de **leur différence de température**.

• Contrairement au travail (interaction mécanique), la chaleur ne nécessite pas de mouvement macroscopique du système.



• Le transfert d'énergie résulte des collisions entre les molécules rapides de l'objet chaud (qui perdent de l'énergie) et les molécules lentes de l'objet froid (qui gagnent de l'énergie).

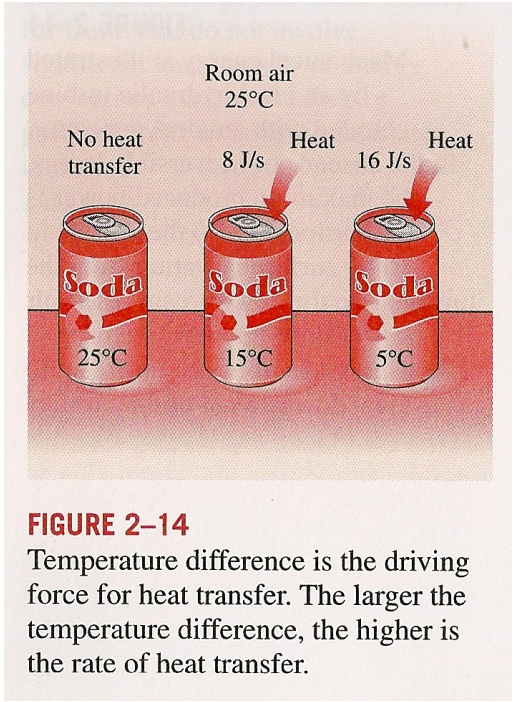


FIGURE 2–14
Temperature difference is the driving force for heat transfer. The larger the temperature difference, the higher is the rate of heat transfer.

Nous verrons comment évaluer les transferts thermiques en utilisant les capacités thermiques et le premier principe.

Trois types de transferts thermiques

Conduction

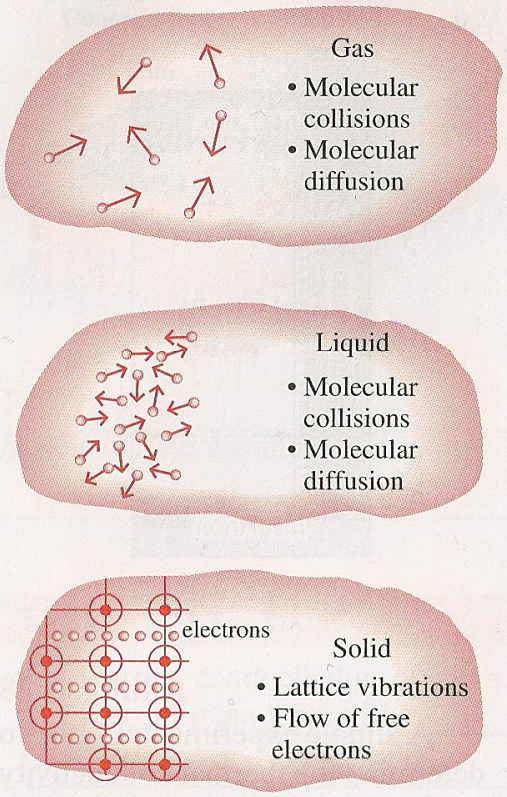


FIGURE 1–30
The mechanisms of heat conduction in different phases of a substance.

Convection

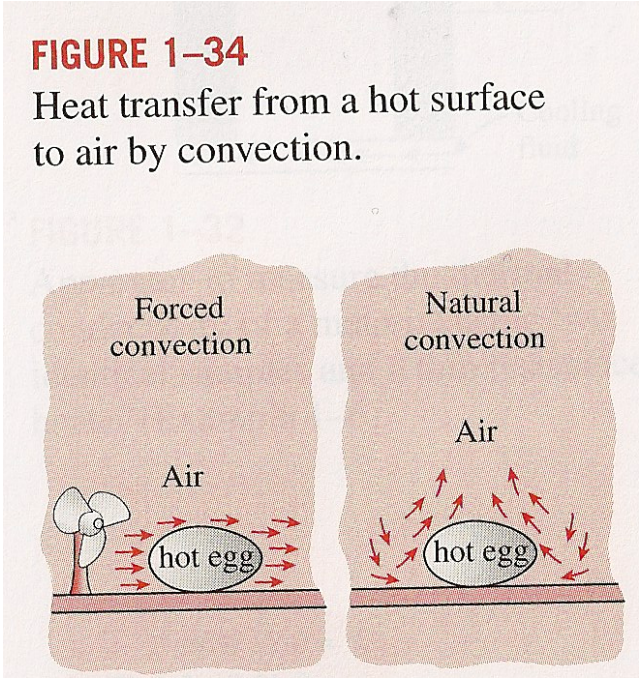


FIGURE 1–34
Heat transfer from a hot surface to air by convection.

Rayonnement

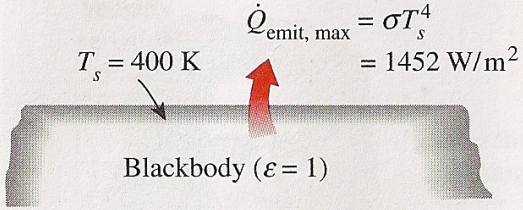


FIGURE 1–38
Blackbody radiation represents the *maximum amount of radiation that can be emitted from a surface at a specified temperature.*

Trois types de transferts thermiques

Conduction

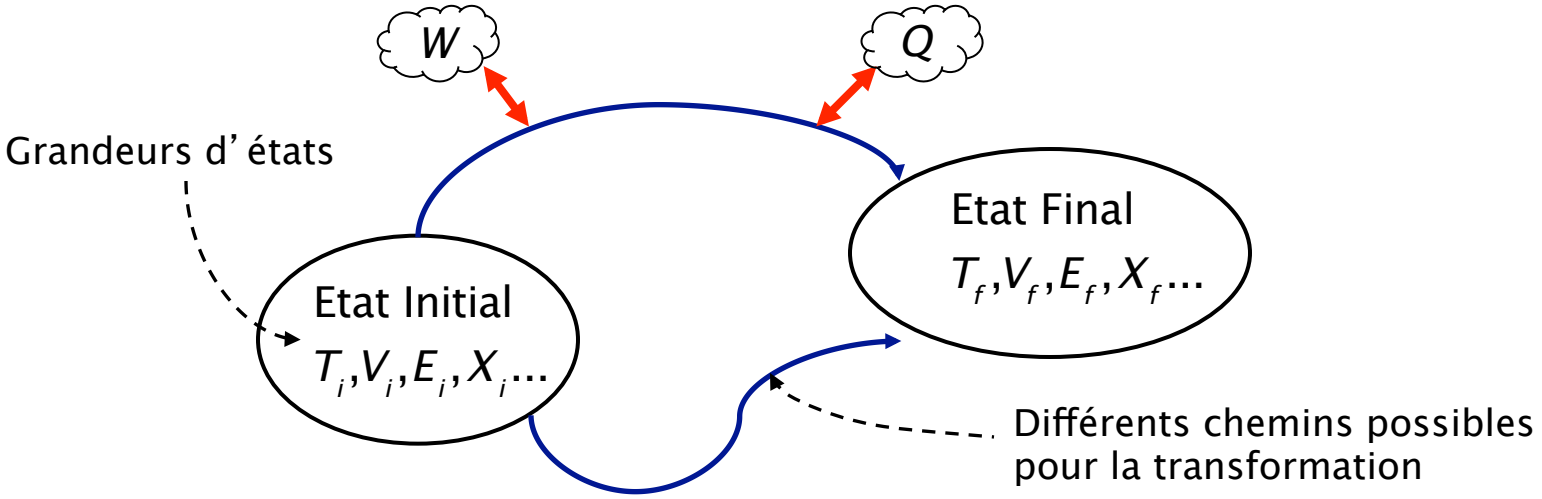
La **conduction** est un transfert d'énergie des particules les plus énergétiques d'un milieu vers les particules adjacentes les moins énergétiques à la suite des interactions entres particules. Dans les gaz et les liquides la conduction est due aux collisions et à la diffusion des molécules pendant leur mouvement aléatoire. Dans les solides, elle est due d'une part aux vibrations des molécules du réseau cristallin et d'autre part au transport d'énergie par les électrons libres (dans les métaux).

Convection

La **convection** est un transfert d'énergie entre la surface d'un solide et le liquide ou gaz adjacent en mouvement et il implique à la fois la conduction et le mouvement du fluide. Plus le mouvement du fluide est rapide et plus la convection est importante. En l'absence de mouvement d'ensemble ordonné du fluide, seul la conduction intervient

Rayonnement

Le **rayonnement** est une forme d'énergie émise par la matière sous forme d'ondes électromagnétiques (les photons) à la suite de changement de la configuration dans la structure électronique des atomes et des molécules. A la différence de la conduction et de la convection, ce transfert ne nécessite pas la présence d'un milieu de propagation, il peut se propager sans perte dans le vide à la vitesse de la lumière (énergie solaire !).



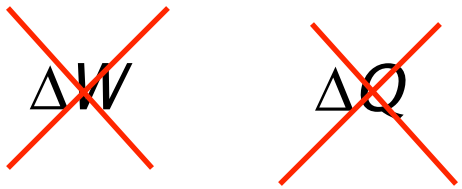
- $\Delta X = X_f - X_i$ = notation pour la **variation** de X au cours d'une transformation finie.

- dX = notation pour **une "petite" variation** de X au cours d'une transformation élémentaire.

Pour une **grandeur d'état**, la variation ΔX est indépendante du chemin suivi.

Q et W ne sont pas des grandeurs d'état.

- Q = **quantité de chaleur échangée** au cours de la transformation finie.
- δQ = **petite quantité de chaleur échangée** au cours de la transformation élémentaire.
- W = **quantité de travail échangée** au cours de la transformation finie.
- δW = **petite quantité de travail échangée** au cours de la transformation élémentaire.



Ca n'a pas de sens de parler de variation de travail et de variation de chaleur.

Ce principe repose sur la conservation de l'énergie, il s'agit d'un bilan d'énergie. On généralise ce qui a été fait en mécanique en regardant toute les formes d'énergie.

i) Soit Σ un **système fermé** évoluant de EI à EF en reçevant algébriquement de l'extérieur de la chaleur Q et du travail W alors:

$$\underbrace{\Delta E_m + \Delta U}_{\Delta E_{syst}} = \underbrace{Q + W}_{E_{ent} - E_{sort}}$$

Variation d'énergie du système

Quantités d'énergie reçue ou cédée par le système

ii) U est une **fonction d'état**. Dans un état d'équilibre thermodynamique elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système. Sa variation est indépendant du chemin suivi.

iii) L'énergie interne U est une grandeur extensive.

Si $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ alors $U = U_1 + U_2$

✓ Si le système est isolé, $Q = 0$ et $W = 0$ alors:
$\Delta E_m + \Delta U = 0$ donc $E_{sys} =$ constante.
L'énergie totale d'un système est une grandeur conservative.

✓ Cette année, le système sera souvent macroscopiquement au repos et sans variation d'altitude donc $\Delta E_m = 0$. Le premier principe s'écrit simplement:
$\Delta U = Q + W$

✓ Le premier principe nous donne un moyen puissant de calculer le transfert thermique entre deux états (utile pour les exercices):

$$Q = \Delta U - W$$

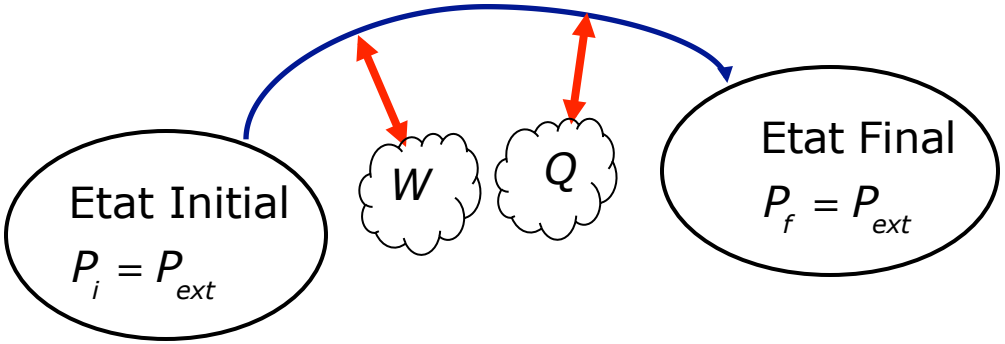
On sait calculer suivant le modèle de fluide étudié.

On sait calculer dans le cas des forces de pression.

✓ Pour une transformation élémentaire entre deux états d'équilibres infiniment proches: $dE_m + dU = \delta Q + \delta W$

4-Une nouvelle fonction d'état : l'ENTHALPIE

De nombreuses expériences ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression P_{ext} constante.
C'est souvent le cas en chimie quand on étudie une transformation chimique dans un bécher.



Nous allons donc étudier le cas important d'une **transformation monobare**.

- Travail reçu au cours de la transformation: $W = -P_{ext}\left(V_f - V_i\right)$.

- Le premier principe nous donne le transfert thermique: $U_f - U_i = W + Q$

$$Q = U_f - U_i - W = U_f - U_i + P_{ext}\left(V_f - V_i\right) = \underbrace{\left(U_f + P_{ext}V_f\right)}_{H_f} - \underbrace{\left(U_i + P_{ext}V_i\right)}_{H_i} = H_f - H_i = \Delta H$$

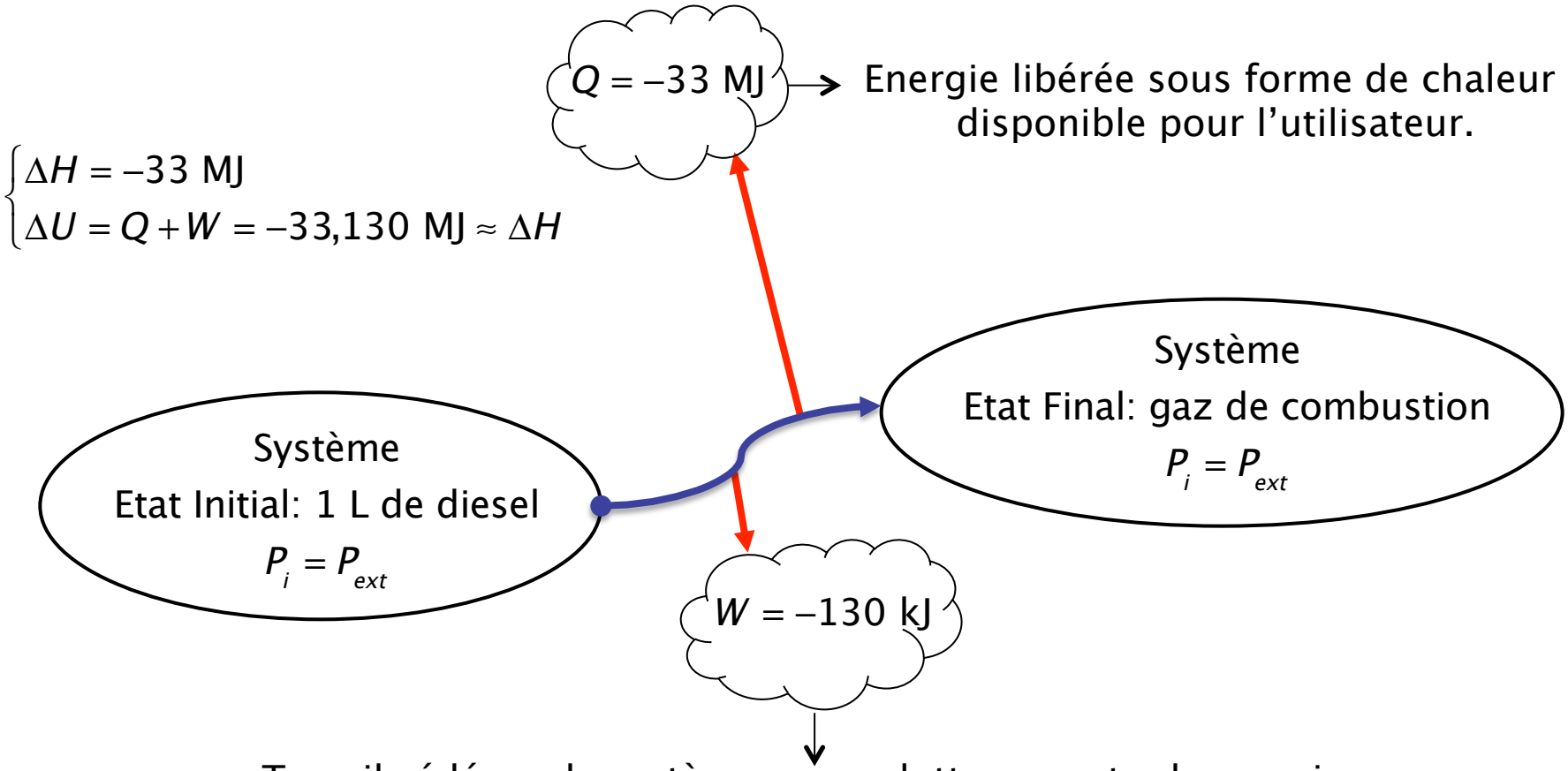
On introduit une nouvelle fonction d'état énergétique: $H = \text{enthalpie} = U + PV$

Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égale à la variation d'enthalpie du système: $Q = \Delta H$.

- H est une **fonction d'état extensive** qui ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état.

- On travaille souvent avec l'enthalpie massique $\underbrace{h}_{\text{J.kg}^{-1}} = \frac{H}{m} = \underbrace{u}_{\text{énergie interne massique } \left(\text{J.kg}^{-1}\right)} + P \underbrace{v}_{\text{volume massique} \left(\text{m}^3\text{.kg}^{-1}\right)}$

Exemple: combustion d'un litre de diesel



a) Capacité thermique à volume constante (rappel)

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

grandeur extensive

Interprétation physique

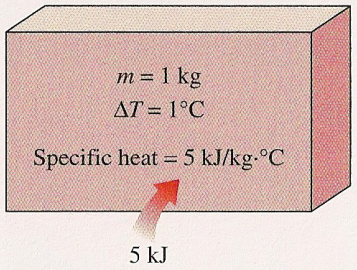


FIGURE 4–18
Specific heat is the energy required to raise the temperature of a unit mass of a substance by one degree in a specified way.

$\rightarrow C_{V,m} = \dfrac{C_V}{n}$ = capacité thermique molaire

à volume constant (en J.K^{-1}.mol^{-1}) → **grandeur intensive**.

$\rightarrow c_V = \dfrac{C_V}{m} = \dfrac{C_{V,m}}{M}$ = capacité thermique massique

à volume constant (en J.K^{-1}.kg^{-1}) → **grandeur intensive**.

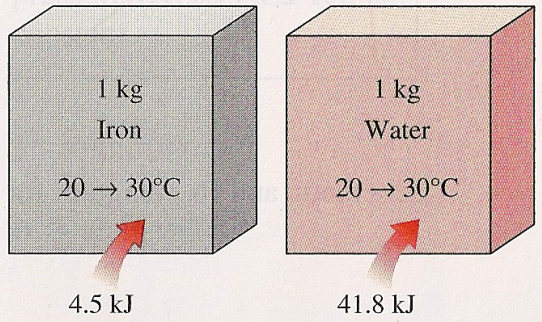


FIGURE 4–17
It takes different amounts of energy to raise the temperature of different substances by the same amount.

b) Capacité thermique à pression constante

$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ = capacité thermique

à pression constante (en $J.K^{-1}$) → **grandeur extensive**

Interprétation physique →

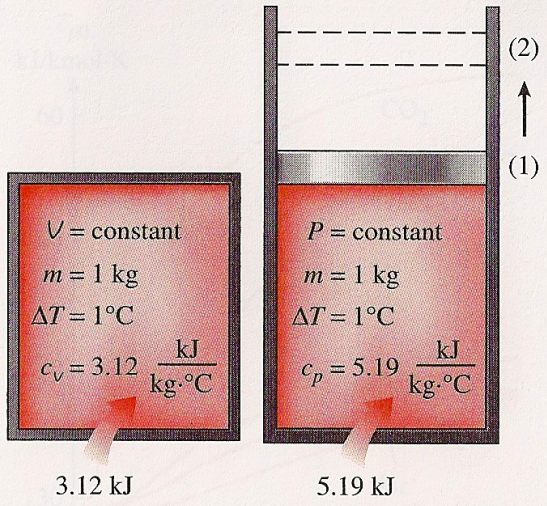


FIGURE 4–19
Constant-volume and constant-pressure specific heats c_v and c_p (values given are for helium gas).

Il s'agit de la capacité thermique la plus utilisée, en particulier en chimie.

→ $C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$ = capacité thermique molaire

à pression constante (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) → **grandeur intensive**.

→ $c_P = \frac{C_P}{m} = \frac{C_{P,m}}{M}$ = capacité thermique massique

à pression constante (en $J.K^{-1}.kg^{-1}$) → **grandeur intensive**.

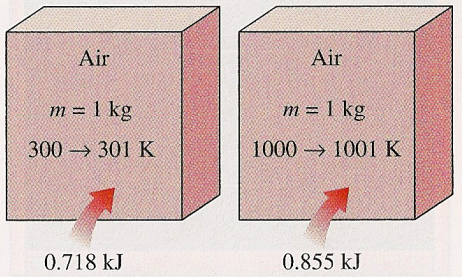


FIGURE 4–21
The specific heat of a substance changes with temperature.

c) Capacités thermiques pour un gaz parfait, relation de Mayer

✓ $PV = nRT \Rightarrow H = U + PV = U + nRT$

Pour un gaz parfait, U ne dépend que de T donc:

Pour un gaz parfait, $H(T)$ ne dépend que de T

Si pour un fluide, *H=H(T),* on dit qu'il vérifie la deuxième loi de Joule. La première loi de Joule est vérifiée si *U=U(T).*

✓ $H = U + nRT \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + nR = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} + nR$

Identiques car U ne dépend que de T

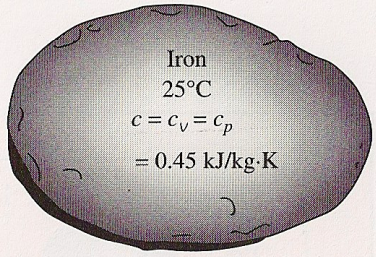


FIGURE 4–34
The c_v and c_p values of incompressible substances are identical and are denoted by c.

Relation de **Mayer** pour un gaz parfait: $C_P - C_V = nR$

c) Capacités thermiques pour un gaz parfait, relation de Mayer

On pose par définition: $\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$ et $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$

En générale $C_P(T)$, $C_V(T)$ et $\gamma(T)$ sont fonction de la température.

Exemple: Pour un **gaz parfait diatomique** à température ambiante $C_P = \frac{7}{2}nR$ et $C_V = \frac{5}{2}nR$.

Cela donne $\gamma = \frac{7}{5} = 1{,}40$, on utilise souvent cette valeur dans les exercices pour l'air.

d) Cas du gaz parfait monoatomique

$U = \frac{3}{2}nRT$

donc $H = U + PV = U + nRT \Rightarrow H = \frac{5}{2}nRT$

$C_V = \frac{3}{2}nR$ et $C_P = \frac{5}{2}nR \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3}$

e) Fluides réels

- ✓ Pour un fluide compressible quelconque, il n' y a pas de résultats généraux pour H, U, C_P et C_V (les grandeurs sont tabulées exprimentalement).
- ✓ Pour les phases incompressibles, on a $H \simeq U$ car $PV \ll U$. Ainsi $C_P = C_V = C$.

a) Transformation quasi-statique à volume constante

$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=0 \text{ car } V=\text{cste}} = \delta Q$ et $dU = C_V(T)dT$ donc:

$$dU = \delta Q = C_V(T)dT \text{ ou } \Delta U = Q = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T)dT = \underbrace{C_V}_{\text{si indépendant de } T} \Delta T$$

Ce résultat conduit à la définition historique de C_V:

La capacité thermique à volume constant est égale à la chaleur nécessaire pour élever de manière quasi-statique et à volume constant la température d'un système fermé de 1K.

b) Transformation quasi-statique à pression extérieure constante (très utilisée en chimie)

$dH = \delta Q$ et $dH = C_P(T)dT$ donc:

$$dH = \delta Q = C_P(T)dT \text{ ou } \Delta H = Q = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T)dT = \underbrace{C_P}_{\text{si indépendant de } T} \Delta T$$

Ce résultat conduit à la définition historique de C_P:

La capacité thermique à pression constante est égale à la chaleur nécessaire pour élever de manière quasi-statique et à pression extérieure constante la température d'un système fermé de 1K.