

## Thermodynamique

Thermodynamique = partie de la physique qui étudie les échanges de chaleurs ainsi que la conversion réciproque de chaleur en travail mécanique.

### 1 Température et modèle corpusculaire

#### a) Agitation thermique

Que se passe-t-il à l'intérieur d'un corps si on l'échauffe ?

**Expér.1: Echauffement d'une mèche d'une perceuse. Frottement d'une tige. Echauffement par une flamme.**

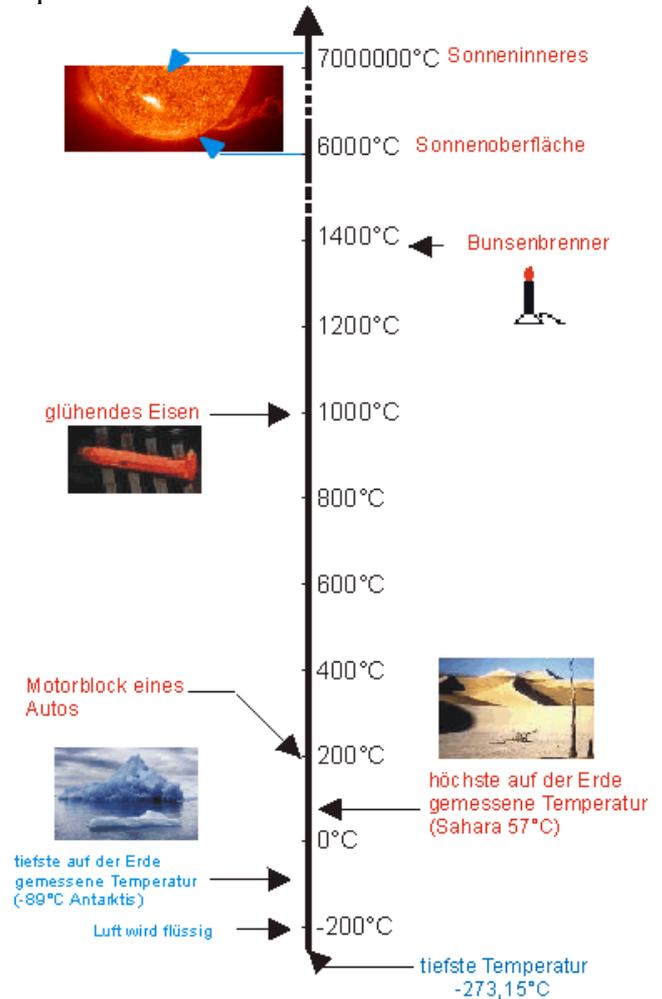
Tout corps est constitué de corpuscules minuscules (atomes, molécules). Loin d'être immobiles ces corpuscules sont en agitation permanente. Plus on échauffe un corps plus ces mouvements deviennent rapides.

**Expér.: grain de colorant dans eau froide ou chaude. Modèle avec billes et vibreur.**

#### Mouvement brownien

Le médecin et botaniste anglais **Robert Brown** a observé en 1827 que des de pollen dans une goutte d'eau sont mis en mouvement par des collisions avec les molécules du milieu. Le **mouvement brownien** a changé la vue des scientifiques sur la structure de la matière et la notion de chaleur

[http://galileoandeinstein.physics.virginia.edu/more\\_stuff/Applets/Brownian/brownian.html](http://galileoandeinstein.physics.virginia.edu/more_stuff/Applets/Brownian/brownian.html)



#### b) Thermomètre Celsius :

Pour mesurer la température on utilise un thermomètre. L'échelle de température que nous utilisons dans la vie courante fut proposée par **CELSIUS** en 1740. Elle est fondée sur la dilatation d'un liquide (mercure, alcool) dans un tube de verre avec deux point fixes conventionnel : **0 °C pour la glace fondante** **100°C pour l'eau bouillante** (sous pression atm. normale  $p_0=1013\text{hPa}$ ). L'intervalle de dilatation est divisé en 100 degrés. **On note :  $\theta=26,85^\circ\text{C}$  pour une température en degré Celsius.**

#### c) Température absolue et thermomètre à gaz (parfait)

Les particules qui forment la matière (solide, liquide ou gazeuse) sont en perpétuelle agitation. Plus la vitesse moyenne des particules est grande, plus la température est élevée. En revanche l'absence d'agitation thermique correspond au **zéro absolu** où la température ne peut plus baisser :  $\theta = -273,15^\circ\text{C}$ . Pour tenir compte de cette réalité **KELVIN** a introduit l'échelle de température absolue dans laquelle le zéro absolu correspond à 0 K et où les températures sont toujours positives. Elles s'obtiennent en ajoutant 273,15 à la température en °C. Pour  $\theta=26,85^\circ\text{C}$  on note  $T = \theta + 273,15 = 300\text{ K}$ .

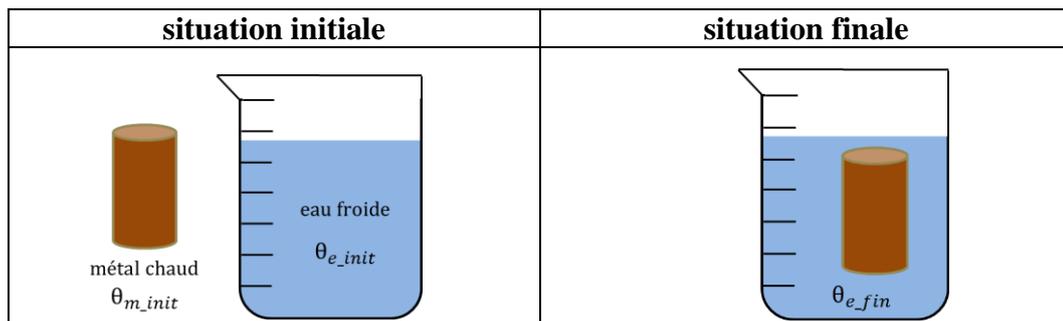
**Expér.2: Thermomètre avec un volume de gaz enfermé à pression constante. La courbe  $V=f(\theta)$  en °C montre que V tend vers 0 pour  $\theta=$  .**

## 2 Energie interne et conservation d'énergie

### a) La chaleur, qu'est-ce que c'est ?

Si un système mécanique et soumis à une force de frottement, son énergie mécanique diminue. Cette énergie mécanique n'est pas perdue, mais elle contribue à augmenter l'**énergie interne**  $U$  de la matière qui constitue le système. On a un transfert d'énergie du monde macroscopique des corps en interaction vers le monde **microscopique** des atomes et molécules qui constituent la matière.

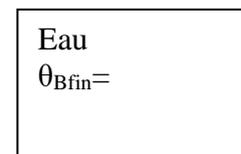
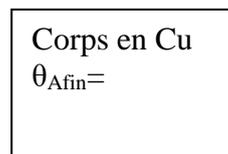
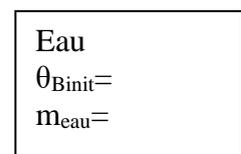
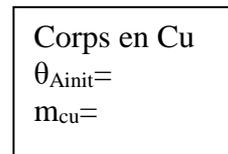
**Expér.3: Un bloc de cuivre chauffé est placé dans un bocal d'eau froide. On mesure l'évolution des températures.**



Quand deux corps de températures différentes sont en contact (ou mélangés), de l'énergie thermique passe du corps chaud A au corps froid B.

L'agitation thermique du corps chaud A diminue (il refroidit) et celle du corps froid B augmente (il est échauffé). L'énergie interne de A diminue et celle de B augmente.

Il y a un transfert de chaleur  $Q$  (représenté par la flèche) de A vers B. A la fin des échanges les deux corps se trouvent à une même **température d'équilibre**. S'il n'y a pas de perte vers l'extérieur - si on place A et B dans un récipient isolant (calorimètre) - l'énergie interne totale reste conservée.



$$U_{Afin} = U_{Ainit} - Q$$

$$U_{Bfin} = U_{Binit} + Q$$

On appelle (quantité de) **chaleur**  $Q$  en J, l'énergie qui est transférée par des chocs désordonnés entre les molécules

Chaleur échangée par A :

$$Q_A = -Q \text{ (négatif car cédée)}$$

Chaleur échangée par B :

$$Q_B = +Q \text{ (positif car reçue)}$$

Equilibre à l'intérieur d'un calorimètre :

$$Q_A + Q_B = 0 \text{ (bilan zéro sans pertes)}$$

*Rem :  $Q$  est un mode de transfert d'énergie tout comme le travail  $W$ .  $Q$  est transféré par conduction, convection ou rayonnement.*

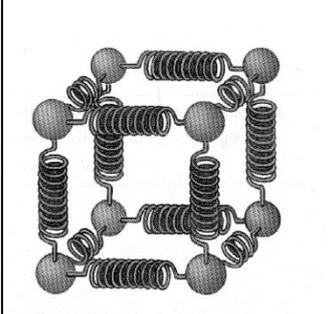
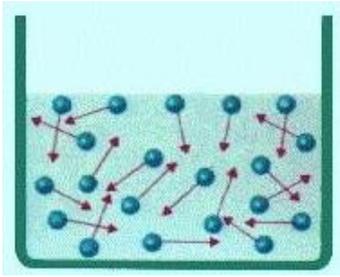
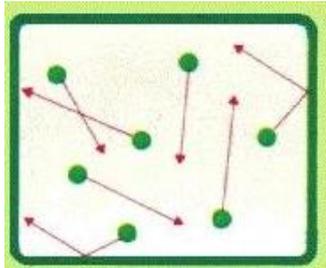
Dans l'expérience on peut calculer à l'aide de  $c_{cu} = 390 \frac{J}{kg \cdot K}$  et  $c_{eau} = 4180 \frac{J}{kg \cdot K}$

$$Q_A = m_{cu} \cdot c_{cu} \cdot (\theta_{fin} - \theta_{Ainit}) =$$

$$Q_B = m_{eau} \cdot c_{eau} \cdot (\theta_{fin} - \theta_{Binit}) =$$

Pour avoir vraiment zéro il faut tenir compte du calorimètre qui absorbe  $Q_{cal} = \dots\dots\dots$

**b) Nature de l'énergie interne**

| solide  | liquide   | gaz   |
|---|---|---|
|    |   |    |
| <p>Dans un solide chaque corpuscule occupe une place fixe et peut uniquement vibrer autour de cette place.<br/>Les forces d'attraction entre les particules sont très élevées.<br/>L'agitation thermique correspond à une vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.</p> | <p>Dans un liquide les molécules roulent et glissent les uns sur les autres dans un mouvement désordonnés. La force de cohésion entre les molécules fait qu'il reste une surface libre horizontale.</p> | <p>Dans un gaz les molécules se déplacent de façon désordonnée dans tout l'espace qui leur est offert. Les forces d'attraction entre eux sont négligeables.</p> |

Deux types d'énergies sont liées à l'agitation thermique

**E<sub>cagit</sub>** = énergie cinétique d'agitation microscopique  

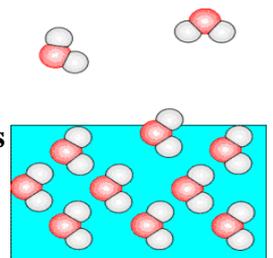
$$= \sum_{\text{atomes}} e_c$$
 avec  $e_c$  = énergie cinétique des atomes du corps

**E<sub>cagit</sub>** est proportionnel à la température absolue T du corps (en Kelvin).

**E<sub>Pint</sub>** = énergie potentielle d'interaction microscopique  

$$= \sum_{\text{liaisons}} e_p$$
 avec  $e_p$  = énergie pot. de l'interaction entre les atomes liés

**E<sub>Pint</sub>** dépend de la structure du corps et varie surtout lors des changements d'états (fusion, vaporisation,...).



La somme de ces deux énergies microscopiques donne l'énergie interne U du corps.

|  |                    |
|--|--------------------|
| $U = E_{\text{Cagit}} + E_{\text{Pint}}$ |                    |
| température T                            | état de la matière |

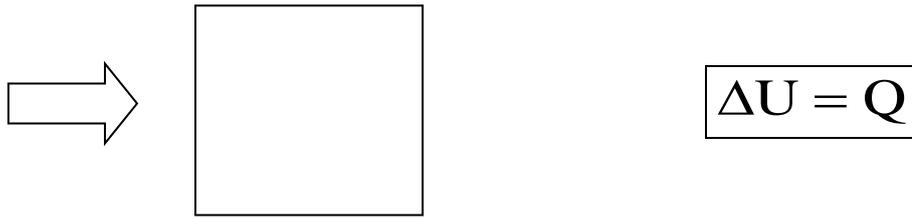
Rem: Unités de température:

Température absolue en Kelvin noté T  
(theta)  
 $T = \theta + 273,15 \text{ K}$

échelle Celsius en degré noté  $\theta$   
 $\theta = T - 273,15^\circ \text{C}$

différence de température:  $\Delta T = \Delta \theta$

**c) Effet d'un apport de chaleur sur un corps**



Suivant le principe de la conservation de l'énergie, un apport de chaleur  $Q$  implique une augmentation  $\Delta U$  de l'énergie interne du corps. On distingue alors deux types d'effets différents:

**cas A:  $E_{\text{Cagit}}$  augmente  $\Leftrightarrow$  température  $T$  augmente**

Par exemple si on chauffe de l'eau sa température augmente proportionnellement avec l'apport de chaleur (si l'eau n'entre pas en ébullition)

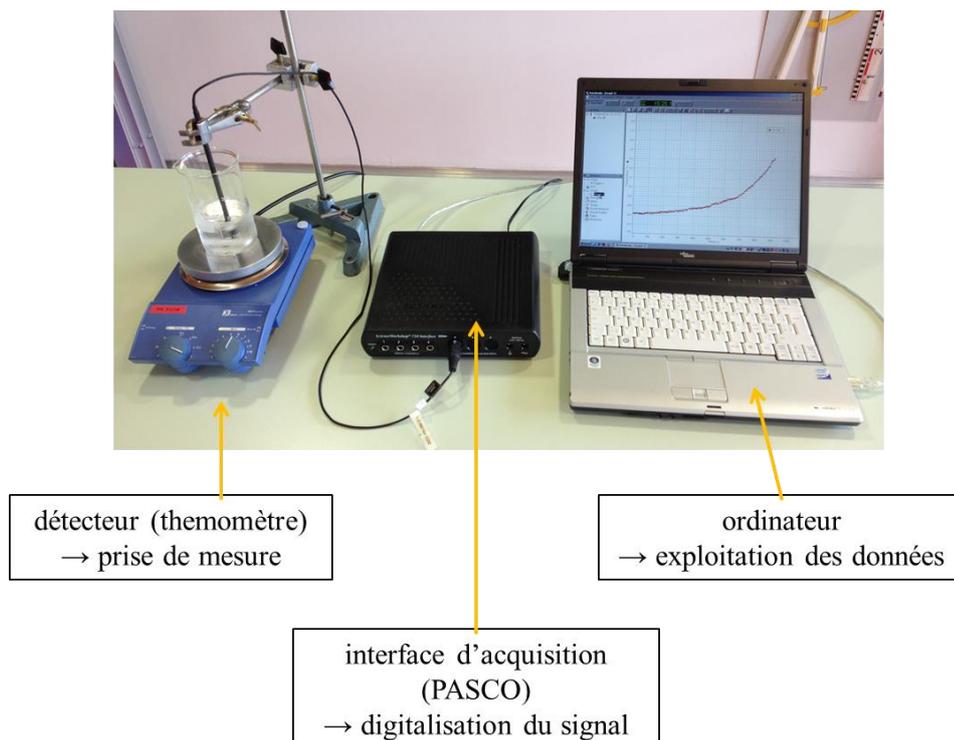
**cas B:  $E_{\text{Pint}}$  augmente  $\Leftrightarrow$  changement de phase (sans variation de  $T$ ).**

Lorsque l'eau atteint  $100^{\circ}\text{C}$  l'eau entre en ébullition et l'eau liquide se transforme progressivement en vapeur mais la température reste fixe à  $100^{\circ}\text{C}$ . Idem pour la fusion de glace avec palier à  $0^{\circ}\text{C}$ .

*Rem: Les deux effets ne sont pas bien séparés si le corps n'est pas pur (ex. point d'ébullition d'eau salée, échauffement d'un liquide visqueux).*

*Expér.4: Un bocal contenant un mélange de glace et d'eau est placé sur une plaque chauffante avec un agitateur continu. Comme la plaque délivre une puissance thermique constante, la chaleur  $Q$  est proportionnel au temps de chauffage  $t$ .*

A l'aide de l'interface d'acquisition « PASCO », le signal analogue du thermomètre est digitalisé et les données expérimentales sont représentées sur un diagramme montrant la température  $\theta$  en fonction du temps  $t$ . On trouve une courbe linéaire entre deux paliers.



### 3 Capacité thermique massique d'une substance

Si aucun **changement de phase n'accompagne l'apport de chaleur**,  $E_{\text{Pint}}$  reste invariable et on observe uniquement une élévation de température de  $T_1$  (état initial) vers  $T_2$  (état final).

1. Puisque l'énergie cinétique d'agitation est proportionnelle à la température on peut écrire :

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U = \Delta E_{\text{Cagit}} + \Delta E_{\text{Pint}} && (\text{or } \Delta E_{\text{Pint}} = 0) \\ \Leftrightarrow Q &= E_{\text{Cagit } 2} - E_{\text{Cagit } 1} \\ \Leftrightarrow Q &= C \cdot T_2 - C \cdot T_1 \end{aligned}$$

d'où

$$\boxed{Q = C \cdot \Delta T}$$

$$\underline{Q \sim \Delta T} \quad (1)$$

**Expér. 5: On chauffe un corps en cuivre rempli d'eau en apportant un travail de rotation transformé en chaleur par frottement.  $\Delta T = \Delta \theta$  est proportionnel au nombre de tours.**

Définition: La **capacité thermique C** (majuscule) indique la quantité de chaleur Q qu'il faut fournir à un corps par unité d'élévation de température  $\Delta T$ .

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{en} \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{K}} \right)$$

2. il est clair que la quantité de chaleur Q nécessaire pour imposer un échauffement déterminé  $\Delta T = T_2 - T_1$  à une masse m d'une substance est proportionnelle à cette masse (cf. échauffements de 2 masses d'eau en TP).

$$\underline{Q \sim m} \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Leftrightarrow Q \sim m \cdot \Delta T \Leftrightarrow \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = \text{const.}$$

Cette constante de proportionnalité dépend de la nature de la substance considérée. En effet chaque substance eau, alcool, fer, aluminium nécessite une chaleur spécifique différente si on veut augmenter la température de 1kg de matière de 1K (=variation de 1°C).

Définition: On appelle **capacité thermique massique c** (minuscule) d'une substance la quantité de chaleur Q qu'on doit fournir à 1kg de substance pour obtenir une élévation de température de 1K.

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad \text{en} \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right).$$

*Formule fondamentale de la calorimétrie:*

Dans un domaine de température où le corps ne subit pas de changement de phase, la capacité thermique massique reste constante et il vaut:

$$\boxed{Q = c \cdot m \cdot \Delta T}$$

**Expér. 6 : Déterminer la capacité thermique massique  $c$  d'une huile végétale en chauffant électriquement dans un récipient isolant (ou TP).**

Pour le chauffage électrique par effet Joule:  $Q = U \cdot I \cdot t$  où  $U$  et  $I$  doivent être maintenus constants pendant la mesure.

**Capacité thermique massique de quelques substances (à 20 °C et 1013hPa)**

| substance | $c \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right)$ | substance       | $c \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right)$ |
|-----------|--|-----------------|--|
| aluminium | 0,90                                     | cuivre          | 0,39                                     |
| plomb     | 0,13                                     | laiton          | 0,38                                     |
| fer       | 0,45                                     | air             | 1,01                                     |
| verre     | ~0,8                                     | alcool à brûler | 2,4                                      |
| graphite  | 0,78                                     | béton           | 0,84                                     |
| argent    | 0,24                                     | mercure         | 0,14                                     |
| or        | 0,13                                     | eau             | 4,182                                    |
| bois      | 1,5                                      | glace           | 2,06                                     |
| céramique | 0,85                                     | plastique (PVC) | env. 1,8                                 |

Rem: 1) A l'exception de  $H_2$  (gaz à pression constante)  $14320 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ , l'eau a la capacité thermique massique la plus élevée  $c_{eau} = 4180 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ . (Unités).

2) La capacité thermique n'est pas rigoureusement constante si la température augmente beaucoup : p.ex.  $c_{Fe}$  varie de 450 à 750  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  entre 20 et 600°C.

Si on chauffe plusieurs substances ensemble les chaleurs partielles s'ajoutent

$$Q = m_1 \cdot c_1 \cdot \Delta T + m_2 \cdot c_2 \cdot \Delta T + \dots$$

Pour un corps composé de plusieurs parties (p.ex. un calorimètre) on utilise la capacité thermique  $C$  (majuscule)

$$Q = C \cdot \Delta T \quad \text{où } C \text{ dépend des différentes parties } C = m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 + \dots$$

**Important :  $\Delta T$  en K peut aussi s'écrire  $\Delta \theta$  en degrés car la différence est identique.**

Pour isoler le calorimètre de l'extérieur on doit réduire les trois modes de transfert de chaleur :

- 1) rayonnement avec la couverture argentée
- 2) conduction avec la double paroi sous vide
- 3) convection avec un couvercle étanche

La puissance de chauffage  $P = U \cdot I = R \cdot I^2$  augmente avec le carré de  $I$  !



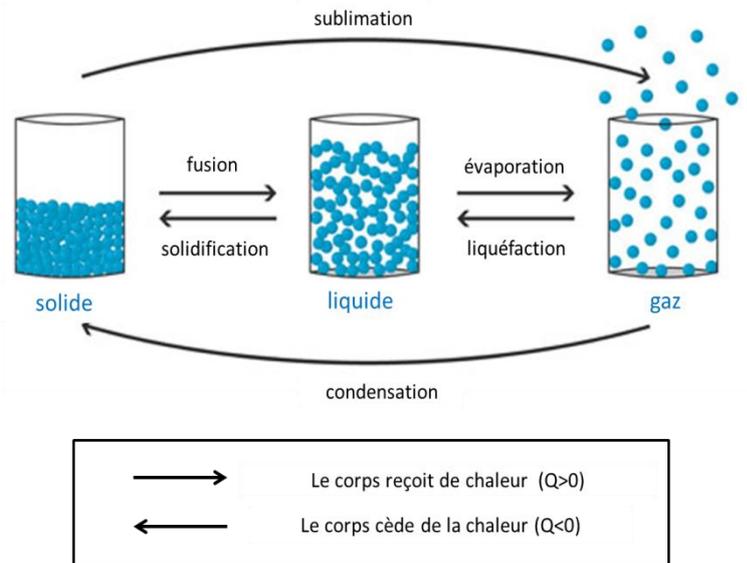
## 4 Chaleurs latentes de changement d'état

Lors du changement d'état d'un corps pur à pression constante, la température  $T$  reste constante. Dans ce cas la quantité de chaleur apportée est entièrement transformée en énergie potentielle d'interaction qui dépend de la structure interne de la substance.

La quantité de chaleur est proportionnelle à la masse  $m$  qui change d'état:

$$Q = L \cdot m$$

La constante de proportionnalité  $L$  s'appelle chaleur latente et dépend de la nature du corps et du type de changement d'état.



**a) La chaleur de fusion  $L_f$**  est la quantité de chaleur  $Q_f$  qu'il faut fournir à 1kg d'un corps solide pris à la température  $T_f$  pour le transformer en liquide à la même température.

$$L_f = \frac{Q_f}{m} \quad \text{en} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right)$$

On déduit de cette définition la formule pour calculer la quantité de chaleur  $Q$  qu'il faut fournir à un solide de masse  $m$  pour le faire fondre:

$$Q = m \cdot L_f$$



**Expér. 7 : Faire fondre env. 50g de glace dans 150g d'eau d'env. 60°C.**

De la même manière on définit

**b) la chaleur latente de vaporisation  $L_v$**  pour le changement d'état liquide  $\rightarrow$  gazeux à température  $T_v$  de vaporisation constante.



**c) La chaleur latente de sublimation  $L_{sub} = L_f + L_v$**  vaut pour le passage solide  $\rightarrow$  gaz à température constante.

La chaleur latente intervient aussi si un liquide d'évapore bien avant la température d'ébullition. Refroidissement par transpiration.

Pour les transformations inverses, on a des chaleurs latentes négatives:

$$\begin{aligned} L_{solidification} &= -L_{fusion} & \rightarrow & & Q_{solidification} &= -Q_{fusion} \\ L_{liquéfaction} &= -L_{vaporisation} & \rightarrow & & Q_{liquéfaction} &= -Q_{vaporisation} \\ L_{condensation} &= -L_{sublimation} & \rightarrow & & Q_{condensation} &= -Q_{sublimation} \end{aligned}$$

Geben Sie hier eine Formel ein.



**Tableau: chaleur latente de fusion**

| substance | $L_f \left( \frac{kJ}{kg} \right)$ | substance | $L_f \left( \frac{kJ}{kg} \right)$ |
|-----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| aluminium | 397                                | or        | 64                                 |
| plomb     | 23                                 | cuivre    | 205                                |
| fer       | 277                                | argent    | 105                                |
| éthanol   | 108                                | eau       | 335                                |

**Tableau: chaleur latente de vaporisation**

| substance | $L_v \left( \frac{kJ}{kg} \right)$ | substance | $L_v \left( \frac{kJ}{kg} \right)$ |
|-----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| aluminium | 10.600                             | or        | 1.600                              |
| plomb     | 860                                | cuivre    | 4800                               |
| fer       | 6300                               | argent    | 2350                               |
| éthanol   | 850                                | eau       | 2260                               |

## 5 Equation calorimétrique

Un calorimètre est un récipient isolé destiné à étudier les échanges de chaleur qui s'y produisent. **Expériences et utilisation en TP.**

### A. Sans chauffage

Le principe des mesures consiste à mélanger des corps de températures différentes à l'intérieur du calorimètre. Les échanges thermiques vont du corps chaud (dont la température diminue) au corps froid (dont la température augmente). L'équilibre est atteint, lorsque tous les corps se trouvent à la même température. Puisque le système est isolé thermiquement:

$$\sum Q_i = 0 \quad (Q_i \text{ avec signe})$$

Considérons 2 corps de masses  $m_1$ ,  $m_2$  en kg, de capacités thermiques massiques  $c_1$ ,  $c_2$  en J/kg/K et de températures initiales  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  en °C. La température finale du mélange à l'équilibre  $\theta_m$  est comprise entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . Pour discuter le signe des chaleurs on suppose ici le corps 1 plus chaud ( $\theta_1 > \theta_2$ ).

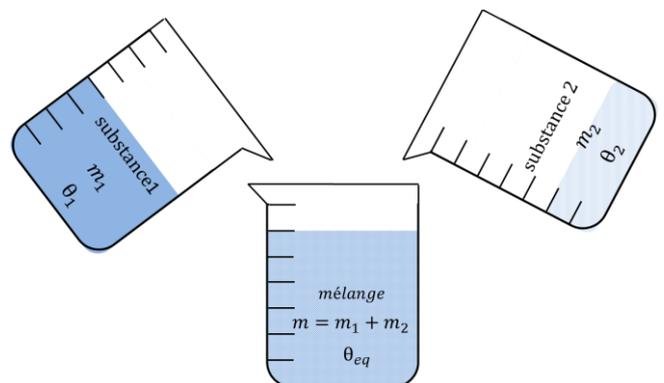
### 1. Sans l'influence du calorimètre sans changement d'état:

Deux corps parfaitement isolés de l'environnement sont mis en contact thermique (p.ex. mélange de deux liquides).

La température de la substance 1 ( $m_1$ ) est supérieure à celle de la substance 2 ( $m_2$ ).

$$\theta_1 > \theta_2$$

Un transfert de chaleur a lieu entre les deux corps jusqu'à ce que la température d'équilibre  $\theta_m$  du mélange est atteinte.



Le corps 1 cède de la chaleur:  $Q_1 = c_1 \cdot m_1 \cdot (\theta_m - \theta_1) < 0$

Le corps 2 capte de la chaleur:  $Q_2 = c_2 \cdot m_2 \cdot (\theta_m - \theta_2) > 0$

$$Q_1(\text{cédée/négatif}) + Q_2(\text{reçue/positif}) = 0$$

$$m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_m - \theta_2) = 0$$

## 2. Avec l'influence du calorimètre

Le calorimètre avec ses accessoires (thermomètre, agitateur, ...) est caractérisé par sa capacité thermique  $C$ . Sa température initiale est celle du corps 1 placé en premier dans l'enceinte.

$$Q_{\text{cal}} + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$C \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_m - \theta_2) = 0$$

## 3. Avec un changement d'état

si le corps 2 subit un changement d'état (p.ex. fusion) à la température  $\theta_f$  entre  $\theta_2$  et  $\theta_m$ , l'équation calorimétrique devient:

$$Q_{\text{cal}} + Q_1 + Q_{2 \text{ solide}} + Q_{2 \text{ fusion}} + Q_{2 \text{ liquide}} = 0$$

$$C \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_2 \cdot c_{2\text{sol}} \cdot (\theta_f - \theta_2) + m_2 \cdot L_f + m_2 \cdot c_{2\text{liq}} \cdot (\theta_m - \theta_f) = 0$$

## B. Avec chauffage

Si on fournit une certaine quantité de chaleur  $Q_{\text{chauf}}$  au système du calorimètre, l'équation calorimétrique devient

$$Q_{\text{cal}} + Q_1 + Q_2 = Q_{\text{chauf}}$$

$$C \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_m - \theta_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_m - \theta_2) = Q_{\text{chauf}}$$

Chauffage électrique:

$$Q_{\text{chauf}} = P_{\text{él}} \cdot t = U \cdot I \cdot t \quad \text{avec } U = \text{tension en V, } I = \text{courant en A et } t = \text{temps en s.}$$

Frottement :  $Q_{\text{chauf}} = W = F \cdot x$

Combustion:  $Q_{\text{chauf}} = H \cdot m$  ( $H = \text{pouvoir calorifique du combustible en J/kg}$ ).

## Exercices :

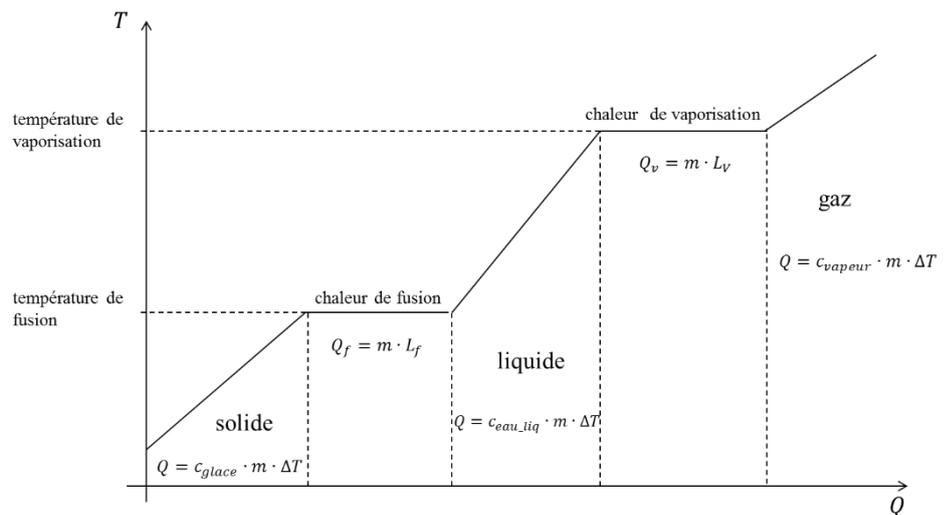
1) Quelle énergie est nécessaire pour chauffer 1kg de glace de  $-50^\circ\text{C}$  jusqu'à obtenir de la vapeur d'eau à  $180^\circ\text{C}$ ?

$c_{\text{vap}} = 1900 \text{ S.I.}$

$c_{\text{glace}} = 2200 \text{ S.I.}$

$L_f = 334\,000 \text{ J/kg}$ ;

$L_v = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ .



2) Déterminez la quantité de chaleur qui est nécessaire pour vaporiser les différents liquides qui ont une température de  $20^\circ\text{C}$ .

a. 50 g d'alcool ( $\theta_v = 78,5^\circ\text{C}$ ,  $c = 2,43 \text{ kJ/(kg K)}$ ,  $L_v = 880 \text{ kJ/kg}$ )

b. 50 g d'éther ( $\theta_v = 35,0^\circ\text{C}$ ,  $c = 2,35 \text{ kJ/(kg K)}$ ,  $L_v = 377 \text{ kJ/kg}$ )

c. 50 g de mercure ( $\theta_v = 357^\circ\text{C}$ ,  $c = 0,138 \text{ kJ/(kg K)}$ ,  $L_v = 285 \text{ kJ/kg}$ )

3) Un verre contient 200 ml de coca à une température de  $25^\circ\text{C}$ . On ajoute 3 glaçons d'une masse 15 g au boisson.

Déterminez la température du coca lorsque les glaçons ont complètement fondu supposant qu'il n'y a pas de pertes d'énergie vers l'environnement.