

Chapitre 1

Le premier principe

A la fin de ce chapitre, vous serez capable de :

- calculer le travail des forces pressantes
- utiliser le premier principe
- utiliser l'enthalpie
- Étudier les transformations d'un gaz parfait

1.1 Le premier principe

Nous avons vu en mécanique qu'il est possible de modifier l'énergie cinétique ou l'énergie potentielle d'un corps. Il est cependant possible d'apporter de l'énergie à un corps sans modifier son énergie mécanique. Supposons par exemple que nous chauffions un élastique avec un sèche-cheveux, nous ne faisons pas varier son énergie mécanique mais nous lui apportons pourtant de l'énergie. Dans ce cas, nous disons que nous faisons varier **l'énergie interne du système**.

Par définition l'énergie interne d'un corps est la somme des énergies potentielles d'interaction entre les particules et de l'énergie cinétique de chaque particule¹ :

$$U = \sum_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}} E_{p,ij} + \sum_i E_{c,i} \quad (1.1)$$

L'énergie interne est donc **une quantité extensive**. C'est-à-dire que l'énergie interne d'un système $\{1+2\}$ est égale à l'énergie interne du système 1 plus l'énergie interne du système 2².

Il y a deux façons très différentes de changer l'énergie interne d'un corps. Nous pouvons lui transférer de l'énergie sous forme de travail ou de chaleur. **Attention, le travail et la chaleur ne sont pas des énergies. Ce sont des transferts d'énergie.**

1. Dans le cas de molécules, nous devons également tenir compte de l'énergie cinétique de rotation des particules et de l'énergie de potentielle de vibration des molécules

2. Cela est vrai dans l'hypothèse d'un couplage faible entre les deux systèmes, c'est-à-dire que seules les molécules du système 1 en contact avec le système 2 voient leur énergie potentielle d'interaction changée

Exemple

Si nous reprenons l'exemple de l'élastique, nous pouvons modifier son énergie interne en chauffant l'élastique avec un sèche-cheveux ou en tirant dessus. Dans le premier cas, nous réalisons un transfert d'énergie sous forme de chaleur. Le transfert d'énergie se fait sous forme de travail dans le deuxième cas.

Au niveau microscopique, le travail est associé à un déplacement d'ensemble des particules. La chaleur est associée à l'agitation thermique des molécules qui se propage de proche en proche par l'effet des collisions.

Le premier principe nous dit comment l'énergie interne se modifie sous l'effet d'un transfert sous forme de chaleur ou de travail. Usuellement, on écrit le premier principe pour un système dont l'énergie mécanique n'est pas modifiée.

Le premier principe appliqué à système fermé en l'absence de réaction chimique s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

où δQ et δW sont les quantités de chaleur et de travail reçues. Attention, δQ et δW sont des grandeurs algébriques. **En thermodynamique, nous comptons positivement ce qui est reçu par le système.**

Point vocabulaire

Il faut retenir que δQ et δW représentent les quantités de chaleur et de travail reçues. On peut recevoir de la chaleur ou un travail négatif, dans ce cas, c'est le système qui fournit de la chaleur ou du travail.

Point notation

δQ correspond à un petit transfert de chaleur. δW correspond à un petit transfert de travail. dU est une variation infinitésimale d'énergie interne provoquée par les petits transferts de travail et de chaleur. Q représente un gros transfert de chaleur, W correspond à un gros transfert de travail. ΔU est une grosse variation d'énergie interne provoquée par les gros transferts de travail et de chaleur.

Le premier principe de la thermodynamique peut également s'écrire :

$$\Delta U = Q + W \quad (1.3)$$

L'énergie interne U est une fonction d'état, c'est-à-dire que sa valeur dépend uniquement de l'état du système mais pas du chemin suivi pour y arriver. Par contre, le travail et la chaleur échangés dépendent du chemin suivi.

1.2 L'équilibre thermodynamique

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique si le système n'évolue plus (toutes les variables qui caractérisent l'état du système sont homogènes dans l'espace et constante dans le temps) et s'il n'y a plus d'échange d'aucune sorte avec l'extérieur. Cela impose au système d'être à l'équilibre avec l'extérieur (par exemple, la température du système doit être égale à la température extérieure).

Un système à l'équilibre thermodynamique peut évoluer si une contrainte interne au système change et fait passer le système dans un autre état d'équilibre thermodynamique.

Attention à ne pas confondre un état stationnaire avec l'équilibre thermodynamique, par exemple une barre traversée par un flux de chaleur n'est pas à l'équilibre thermodynamique (la température n'est pas homogène). Un système est à l'équilibre thermodynamique si le système n'évolue plus et si tous les flux sont nuls.

La thermodynamique permet d'étudier les systèmes uniquement à l'équilibre thermodynamique car les grandeurs physiques comme la température et la pression d'un système sont définies uniquement à l'équilibre thermodynamique.

1.3 Les différentes transformations

Au niveau microscopique, les interactions sont symétriques par renversement du temps. Supposons par exemple que nous filmions la collision entre deux particules et que nous passions ensuite le film "à l'envers". Nous n'observerions alors rien de choquant. La situation est très différentes pour les transformations que la thermodynamique va nous permettre d'analyser. Supposons par exemple que nous filmions le refroidissement d'une tasse de café chaude posée sur une table. Le film passé "à l'envers" nous apparaîtrait illogique puisque nous verrions spontanément une tasse de café tiède devenir chaude et la température de la pièce diminuer légèrement.

Il est cependant possible **théoriquement** de rendre les transformations thermodynamiques réversibles. Pour bien comprendre les conditions à remplir, nous allons considérer l'exemple suivant. Nous considérons la détente d'un gaz dans un cylindre vide en enlevant les parois successives qui séparent le gaz de la partie vide du cylindre (figure 1.1). Nous pouvons imaginer mettre une infinité de parois, dans ce cas la transformation est quasi-statique puisque l'état du gaz ne change quasiment pas lorsque nous enlevons une paroi. Lorsque nous avons enlevé toutes les parois, le gaz occupe tout le volume de l'enceinte. Est-ce que cette transformation est réversible? la réponse est non. Si nous remettons une paroi, le gaz à droite de la paroi ne va spontanément passer à gauche pour vider la partie de droite. Nous pouvons remettre toutes les parois, nous n'obtenons pas l'état de départ. Cet exemple montre bien qu'une transformation quasi-statique n'est pas une transformation réversible. Nous pouvons également remarquer que la pression du gaz n'est jamais à l'équilibre avec la partie vide du cylindre. Pour rendre cette transformation réversible, il faut remplacer l'infinité de parois par un piston qui coulisse sans frottement et déplacer le piston suffisamment lentement pour que la pression exercée par le piston soit égale à la pression du gaz.

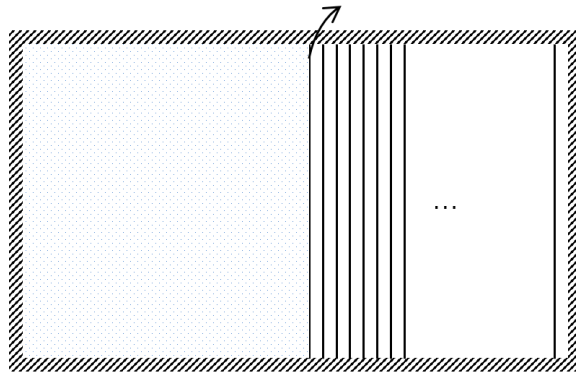


FIGURE 1.1 – Exemple de transformation quasi-statique mais irréversible.

Une transformation est dite **réversible si le système est constamment à l'équilibre thermodynamique avec l'extérieur**. Autrement dit, il faut que le système et le milieu extérieur puissent évoluer en sens inverse pour que la transformation soit réversible.

De manière générale, les flux de matière ou les transferts thermiques dues à des hétérogénéités de concentration, de pression ou de température et les frottements assurent l'irréversibilité des processus.

Le saviez-vous ?

Les transformations réelles ne sont jamais réversibles. Nous avons pourtant mentionné le fait que les interactions au niveau microscopique sont réversibles. Ce paradoxe est appelé le paradoxe de Loschmidt qui est maintenant compris grâce à la physique statistique.

Nous allons considérer quelques transformations particulières :

- **Une transformation réversible est une transformation où le système est à l'équilibre à chaque instant avec le milieu extérieur.**
- **Une transformation quasi-statique est une transformation dont l'évolution se fait par pas infiniment petit.**
- **Une transformation est adiabatique si les échanges de chaleur avec l'extérieur sont nuls.**
- **Une transformation est isotherme si la température du système est alors définie et constante. Le processus est réversible.**
- **Une transformation est isobare si la pression du système est définie et constante.** Pour une transformation à l'équilibre mécanique, elle est égale à la pression extérieure. La transformation est alors réversible. Attention, nous pouvons également avoir une transformation monobare, dans ce cas la pression extérieure est constante.

1.4 Le travail

Le travail est une quantité facile à évaluer puisque son évaluation fait appel aux autres lois de la physique. Nous devons donc apprendre à calculer le travail reçu par un système. Attention, le travail est toujours évalué depuis l'extérieur du système. C'est logique, le travail est du aux forces extérieures au système qui s'exercent sur lui.

Nous allons très souvent utiliser l'expression du travail des forces pressantes pour étudier des situations simples et se familiariser avec la thermodynamique.

Le travail reçu par un gaz est égal, par définition au travail fourni par le milieu extérieur, soit $W = -\int_{E.I.}^{E.F.} F_{ext} dx$ où $E.I.$ et $E.F.$ représente respectivement l'état initial et l'état final et F_{ext} la force extérieure qui s'exerce sur le gaz.

Le travail des forces pressantes a donc pour expression :

$$\delta W = -P_{ext}dV \quad (1.4)$$

Le signe moins montre qu'il faut fournir du travail pour comprimer le système. Attention, le travail fait par définition appel à la pression extérieure.

Dans le cas où le seul travail qui s'exerce sur le système est le travail des forces pressantes, le premier principe a pour expression :

$$dU = \delta Q - P_{ext}dV \quad (1.5)$$

Attention, l'évaluation du travail dépend du chemin suivi par le système. Prenons l'exemple suivant : un gaz enfermé dans un cylindre par un piston qui coulisse sans frottement. Nous allons distinguer deux cas de figures différents :

- **Cas où le piston se déplace lentement sans frottement.** Nous supposons qu'un opérateur déplace le piston lentement et sans frottement, la pression P du gaz est donc définie à chaque instant et égale à la pression P_{ext} exercée par l'opérateur. La paroi du cylindre est diathermane. L'équilibre thermique entre le gaz contenu dans le cylindre et le thermostat a le temps de s'établir lorsque le piston est enfoncé de manière quasi-statique par l'opérateur. La température du gaz est donc définie à chaque instant et égale à T_0 . La transformation est isotherme.
L'absence de gradient de température assure l'absence d'irréversibilité thermique. La transformation est donc réversible et la force extérieure est, à chaque instant, équilibrée par la pression du gaz donnée par $PV = nRT_0$. Le travail reçu par le gaz a donc pour expression $W = -\int PdV$.
- **Cas où le piston se déplace brutalement.** L'équilibre thermique n'a pas le temps de se faire lorsque le piston est comprimé rapidement par l'opérateur. Une masse importante est lâchée sur le piston par exemple. Les échanges de chaleur avec le thermostat ne sont pas suffisants pendant la compression du cylindre pour pouvoir considérer que le processus est isotherme. Les gradients de température dans le gaz et avec le milieu extérieur assurent l'irréversibilité du processus. La transformation est telle que l'équilibre mécanique n'est pas assurée à chaque instant, il n'est donc pas possible d'exprimer F_{ext} en fonction de la pression du gaz. Par contre, étant donné la rapidité de la transformation, nous pouvons considérer que la F_{ext} qui s'exerce sur le piston est constante pendant la transformation. Le travail reçu par le gaz a donc pour expression $W = -\int P_{ext}dV$.

👉 Vous pouvez maintenant faire les exercices 1 et 2 en sachant que $PV = nRT$ pour un gaz parfait.

1.5 Le premier principe en version "enthalpie"

Le premier principe appliqué à système fermé s'écrit, dans le cas ou le seul travail est le travail des forces pressantes, $dU = \delta Q - P_{ext}dV$. Dans le cas où le système est à l'équilibre

mécanique, le premier principe s'écrit $dU = \delta Q - PdV$. Si la transformation se fait à pression constante (à l'air libre par exemple), alors il est intéressant d'introduire la fonction enthalpie $H = U + PV$ car le premier principe se réécrit dans ce cas $dH = \delta Q + VdP$. C'est le premier principe en version enthalpie (dénomination personnelle) qui devient ici $dH = \delta Q$ puisque la pression est constante pendant la durée de la transformation.

Nous pouvons donc retenir que la pour une transformation à l'équilibre mécanique et à pression constante, nous avons :

$$dH = \delta Q \quad (1.6)$$

Notons que l'enthalpie est une fonction définie par $H = U + PV$, le produit PV dépend uniquement de l'état du système à un instant donné tout comme l'énergie interne, **la fonction enthalpie H est donc une fonction d'état.**

Le saviez-vous ?

La loi de Hess est l'équivalent de la loi de Kirshoff en électrocinétique. Cette loi est basée sur le fait que l'enthalpie est une fonction d'état, ainsi, la variation d'énergie lors d'une réaction chimique est indépendante du chemin suivi. Nous pouvons ainsi utiliser la loi de Hess pour calculer l'enthalpie de réaction d'une réaction chimique particulière en connaissant les enthalpies de formation des différentes espèces chimiques.

1.6 Les équations d'états

Au niveau macroscopique, l'état d'un gaz est parfaitement défini grâce à sa température, sa pression et le volume qu'il occupe.

Une équation d'état est une relation entre ces différentes grandeurs thermodynamique. De manière générale, une équation d'état a donc pour expression :

$$f(T, p, V) = 0 \quad (1.7)$$

1.6.1 Le gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz dont l'énergie interne est purement cinétique. C'est-à-dire que l'énergie potentielle d'interaction des particules est négligeable devant la somme de leur énergie cinétique. Autrement dit, les interactions à distances entre les particules sont négligeables. De fait, **l'énergie interne des gaz parfaits dépend uniquement de la température.**

L'équation d'état d'un gaz parfait a pour expression :

$$PV = nRT \quad (1.8)$$

1.6.2 Le gaz de Van Der Waals

L'équation d'état d'un gaz de Van Der Waals a pour expression :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2}{V^2}a \quad (1.9)$$

Le terme nb représente le volume occupé par les particules. Le terme $\frac{n^2}{V^2}a$ représente la diminution de la pression qu'entraîne les interactions entre les particules. En effet, les interactions entre les particules diminuent l'énergie cinétique d'une particule qui arrive sur une paroi.

1.6.3 Les coefficients thermoélastiques

Les coefficients thermoélastiques décrivent la réponse élastique du matériau (variation de pression et de volume). Nous définissons :

- le coefficient de dilatation isobare : $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
- le coefficient de compression isochore : $\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
- le coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Nous pouvons utiliser ces coefficients pour écrire l'équation d'état d'un corps quelconque si son équation d'état est uniquement fonction de P, V et T .

Le volume est alors une fonction de P et T et nous pouvons écrire :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

d'où :

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Nous reconnaissons l'expression du coefficient de **dilatation volumique à pression constante** $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et l'expression du **coefficient de compressibilité isotherme** $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Nous obtenons donc :

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi_T dP$$

L'intégration de l'équation précédente donne l'équation d'état :

$$V = V_0 e^{\alpha(T-T_0) - \chi_T(P-P_0)} \quad (1.10)$$

1.7 Les capacités thermiques

1.7.1 Mesure de C_v

La figure 1.2 montre le principe de mesure de C_v pour un corps quelconque. Le corps est enfermé dans une enceinte étanche et adiabatique dont les parois sont parfaitement rigides. Une source de *f.e.m* fournit un travail électrique $\delta W = e dq$ à l'ensemble {enceinte + corps}³. La

3. L'enceinte est adiabatique et l'ensemble {enceinte + corps} ne peut donc pas recevoir de chaleur.

résistance électrique dissipe le travail reçu sous forme de chaleur qui est intégralement transmis au corps. Le système {corps} reçoit donc de la chaleur δQ de la résistance électrique. La quantité de chaleur reçue par le corps est égale au travail électrique fourni par la source de *f.e.m.* La chaleur reçue par le corps augmente sa température qui est mesurée grâce à une sonde de température.

Nous considérons dans un premier temps que le volume dans lequel est placé le corps est parfaitement rigide, le travail des forces pressantes reçu par le corps est donc nul.

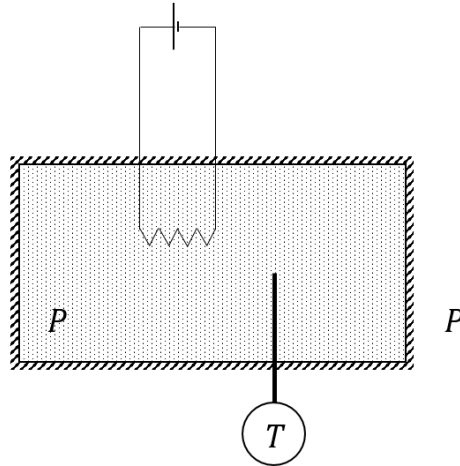


FIGURE 1.2 – Principe de la mesure de C_v d'un corps.

Le premier principe appliqué au système gaz s'écrit donc $dU = \delta Q$.

L'énergie interne du corps dépend à priori de P et V . Cependant, l'équation d'état d'un corps s'écrit $f(T, p, V) = 0$ et montre que seule deux variables sont indépendantes. Nous pouvons donc exprimer l'énergie interne du corps en fonction des variables (T, V) et écrire $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ avec $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ la capacité thermique à volume constant. Le volume du corps est invariant ici et nous pouvons donc écrire $dU = C_v dT$.

Comment mesurer C_v ? Le premier principe nous fournit la réponse. Nous avons en effet $C_v dT = \delta Q$. Mesurer C_v revient donc à mesurer l'augmentation de température en même temps que la quantité de chaleur reçu par le corps, c'est à dire le travail électrique reçu par le système {enceinte + corps}.

Nous pouvons donc retenir que :

$$\delta Q = C_v dT \quad \text{pour une transformation à volume constant entre deux états d'équilibre}$$

(1.11)

1.7.2 Mesure de C_p

Cas d'un gaz

Dans le cas d'un gaz, celui-ci est placé dans une enceinte fermée par un piston adiabatique amovible qui peut se déplacer sans frottement (figure 1.3).

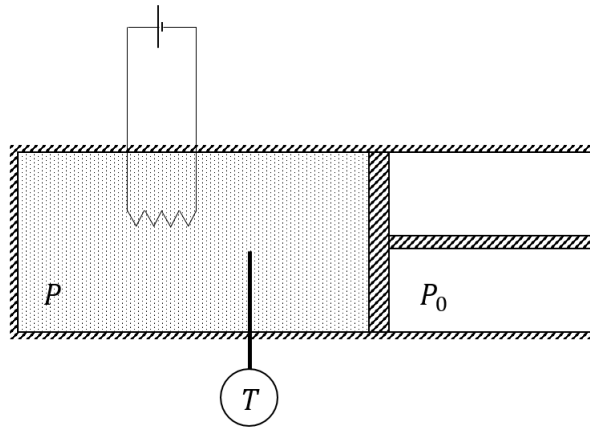


FIGURE 1.3 – Principe de la mesure de C_p d'un gaz.

Le premier principe appliqué au gaz s'écrit dans ce cas $dU = \delta Q - p_0 dV$ où p_0 est la pression extérieure qui est constante.

Le gaz est chauffé suffisamment lentement pour que la pression du gaz soit définie à chaque instant que nous ayons équilibre mécanique entre la pression du gaz et la pression extérieure. Le premier principe s'écrit donc $dU = \delta Q - p dV$ avec $p = \text{cst}$. Nous introduisons la fonction d'état enthalpie du gaz $H = U + pV$ pour obtenir le premier principe en version enthalpie $dH = \delta Q$.

L'enthalpie d'un gaz réel dépend a priori de P et V . Cependant, l'équation d'état d'un gaz réel s'écrit $f(T, p, V) = 0$ et montre que seule deux variables sont indépendantes.

Nous pouvons donc exprimer l'enthalpie du gaz réel en fonction des variables (T, p) et écrire $dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ avec $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ la capacité thermique à volume constant. A pression constante, nous avons donc $dH = C_p dT$.

Comment mesurer C_p ? Le premier principe en version enthalpie nous fournit la réponse. Nous avons en effet $C_p dT = \delta Q$. Mesurer C_p revient donc à mesurer l'augmentation de température en même temps que la quantité de chaleur reçue par le gaz, c'est à dire le travail électrique reçu par le système {enceinte + gaz}.

Nous pouvons donc retenir que :

$$\delta Q = C_p dT \quad \text{pour une transformation à pression constante entre deux états d'équilibre}$$

(1.12)

Capacité thermique molaire et massique

Nous utilisons souvent les capacités thermiques molaires et massiques. Les capacités thermiques molaires sont définies par :

$$\begin{aligned} C_p &= n c_p \\ C_v &= n c_v \end{aligned}$$

où n est le nombre de moles. Les capacités thermiques massiques sont définies par :

$$\begin{aligned} C_p &= m c_p \\ C_v &= m c_v \end{aligned}$$

où m est la masse.

1.8 Coefficients calorimétriques (Cette section peut-être sautée en première lecture)

Les coefficients calorimétriques décrivent la réponse du matériau à un transfert de chaleur.

Nous avons mentionné précédemment le fait que l'équation d'état relie les variables P , T et V . Ainsi, nous pouvons toujours exprimer l'une des variables en fonction des deux autres. La chaleur reçue par un corps peut donc s'exprimer en fonction des variables (T, P) , (T, V) ou (P, V) et nous posons :

$$\begin{aligned}\delta Q &= nc_v dT + l dV \\ \delta Q &= nc_p dT + h dP \\ \delta Q &= \mu dV + \lambda dP\end{aligned}$$

où les coefficients c_v , c_p , h , l , μ et λ sont les coefficients calorimétriques.

Nous pouvons démontrer que les coefficients calorimétriques s'expriment en fonction des coefficients thermoélastiques.

Nous avons $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$ d'où $\delta Q = nc_v \left(\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP\right) + l dV$. Nous avons donc $nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l = \mu$ et $nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \lambda$. De même $\delta Q = nc_p \left(\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP\right) + h dP$ d'où $nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + h = \lambda$ et $nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \mu$. Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{nc_v} &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\beta P} \\ \frac{\mu}{nc_p} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\alpha V}\end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}\frac{l}{h} &= \frac{\mu - nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\lambda - nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \\ &= \frac{n(c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{n(c_v - c_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} \\ &= -\frac{\beta P}{\alpha V}\end{aligned}$$

Nous pouvons obtenir une relation appelée relation de Mayer à partir des relation précédente, on part de $nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l = \mu$ pour obtenir :

$$\begin{aligned}nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - \mu &= -l \\ n(c_v - c_p) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P &= -l \\ n(c_p - c_v) &= \alpha V l\end{aligned}$$

Cette dernière relation constitue la relation de Mayer :

$$n(c_p - c_v) = \alpha V l \tag{1.13}$$

1.8.1 Cas d'un milieu condensé

Pour un milieu condensé, le coefficient de dilatation isobare est trop élevé pour manipuler en imposant un volume constant à l'échantillon. Il est beaucoup plus simple de laisser le matériau se dilater mais de manipuler sous pression constante et de telle sorte que l'échantillon soit à l'équilibre mécanique, nous pouvons alors utiliser le premier principe en version enthalpie $dH = \delta Q$.

L'enthalpie d'un corps dépend à priori de P et V , cependant, l'équation d'état d'un gaz corps s'écrit $f(T, p, V) = 0$ et montre que seule deux variables sont indépendantes. La variation d'enthalpie du corps à pression constante s'écrit donc $dH = c_p dT$ et le premier principe en version enthalpie implique donc $\delta Q = C_p dT$.

Notons que dans le cas d'un milieu condensé, la position des atomes change peu lors du chauffage du matériau et nous pouvons négliger la variation de l'énergie ou de l'enthalpie avec p ou V . Nous pouvons donc écrire $dU = C dT$ et $dH = C dT$ pour un état condensé.

☞ Vous pouvez maintenant faire l'exercice 3.

1.9 Les lois de Joules et la relation de Mayer pour un gaz parfait

Nous avons mentionné dans la section sur le gaz parfait que l'énergie interne d'un gaz parfait dépend uniquement de la température.

Nous allons détailler la relation entre l'énergie interne d'un gaz parfait et la température. Nous considérons la transformation d'un gaz parfait entre deux états quelconques $A(T_A, P_A, V_A)$ et $B(T_B, P_B, V_B)$. L'énergie interne est une fonction d'état, nous pouvons donc considérer un chemin qui passe par le point $C(T_A, P_C, V_B)$ pour calculer la variation d'énergie interne du gaz entre le point A et B (figure 1.4). Autrement dit, nous décomposons la transformation quelconque en une transformation isotherme et une transformation isochore. Nous avons $U_B - U_A = U_B - U_C + U_C - U_A$ où la transformation entre A et C se déroule à température constante, étant donné que l'énergie interne d'un gaz parfait dépend uniquement de la température, la variation d'énergie interne entre A et C est donc nulle. Nous avons donc $U_B - U_A = U_B - U_C$ or la variation d'énergie interne entre B et C se déroule à volume constant, nous avons donc $U_B - U_C = \delta Q$ puisque le travail est nul le long d'une isochore donc $\Delta U = C_v(T_B - T_A)$ puisque $Q = C_v \Delta T$ pour une transformation à volume constant. Autrement dit, quelque soit la transformation d'un gaz parfait, nous avons :

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \text{entre deux états d'équilibre quelconque d'un gaz parfait} \quad (1.14)$$

C'est la première loi de Joule.

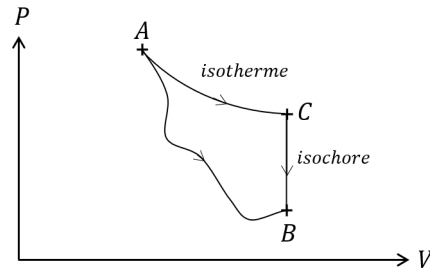


FIGURE 1.4 – Démonstration de la première loi de Joule.

Nous avons défini précédemment la fonction enthalpie $H = U + PV$. Pour un gaz parfait, nous avons donc $H = U + nRT$, autrement dit, l'enthalpie d'un gaz parfait dépend uniquement de la température. Nous avons défini précédemment $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, nous allons donc décomposer la transformation quelconque entre deux états $A(T_A, P_A, V_A)$ et $B(T_B, P_B, V_B)$ en une isotherme qui passe par le point $C(T_A, P_B, V_C)$ suivie d'une isobare. La variation d'enthalpie le long de l'isotherme est nulle et la variation le long de l'isobare est donnée par $\Delta H = C_p \Delta T$. Nous avons donc :

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad \text{entre deux états d'équilibre quelconque d'un gaz parfait} \quad (1.15)$$

C'est la deuxième loi de Joule.

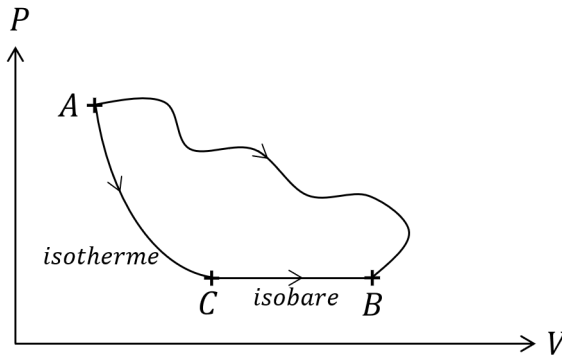


FIGURE 1.5 – Démonstration de la deuxième loi de Joule.

Pour un gaz parfait, nous avons donc $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = (C_v + nR)\Delta T$. Or nous avons montré que pour un gaz parfait $\Delta H = C_p \Delta T$, nous obtenons donc la relation suivante dite de Mayer pour un gaz parfait :

$$C_p - C_v = nR \quad (1.16)$$

1.10 Le théorème d'équipartition de l'énergie

La physique statistique permet de démontrer le théorème suivant appelé théorème d'équipartition de l'énergie : chaque terme quadratique intervenant dans l'énergie totale d'une molécule vaut en moyenne $\frac{1}{2}k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. L'énergie cinétique d'une particule est la somme de trois termes quadratiques puisque $E_C = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$. Ainsi, l'énergie cinétique moyenne d'une particule a pour expression $\langle E_C \rangle = \frac{3}{2}k_B T$.

Pour un gaz parfait monoatomique, les autres formes d'énergie sont négligeables devant l'énergie cinétique. Ainsi, l'énergie interne d'un gaz parfait est égale à $U = N\frac{3}{2}k_B T$ où N est le nombre de particules d'où :

$$U = nN_a \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} nRT \quad (1.17)$$

Dans le cas d'un gaz parfait de molécules, l'énergie interne du gaz est également contenue dans l'énergie cinétique de rotation et de vibration des molécules ainsi que dans l'énergie potentielle des liaisons qui varie lors de la vibration de la molécule. Tous ces termes ont des formes quadratiques, $\frac{1}{2}I\omega^2$ pour l'énergie cinétique de rotation, $\frac{1}{2}mv^2$ pour l'énergie cinétique de vibration et $\frac{1}{2}kx^2$ pour l'énergie potentielle contenue dans les liaisons, ils obéissent donc aux théorèmes de l'équipartition de l'énergie.

☞ Vous pouvez maintenant faire les exercices 4 et 6.

1.11 Transformation adiabatique

Nous allons établir dans cette section l'équation d'état $PV^\gamma = cst$ vérifiée par un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique réversible.

Pour une transformation adiabatique réversible où le seul travail est le travail des forces pressantes, le premier principe s'écrit :

$$dU = \frac{C_v}{nR}(PdV + VdP)$$

La première loi de Joule nous fournit une autre expression de la variation infinitésimale de l'énergie interne entre deux états d'équilibre :

$$dU = C_v dT$$

or l'équation d'état $PV = nRT$ d'un gaz parfait implique que $nRdT = PdV + VdP$ pour un gaz parfait. le premier principe appliqué à une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait se réécrit donc :

$$dU = \frac{C_v}{nR}(PdV + VdP)$$

Nous pouvons donc égaliser les deux expressions de la variation infinitésimale de l'énergie interne pour obtenir :

$$\frac{C_v}{nR}(PdV + VdP) = -PdV$$

Nous pouvons introduire **l'indice adiabatique** :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (1.18)$$

pour réécrire l'équation précédente sous la forme $\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$. Nous pouvons intégrer cette relation entre (P_0, V_0) et (P, V) pour obtenir :

$$\ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} \right) = 1$$

d'où :

$$PV^\gamma = cst \quad \text{une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait} \quad (1.19)$$

↳ Vous pouvez maintenant faire les exercices 5 et 7.

1.12 Température d'équilibre

Nous allons calculer la température d'équilibre lorsque nous mettons en contact deux solides de température T_C et T_F et que nous négligeons les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Dans ce cas le système {solide 1 + solide 2} subit une transformation adiabatique et la variation d'enthalpie du système est donc nulle. Nous pouvons donc écrire :

$$\Delta H = m_1 C_{p1}(T_{final} - T_C) + m_2 C_{p2}(T_{final} - T_F) = 0$$

La température finale a donc pour expression :

$$T_{final} = \frac{m_1 C_{p1} T_C + m_2 C_{p2} T_F}{m_1 C_{p1} + m_2 C_{p2}} \quad (1.20)$$

Notons que si les deux solides sont strictement identiques, nous obtenons comme attendu :

$$T_{final} = \frac{T_C + T_F}{2}$$

↳ Vous pouvez maintenant faire les exercices 8 et 9. L'exercice 9 est l'étude d'un cycle. Nous étudierons plus profondément dans un autre chapitre les machines thermiques