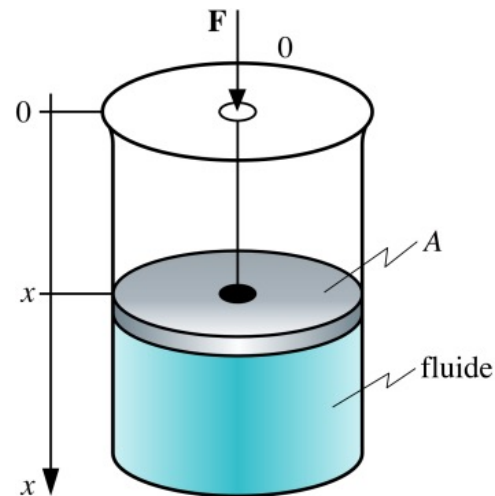


- Premier principe de la thermodynamique.
  - Travail élémentaire.
  - Chaleur élémentaire
  - Equivalence travail, chaleur



*Heat may be generated and destroyed by certain processes, and this shows that heat is not a substance.  
James Clerk Maxwell, Theory of Heat Ch.3 "Calorimetry" (1871)*

- 1 *Expression quantitative du travail mécanique échangé*
- 2 *Comment quantifier changement de température et quantité de chaleur échangée*
- 3 *Travail vs. Chaleur ?*

## Théorie cinétique des gaz

### Gaz parfait Energie interne

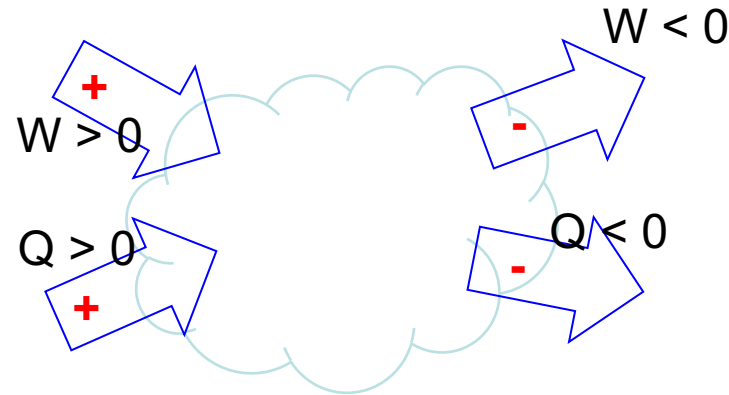
- Avec ce modèle on établit un premier lien entre agitation microscopique, *énergie cinétique microscopique* et *température*.

## Travail élémentaire

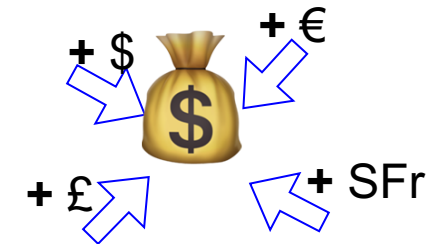
Que peut-on dire sur le travail *mécanique* c'est à dire un travail *macroscopique* échangé avec un gaz ?

Rappel, convention de signe que nous allons utiliser :

- W et Q, Ce qui **rentre** est compté **+**
- W et Q, Ce qui **sort** est compté **-**



Comme dans un compte en banque :  
ce qui **rentre** est **+**, ce qui **sort** est **-**,  
quelque soit la devise.



Attention, dans certains livres ( $\approx 1/3$ ) on utilise la convention opposée pour le travail W.

- $W_{\text{système}}$ , Ce qui rentre est compté **+**
- $W_{\text{système}}$ , Ce qui sort est compté **-**

Ce cours

Convention alternative

- $W^{\text{ext}}$ , Ce qui rentre est compté **-**
- $W^{\text{ext}}$ , Ce qui sort est compté **+**

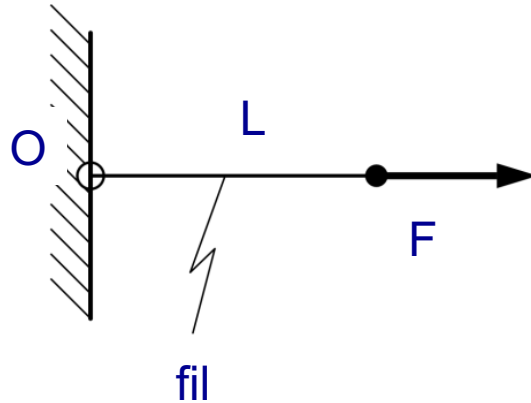
*Cela change les calculs intermédiaires  
mais bien entendu pas le résultat final !*

$$W^{\text{in}} = - W^{\text{ext}}$$



### Exemple avec un fil élastique

Le travail élémentaire reçu par le fil au cours d'un allongement entre deux positions d'équilibre mécanique distantes de  $dl$  est :



$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{l} = Fdl$$

Note : si le fil s'allonge,  $F$  et  $dl$  ont le même signe,  $\delta W$  est *positif*. Le fil a *reçu* de l'énergie. Dans cet exemple, son énergie potentielle a *augmentée*.

- Soit  $f(x,y)$  une fonction de deux variables  $x$  et  $y$ , continue, dérivable etc... Autour du point  $(x_0, y_0)$ , une variation de  $x_0$  de  $dx$  et de  $y_0$  entraîne variation de  $f(x_0, y_0)$  de  $df$  :

$$df = \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_{y_0} dx + \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_{x_0} dy$$

- $df$  est appelée la **différentielle** de  $f(x,y)$
- La réciproque n'est pas toujours vraie. Si on choisit *arbitrairement* deux fonctions  $P(x,y)$  et  $Q(x,y)$ . Il n'existe pas toujours une fonction  $f(x,y)$  telle que :

$$P(x,y)dx + Q(x,y)dy = df$$

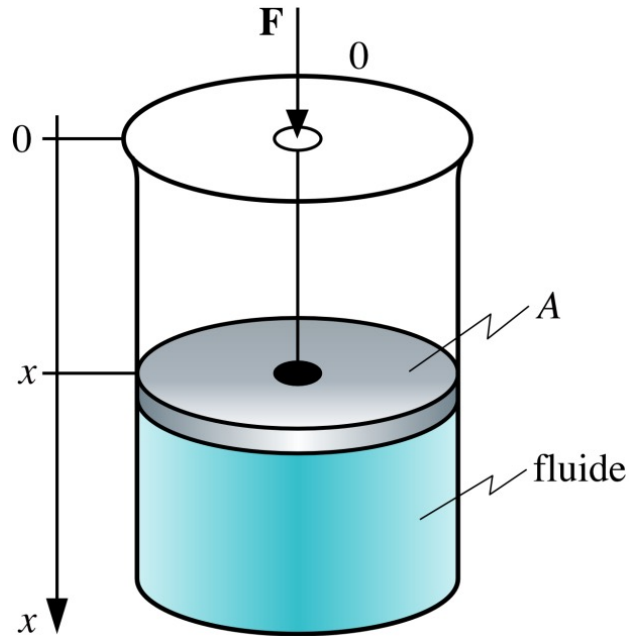
C'est à dire telle que :  $\left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y = P(x,y) \quad \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x = Q(x,y)$

- Pour bien marquer cette incertitude, tant que l'on n'est pas certain qu'il existe une fonction  $f(x,y)$ , on écrira  $\delta f$  au lieu de  $df$ :

$$\delta f = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$$

### Cas du fluide (gaz)

Note : soyons prudent, il n'est pas certain que  $W$  puisse s'écrire comme une fonction d'état : " $W(T,P,V)$ "  
On n'écrira pas  $dW$  mais  $\delta W$ .



$$\delta W = \vec{F}_{\text{piston}} \cdot d\vec{x}$$

avec  $\vec{F}_{\text{piston}} = A p_{\text{ext}} \vec{u}_x$  d'où

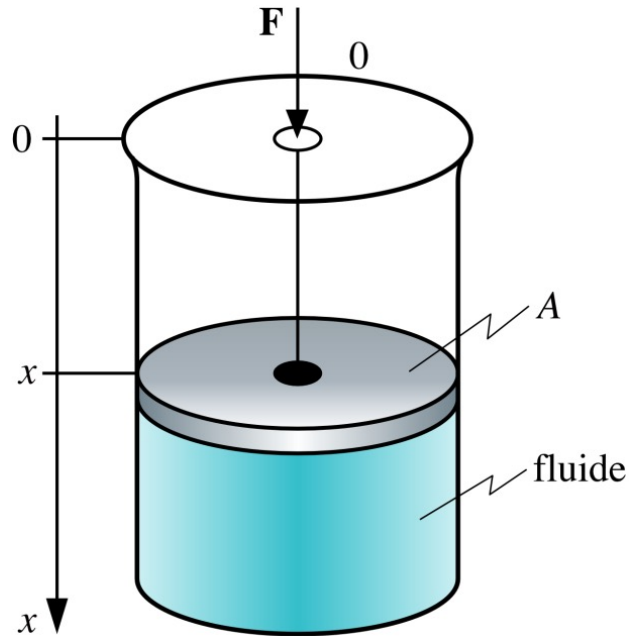
$$\delta W = A p_{\text{ext}} dx = p_{\text{ext}} dV_{\text{ext}} = -p_{\text{ext}} dV_{\text{fluide}}$$

Si le volume extérieur varie de  $dV_{\text{ext}}$  alors le volume du fluide varie de  $-dV_{\text{ext}} = dV_{\text{fluide}}$  c'est à dire  $dV$

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV$$

**Attention au signe** : Il faut *dépenser* de l'énergie pour *compresser* un gaz ( $dV < 0$ ). Cette énergie est donnée à l'énergie totale du gaz qui *augmente* ( $-pdV > 0$ ).

## Cas du fluide (gaz)



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

Si la transformation se produit très lentement, le gaz reste à l'équilibre thermodynamique à chaque instant : **transformation quasi-statique.**

La somme des forces exercées sur le piston est nulle

$$\sum_{\text{Piston}} \vec{F} = \vec{0} = \vec{F}_{ext} + \vec{F}_{pression} \quad \text{et } p_{ext} = p_{fluide} = p$$

Le travail élémentaire s'écrit :

$$\delta W_{quas} = -p dV$$

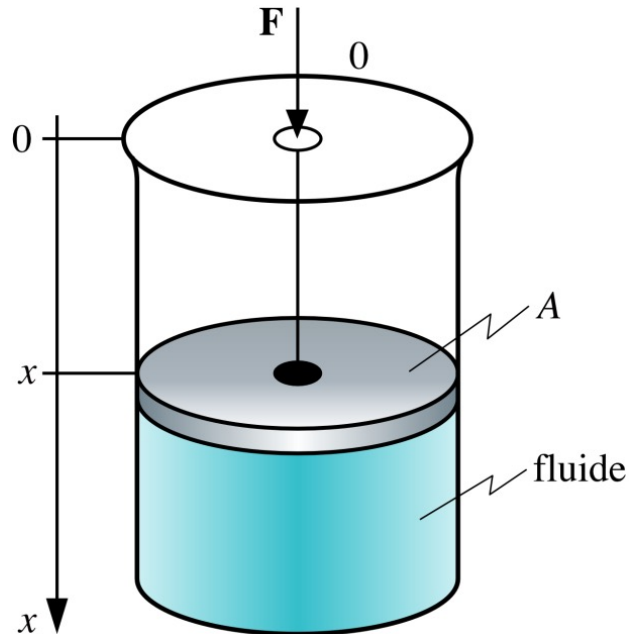


## Cas du fluide (gaz)

$$\delta W = - p_{\text{ext}} dV$$



Seulement, cette relation est *toujours* vraie.



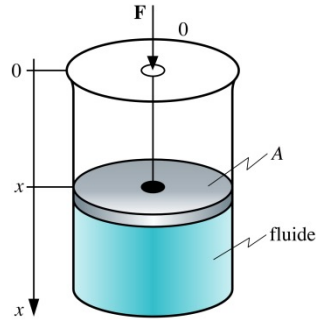
- Si la transformation est très lente, c'est-à-dire si à chaque instant la force exercée par le gaz et celle appliquée sur le piston sont identiques alors
- $p_{\text{ext}} = p$  (pression du gaz) et le travail devient  $\delta W_{\text{quas}} = - p dV$

Ces transformations à l'équilibre portent le nom de **transformations quasi-statiques** : transformation pouvant se traduire par une succession d'états à l'**équilibre thermodynamique** très proches les uns des autres.



*Pour que cette 2<sup>nd</sup> expression du travail,  $\delta W = - p dV$ , soit vraie il faut que la pression du gaz soit définie à chaque instant.*

---

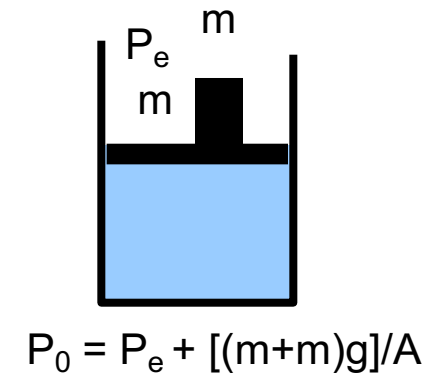
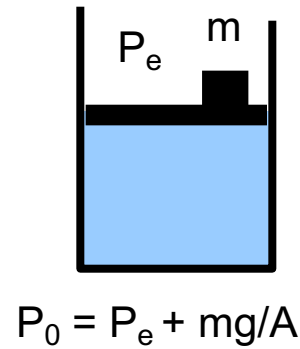
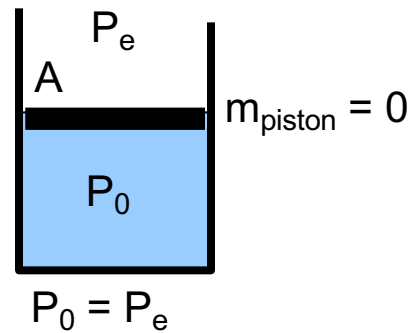


## Transformation quasi-statique (ou à l'équilibre)

Le travail élémentaire s'écrit :  $\delta W = - p dV$

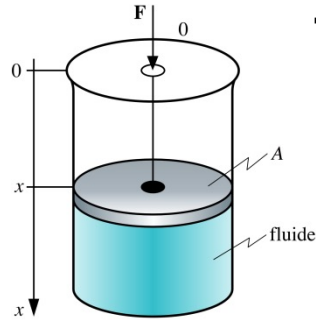
Le travail mécanique pour aller de l'état  $V_i$  à  $V_f$  est : 
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -p(V, T, \dots) dV$$

A: surface



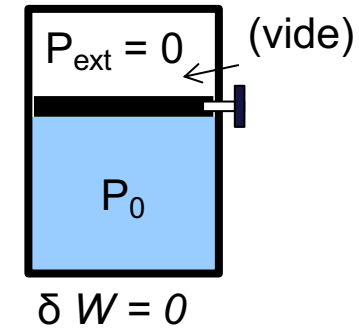
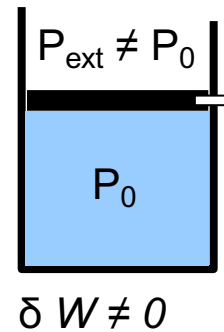
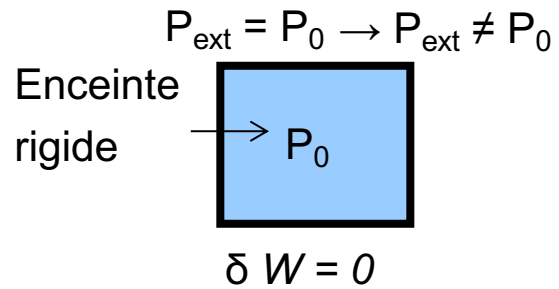
etc.

$m$  petit,  $mg/A \ll P_0$

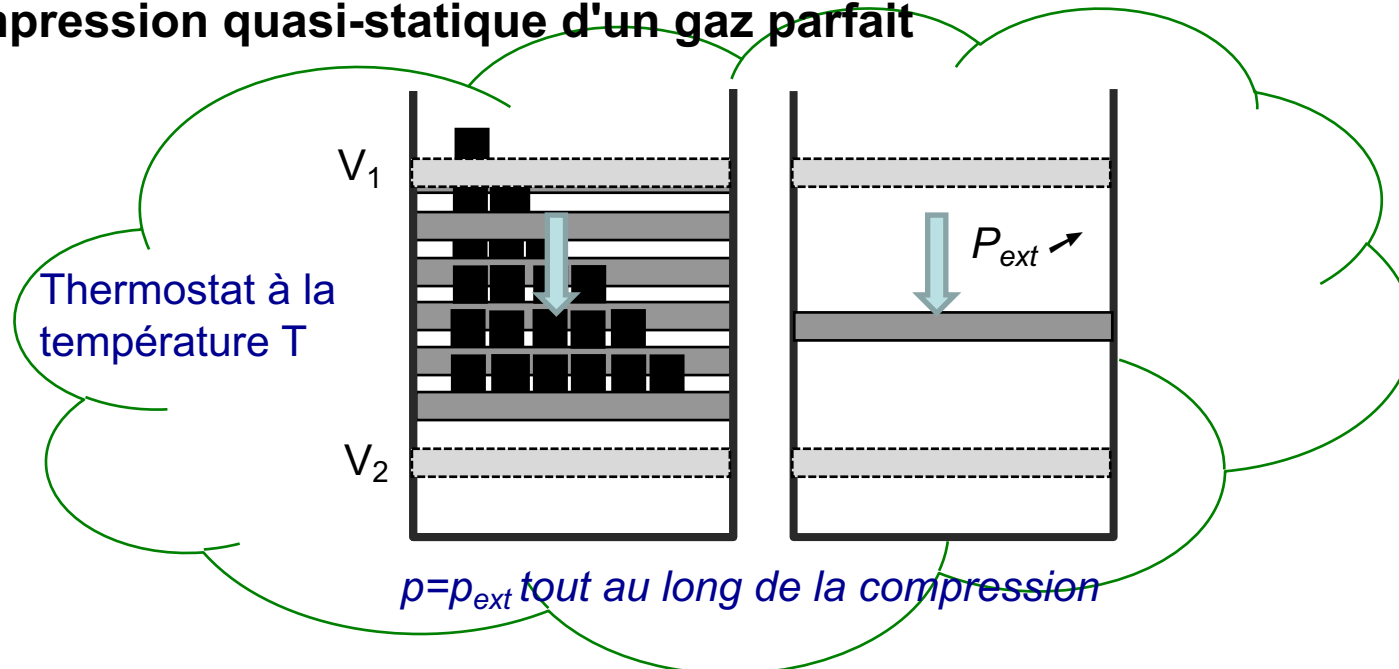


**Transformation quelconque (pas nécessairement quasi-statique)**

Le travail élémentaire s'écrit :  $\delta W = - p_{\text{ext}} dV$



### Compression quasi-statique d'un gaz parfait



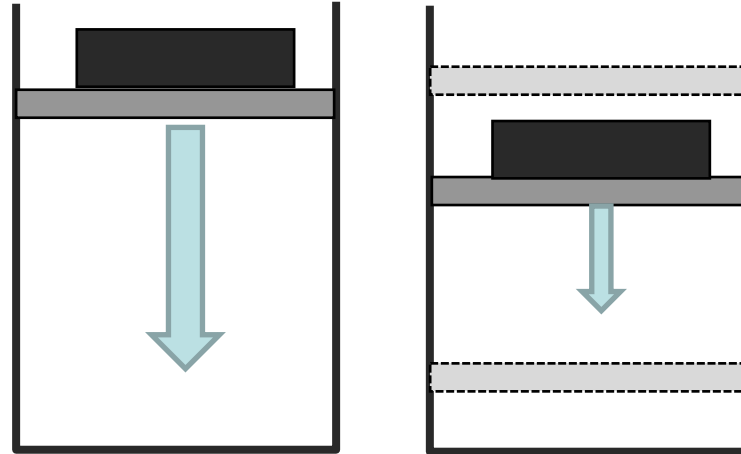
### Transformation quasi-statique à $T = Cte$

La pression du gaz est **connue** en tout point

$$\delta W = -p dV \quad \text{avec} \quad p = nRT/V$$

$$W_{quas} = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

## Compression hors équilibre d'un gaz parfait



*$p$  indéfinie, dans ce cas  $p_{ext} = cte$*

### Transformation hors équilibre

#### Pas de conditions sur T

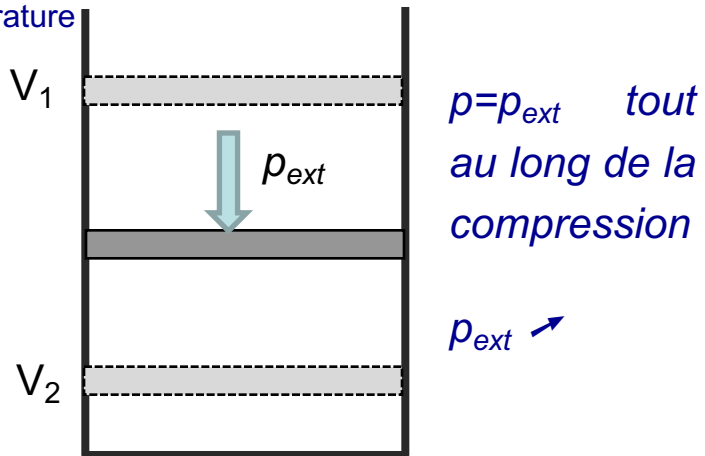
La pression du gaz est **indéterminée**, on connaît seulement le travail du poids

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

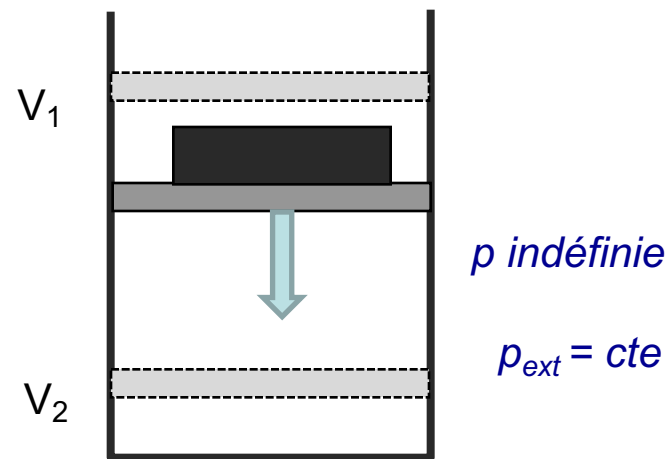
$$W_{non\ eq.} = \int_{V_1}^{V_2} -p_{ext} dV = -p_{ext} (V_2 - V_1)$$

## Compression quasi-statique et hors équilibre d'un gaz parfait

Thermostat à la température  $T$



La pression du gaz est **connue** en tout point



La pression du gaz est **indéterminée**, on connaît seulement le travail du poids

$$W_{quas} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \neq W_{non\,eq.} = -p_{ext} (V_2 - V_1)$$

- Dépend du chemin  $\Rightarrow$  **non conservatif ?**  
 **$W$  n'est pas une fonction d'état ?**

- Qu'est il advenu de la différence  $W_{quas} - W_{hors.eq}$  ?

## Récapitulatif

$$\delta W = - p_{\text{ext}} dV$$



Si la transformation est une suite d'états à l'équilibre (quasi-statique)



$$\delta W_{\text{quas}} = - p dV$$

## Signe du travail

$$\delta W = - p_{\text{ext}} dV$$

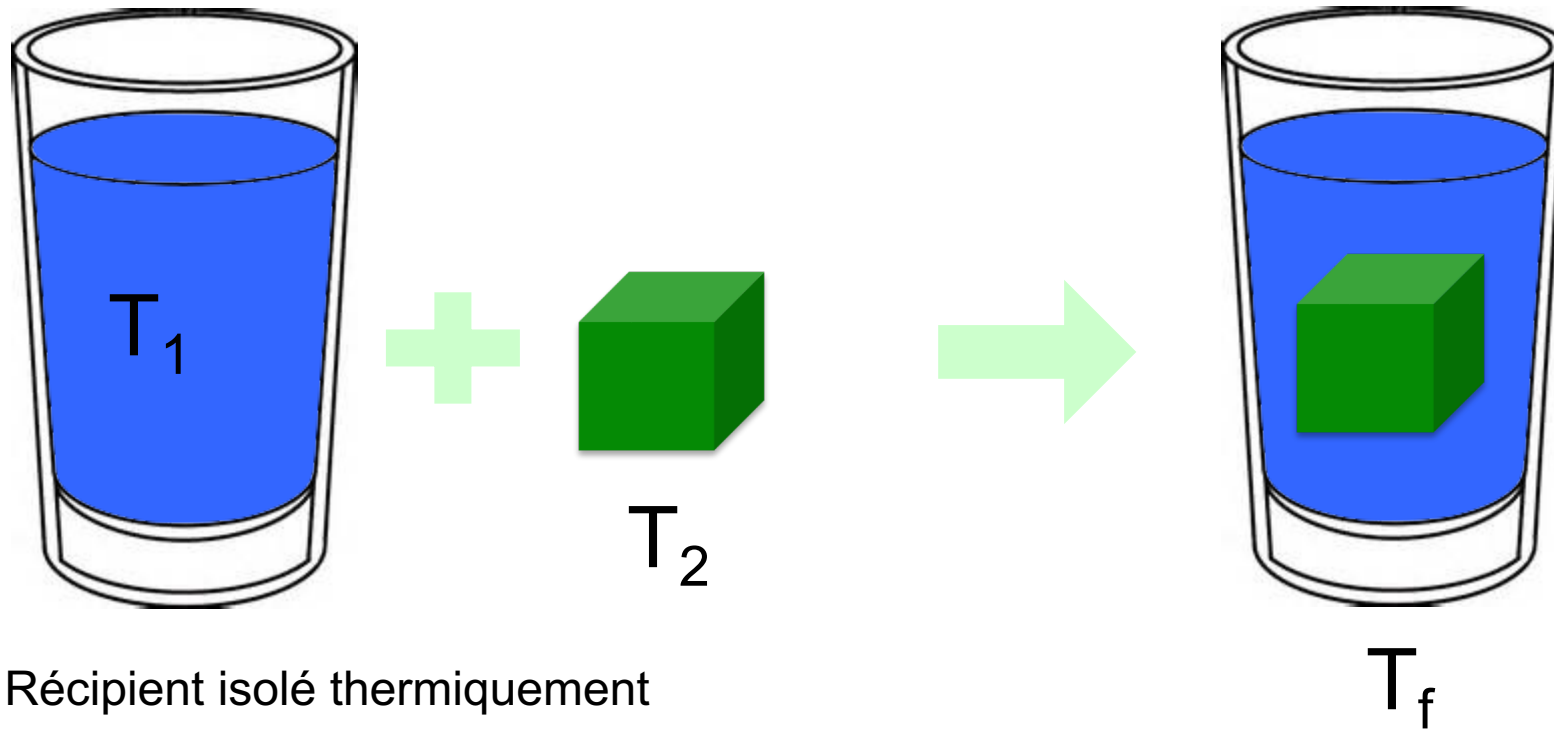
C'est le **travail reçu** par le système

- Si le gaz se **détend** ( $dV > 0$ ), le travail reçu par le fluide est **négatif**, travail **moteur**
- Si le gaz est **comprimé** ( $dV < 0$ ), le travail reçu est **positif**, travail **résistant**



- 1 *Expression quantitative du travail mécanique échangé*
- 2 *Comment quantifier changement de température et quantité de chaleur échangée*
- 3 *Travail vs. Chaleur ?*

- L'expérience quotidienne montre que si on délivre ou bien on extrait de la chaleur à un corps, sa température change (sauf cas particulier des transitions de phase que l'on discutera plus tard)



Récipient isolé thermiquement

- Dans ces expériences où il n'y a pas de travail mécanique mis en jeu, il *semble* que la température finale puisse être évaluée comme si une quantité conservative, appelée **chaleur**, est échangée entre les corps.
- Cette quantité dépend de la **différence** de température entre l'état initial et l'état final,  $\Delta T = T_f - T_i$ , et d'un **coefficient** lié aux objets utilisés (matériau, masse).

## Comment mesurer les quantités de chaleur échangées : calorimètres et capacité calorifique.

L'expérience quotidienne montre que dans de nombreuses situations :

- Si on délivre ou bien on extrait de la chaleur à un corps, sa température change.
- La chaleur échangée est proportionnelle à :

$$Q \propto \Delta T$$

$$Q \propto \text{masse, } m$$

$$Q \propto \text{nombre de moles, } n$$

$$Q = C \times \Delta T$$

$$[\text{calories}] = [\text{cal.}][^{\circ}\text{C}]^{-1} \times [^{\circ}\text{C}]$$

L'unité de chaleur s'appelle la **calorie**.

Le *coefficient de proportionnalité* dépend du matériau et s'appelle la **capacité calorifique**.

On donne souvent la capacité calorifique par mole

$C_m$  (capacité calorifique molaire) ou par unité  
masse  $c_m$  (capacité calorifique massique).

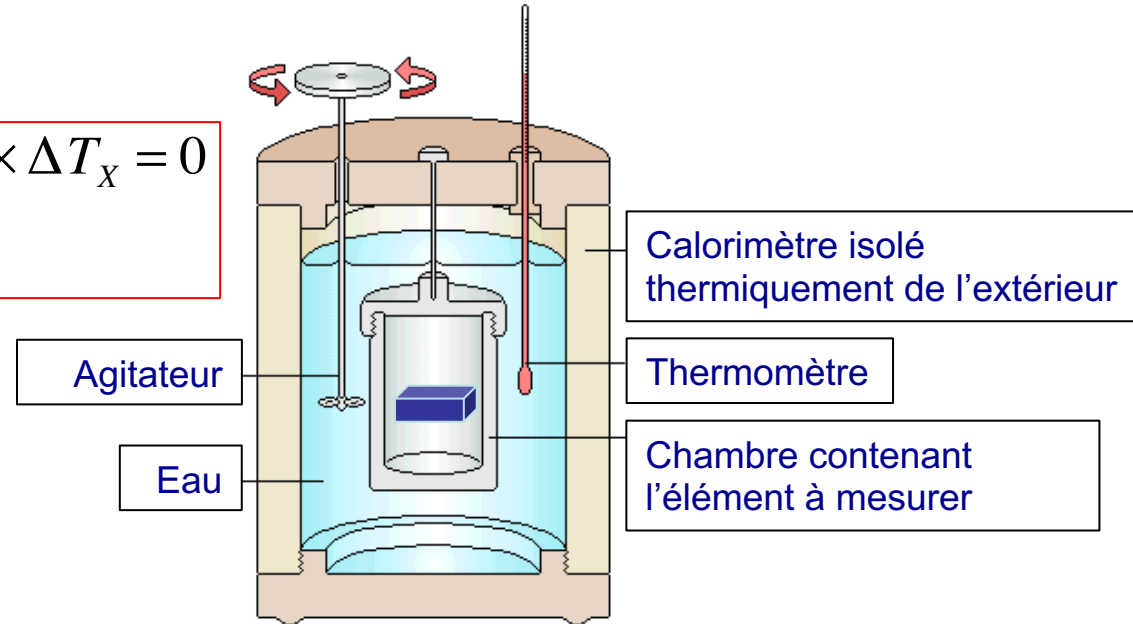
$$C = m \cdot c_m = n \cdot C_m$$

Définition historique de la calorie : c'est la **quantité de chaleur** nécessaire pour élever de **1° C** la température de **1 gramme** d'eau liquide.

## Comment mesurer les quantités de chaleur échangées : calorimètres et capacité calorifique.

$$n_{H_2O} \times C_{H_2O} \times \Delta T_{H_2O} + n_X \times C_X \times \Delta T_X = 0$$

$$n_{H_2O} \times C_{H_2O} \times \Delta T_{H_2O} + Q_X = 0$$



- La capacité calorifique d'un corps est mesurée par comparaison avec l'eau, par exemple une masse à la température  $T$  de capacité calorifique  $C$  dans une masse d'eau à  $T_i \Rightarrow T_f$ , **si la chaleur se conserve**, on en déduit la quantité de chaleur transférée à l'eau. La chaleur  $C_1 \Delta T_1$  perdue/reçue par un corps = la chaleur  $C_2 \Delta T_2$  reçue/perdue par l'autre corps. **Attention aux signes !**
- En connaissant les températures initiale et finale on en déduit  $C$ .

$$Q = C \times \Delta T$$
$$[\text{calories}] = [\text{cal.}][^{\circ}\text{C}]^{-1} \times [^{\circ}\text{C}]$$

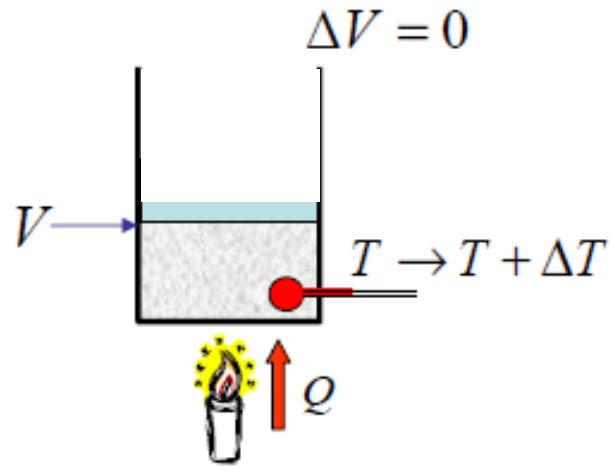
Pour des quantités infinitésimales,  
l'échange élémentaire de chaleur s'écrit :

$$\delta Q = C dT$$

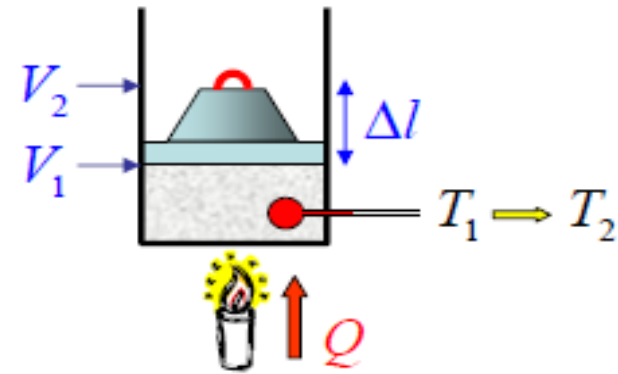
Note : soyons prudent, il n'est pas certain que  $Q$  puisse s'écrire comme une fonction d'état : " $Q(T,P,V)$ " On n'écrira pas  $dQ$  mais  $\delta Q$ .

Question : cette définition est elle complètement satisfaisante par exemple pour un gaz ?

On peut concevoir différentes manières de chauffer un gaz :



**A volume constant**



**A pression constante**

Pour la même quantité de chaleur échangée, les températures finales seront différentes.

- Capacité calorifique à volume constant
- Capacité calorifique à pression constante

Question : pourquoi ?

(→ et plus cours suivant)

- 1 *Expression quantitative du travail mécanique échangé*
- 2 *Comment quantifier changement de température et quantité de chaleur échangée*
- 3 *Travail vs. Chaleur ?*



## La chaleur comme "fluide" (fin XVIII<sup>ème</sup>) : le "calorique"

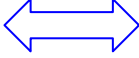
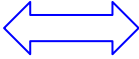
*Nous savons, en général, que tous les corps de la nature sont plongés dans le **calorique**... et qu'il remplit tous les intervalles que laissent entre elles leurs molécules; que dans certains cas le **calorique** se fixe dans les corps, de manière même à constituer leurs parties solides, mais que le plus souvent il en écarte les molécules, il exerce sur elles une force répulsive, et que c'est de son action ou de son accumulation plus ou moins grande que dépend le passage des corps de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état aériforme*

A. Lavoisier



Laboratoire de Lavoisier  
Musée des arts et métiers

**Travail mécanique (J) et énergie calorifique (cal)**

- Quand on comprime un gaz, sa température augmente
  - Quand on détend (décomprime) un gaz, sa température diminue
- }  **Travail mécanique**
- 
- Quand on fournit de la chaleur à un gaz, sa température augmente
  - Quand on extrait de la chaleur à un gaz, sa température diminue
  - Quand on fournit de la chaleur à un gaz, il peut fournir du travail mécanique
- }  **Energie calorifique**

**Travail mécanique (J) et énergie calorifique (cal) sont ils de nature différente ou bien existe t'il un lien entre les deux ?**

**Notion plus générale de la chaleur. Remise en question du calorique****H. DAVY**

- Davy monte l'expérience suivante : dans une enceinte maintenue à  $0^{\circ}\text{C}$ , il frotte entre eux deux blocs de glace à  $0^{\circ}\text{C}$  et obtient de l'eau à  $0^{\circ}\text{C}$ .
- Il obtiendrait donc après frottement, un corps plus riche en calorique (l'eau) que la glace de départ.
- Ce résultat est incompatible avec les idées de Lavoisier sur le calorique
- Il propose alors la chose suivante : le frottement crée bien de la chaleur mais celle-ci ne relève pas de la matière mais du mouvement (de l'énergie).

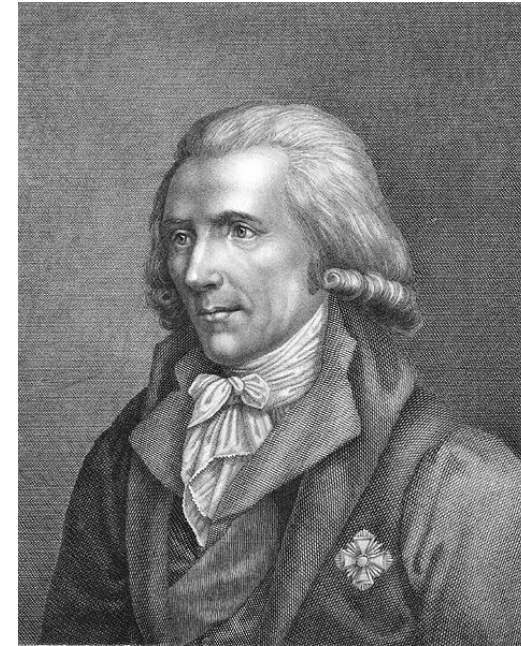


Humphry Davy  
1778 - 1829

## Notion plus générale de la chaleur. Remise en question du calorique

### B. THOMPSON

- Thompson est surpris par la quantité de calorique qui est mise en jeu en observant la production de chaleur lors du forage des canons.
- En immergeant le fût du canon entrain d'être foré, il fait bouillir de l'eau et montre que ce transfert de calorique se produit indéfiniment tant que l'action mécanique de forage se poursuit.
- A nouveau, ce résultat est incompatible avec les idées de Lavoisier sur le calorique.



Benjamin Thompson  
comte de Rumford  
1753 - 1814

**le travail peut être converti en chaleur**



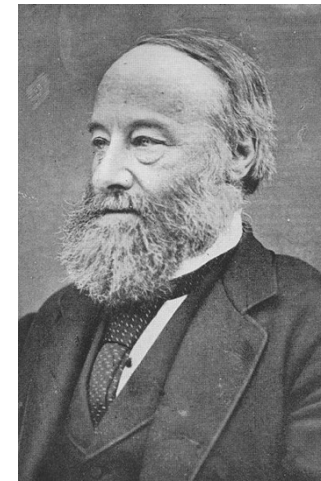
**R. MAYER**

**Il énonce pour la première fois l'équivalent mécanique de la calorie**

- En 1842, il détermine une valeur numérique à l'équivalent mécanique de la chaleur, soit 365 kgf.m pour 1000 calories (3,58 J/cal). Son étude repose sur la hausse de la température de la pâte à papier agitée par un mécanisme motorisé.
- Mayer est aussi le premier à énoncer le principe de la conservation de l'énergie.
- En 1843, il mesure le travail mécanique fourni par une dynamo, grâce à l'élévation de température d'un bain d'eau où elle était plongée. Il trouve qu'un travail de 838 "livres.pieds" permet une élévation de température de 1° F d'une livre d'eau, soit une énergie de 460 kgf.m pour 1000 calories (4,51 J/cal). Cette valeur est vérifiée par **J.P. JOULE** la même année.



Julius Robert von Mayer  
1814 - 1878



James Prescott Joule  
1818 - 1889



## Equivalence Joule mécanique – chaleur, cal

50 tours  $\Delta T =$ 

**Travail mécanique (J) et énergie calorifique (cal) sont de même nature : de l'énergie (J en SI).**

**On peut convertir de la chaleur en travail et du travail en chaleur**

Valeur actuelle :  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ Joule}$

1

*Echanges d'énergie*

- Macroscopique : travail
- Microscopique : chaleur

2

*Travail élémentaire*

$$\delta W = - p_{\text{ext}} dV$$

3

*○ Transformation quasi-statique*

$$\delta W_{\text{quas}} = - p dV$$

*○ Transformation hors équilibre*

4

*Chaleur élémentaire*

$$\delta Q = C dT$$

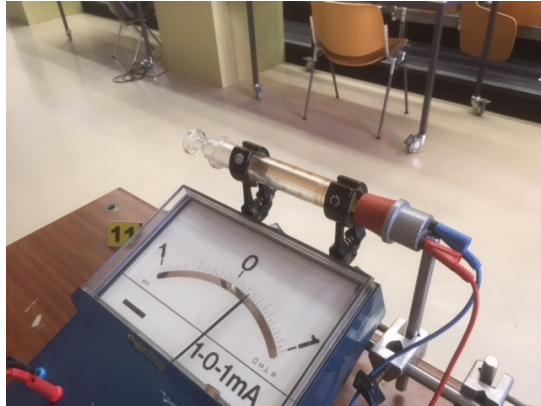
5

*Équivalence travail,  $W$  (J) et chaleur,  $Q$  (cal).*

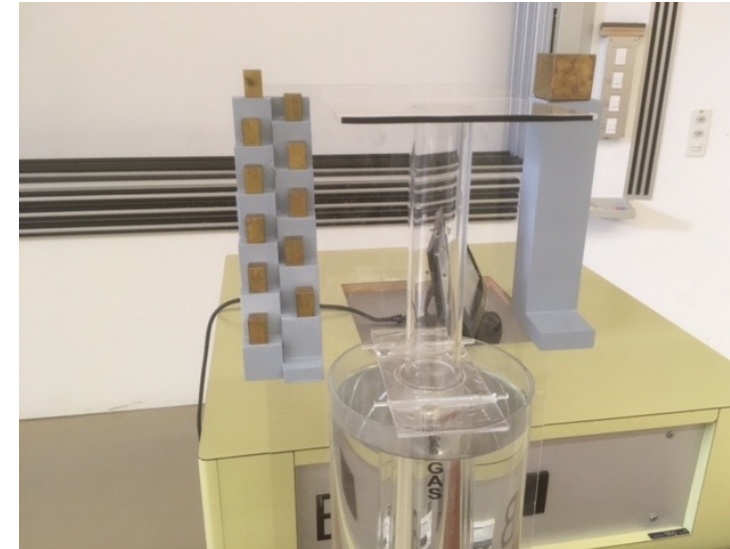


Expériences auditoires EPFL : [auditoires-physique.epfl.ch](http://auditoires-physique.epfl.ch)

Chaine YouTube : [www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg](https://www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg)



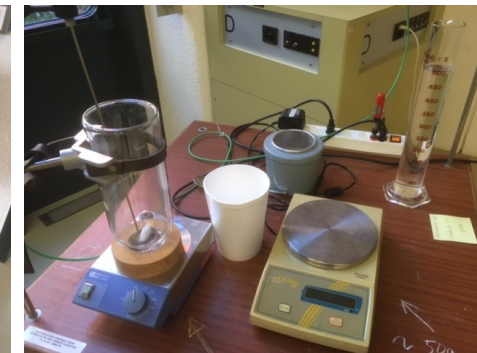
Compression et détente d'un gaz



Compression quasi-statique vs. hors équilibre



Equivalent calorifique du travail



Calorimétrie