

THERMODYNAMIQUE

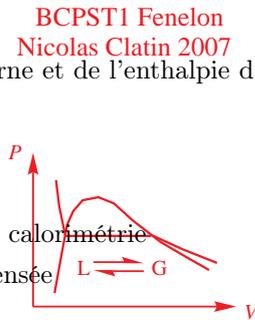
chapitre 6

Bilans d'énergie

Le premier principe permet de faire des bilans d'énergie lors de transformations thermodynamiques. On peut ainsi calculer la chaleur ou le travail échangés avec le monde extérieur. Dans tous les calculs, on pourra toujours utiliser le fait que les variations de l'énergie interne et de l'enthalpie sont indépendantes du chemin suivi, puisqu'il s'agit de fonctions d'état ; en revanche, il ne faut jamais oublier que les termes d'échange (travail et chaleur) ont des valeurs qui dépendent de la manière de réaliser la transformation.

Plan du chapitre.

1. Expressions différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un système divariant
 - 1.1 Énergie interne
 - 1.2 Enthalpie
 - 1.3 Principe des bilans d'énergie
2. Application au cas des phases condensées ; calorimétrie
 - 2.1 Capacité thermique d'une phase condensée
 - 2.2 Échauffement d'une phase condensée
 - 2.3 Calorimétrie
3. Application au cas des gaz
 - 3.1 Capacités thermiques des gaz parfaits ; relation de Mayer
 - 3.2 Exemple d'une transformation isotherme
 - 3.3 Exemple d'une transformation monobare
 - 3.4 Transformations adiabatiques infiniment lentes ; loi de Laplace
 - 3.5 Détente de Joule - Gay-Lussac

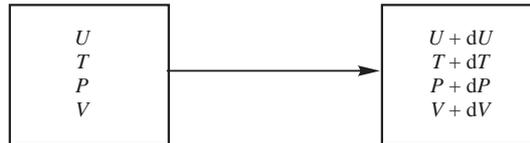


1 Expressions différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un système divariant.

1.1 Énergie interne.

1.1.1 Expression de dU .

Considérons un système passant d'un état initial dans lequel son énergie interne est U à un état infiniment voisin d'énergie interne $U + dU$.



On se place dans le cas d'un système monophasé divariant (ce qui est le cas usuel pour les systèmes monophasés). L'état du système peut se décrire à l'aide de deux paramètres d'état, les autres s'en déduisant à l'aide des équations d'état. En conséquence, l'énergie interne du système est fonction de deux paramètres, qu'on est libre de choisir. On a déjà vu que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, qui apparaît donc comme un premier paramètre pertinent. D'autre part, le premier principe appliqué à une transformation infinitésimale ne mettant en jeu que les forces pressantes s'écrit :

$$dU = \delta Q_{\text{recue}} - P_{\text{ext}} dV \quad (1)$$

Cette écriture met en relation la variation de l'énergie interne du système et la variation du volume du système. En définitive, température T et volume V sont les **paramètres naturels** de l'énergie interne; on choisit donc de considérer U comme une fonction de ces deux variables : $U(T, V)$.

Lors de la transformation infinitésimale, il y a, dans le cas le plus général, une variation infinitésimale de la température dT , et une variation infinitésimale du volume dV . La variation infinitésimale de l'énergie interne est alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2)$$

On appelle **capacité thermique à volume constant** C_v le terme :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

Dans le cas général, la capacité thermique dépend de la température; cependant, si on travaille sur une plage de température restreinte, et si aucun changement d'état n'a lieu sur cette plage de température, C_v peut la plupart du temps être supposée constante.

Si n est le nombre de moles du système et m sa masse, on définit la **capacité thermique molaire à volume constant** C_{vm} et la **capacité thermique massique à volume constant** c_v par :

$$C_v = n C_{vm} = m c_v \quad (4)$$

Il s'ensuit évidemment que $C_{vm} = c_v \times M$ où M est la masse molaire du corps constituant le système.

La capacité thermique est homogène à une énergie divisée par une température; elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. La capacité thermique molaire est alors en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et la capacité thermique massique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

En définitive, la variation infinitésimale de l'énergie interne d'un **système monophasé divariant** peut s'écrire sous la forme :

$$\boxed{dU = nC_{vm}dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = mc_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV} \quad (5)$$

1.1.2 Variation de température d'un système au cours d'une transformation isochore.

Le premier principe de la thermodynamique postule que, pour une transformation infinitésimale, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dU = \delta W_{\text{recu}} + \delta Q_{\text{recue}} = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{recu}}^* + \delta Q_{\text{recue}} \quad (6)$$

Si la transformation est isochore, et s'il n'y a pas de travail autre que celui des forces pressantes, cette relation se simplifie :

$$dU = \delta Q_{\text{recue}} \quad (7)$$

Par ailleurs, la variation infinitésimale d'énergie interne est donnée par (5). Pour une transformation isochore, cette relation se réduit à :

$$dU = nC_{vm}dT \quad (8)$$

Les relations (7) et (8) permettent alors de relier la chaleur reçue par le système à volume constant à sa variation de température :

$$dU = \delta Q_{\text{recue}} = nC_{vm}dT \Rightarrow \Delta U = Q_{\text{recue}} = \int_{T_i}^{T_f} nC_{vm}dT \quad (9)$$

Si on se limite à une faible variation de température ($T_f - T_i$ pas trop grand) et qu'il n'y a aucun changement d'état au cours de la transformation, on peut considérer que C_{vm} est constant. L'intégration est alors aisée, et conduit à une relation de proportionnalité entre la variation de température du système et la chaleur qu'il reçoit à volume constant :

$$\Delta U = Q_V = nC_{vm} \Delta T \quad (10)$$

La relation peut être utilisée dans les deux sens :

- connaissant la quantité de chaleur échangée, on peut prédire la variation de température du système ;
- la mesure de la variation de température permet de calculer la quantité de chaleur échangée.

1.2 Enthalpie.

1.2.1 Expression du premier principe pour l'enthalpie.

Reprenons la définition de l'enthalpie et effectuons une différentiation :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \quad (11)$$

Le premier principe permet d'exprimer le terme dU , en séparant le travail des forces pressantes des autres travaux W^* :

$$\begin{aligned} dH &= \delta W_{\text{recu}} + \delta Q_{\text{recue}} + P dV + V dP = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{recu}}^* + \delta Q_{\text{recue}} + P dV + V dP \\ &= (P - P_{\text{ext}})dV + V dP + \delta W_{\text{recu}}^* + \delta Q_{\text{recue}} \end{aligned} \quad (12)$$

S'il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces pressantes, le terme δW^* est nul ; si de plus on étudie une transformation très lente de sorte que $P = P_{\text{ext}}$, le premier principe s'écrit finalement :

$$dH = V dP + \delta Q_{\text{recue}} \quad (13)$$

1.2.2 Expression de dH .

On se place toujours le cas d'un système monophasé divariant. L'enthalpie du système est donc fonction de deux paramètres; qu'on est libre de choisir. Comme pour le cas de l'énergie interne, il est naturel de choisir la température; en effet, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de T . D'autre part, la relation (13) fait apparaître la variation de pression comme une cause de variation de l'enthalpie. En définitive, il est commode de choisir la température T et la pression P , qui sont les **paramètres naturels** de l'enthalpie : $H_{(T,P)}$. La variation infinitésimale de l'enthalpie s'exprime alors :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (14)$$



On appelle **capacité thermique à pression constante** C_p le terme :

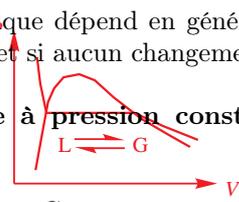
$$C_p = n \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Comme dans le cas de C_v , la capacité thermique dépend en général de la température; cependant, si on travaille sur une plage de température restreinte, et si aucun changement d'état n'a lieu, C_p peut la plupart du temps être supposé constante.

On définit la **capacité thermique molaire à pression constante** C_{pm} et la **capacité thermique massique à pression constante** c_p par :

$$C_p = n C_{pm} = m c_p \quad (16)$$



En définitive, la variation infinitésimale de l'enthalpie d'un **système monophasé divariant** peut s'écrire sous la forme :

$$dH = n C_{pm} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = m c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (17)$$

Comme on l'a déjà souligné, énergie interne et enthalpie jouent des rôles symétriques vis-à-vis du volume et de la pression.

1.2.3 Variation de température d'un système lors d'une transformation isobare.

Considérons une transformation isobare, c'est-à-dire telle que la pression du système soit constante. Dans ce cas, on a d'une part $dP = 0$. La variation infinitésimale d'enthalpie au cours de la transformation est alors :

$$dH = n C_{pm} dT \quad (18)$$

D'autre part, en pratique, la pression du système est gardée constante en maintenant le système à l'équilibre mécanique, c'est-à-dire $P_{\text{ext}} = P$. En conséquence, la relation (13), qui est directement issue du premier principe, est valable; à P constante, elle devient :

$$dH = \delta Q_{\text{recue}} \quad (19)$$

La comparaison des expressions (18) et (19) conduit à :

$$dH = nC_{pm}dT = \delta Q_{\text{recue}} \Rightarrow \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} nC_{pm} dT = Q_P \quad (20)$$

En supposant l'intervalle $T_f - T_i$ assez faible et si aucun changement d'état n'intervient, C_{pm} peut être supposé constante. Dans ce cas, la chaleur reçue à pression constante est directement proportionnelle la variation de température du système :

$$\Delta H = Q_P = nC_{pm} \Delta T \quad (21)$$

1.3 Principe des bilans d'énergie.

Les problèmes consistent usuellement à calculer les transferts thermiques et mécaniques entre le système et le monde extérieur, c'est-à-dire la chaleur et le travail, mis en jeu pour passer d'un état initial connu à un état final connu. La méthode consiste toujours à écrire la variation de l'énergie interne ou d'enthalpie de deux façons différentes :

- en fonction de la variation des paramètres d'état (relations (5) ou (17)), en tenant compte des éventuelles simplifications, qu'on verra dans les différents cas particuliers,
- à l'aide du premier principe.

Attention à bien distinguer les expressions (5) et (17) du premier principe d'autre part. Les relations (5) et (17) sont totalement générales, et reflètent uniquement le fait que, dans un système divariant, U et H ne dépendent que de deux paramètres. Il n'y a là aucune physique, mais l'expression mathématique de la variation d'une grandeur dépendant de deux paramètres. Par ailleurs, le premier principe relie les variations de U et H aux échanges énergétiques, travail et chaleur.

Dans la suite, on étudie d'une part les systèmes condensés (solides et liquides) d'une part, et les systèmes gazeux d'autre part. On se limite au cas des gaz parfaits; le cas des gaz réels est un peu plus compliqué du point de vue des calculs, mais les méthodes sont analogues.

On doit également garder à l'esprit qu'un changement d'état à pression constante fait intervenir une variation d'enthalpie, qui n'est autre que la chaleur latente de changement d'état.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

2 Application au cas des phases condensées.

2.1 Capacité thermique d'une phase condensée.

On a vu que, tant qu'on reste à des pressions raisonnables, le volume des phases condensées (liquide et solide) pouvait être considéré constant, soit $dV = 0$. Le volume n'est plus un paramètre d'état (puisqu'il est constant); de ce fait, **l'énergie interne d'une phase condensée ne dépend que de la température**. L'expression différentielle de l'énergie interne se simplifie alors :

$$dU = nC_{vm}dT \quad (22)$$

D'autre part, les phases condensées sont peu sensibles aux variations de pression, du moins tant qu'elles restent modérées. En effet, leur coefficient de compressibilité isotherme est très faible. En conséquence, la pression n'est plus un paramètre d'état, et **l'enthalpie d'une phase condensée ne dépend que de la température**. L'expression différentielle de la variation d'enthalpie est alors :

$$dH = nC_{pm}dT \quad (23)$$

Comme volume et pression ne sont plus des paramètres d'état, la capacité thermique d'une phase condensée est la même à pression constante et à volume constant. En définitive :

$$dH \approx dU = nC_m dT = mc dT \quad (24)$$

où C_m est la **capacité thermique molaire** de la phase condensée et c sa capacité thermique massique, avec $C_m = c \times M$.

2.2 Échauffement d'une phase condensée.

Puisque les phases condensées ont un volume quasiment invariable, le travail des forces pressantes est très faible, et la plupart du temps négligeable devant les autres termes d'échange d'énergie. En conséquence, si W^* est le travail des forces autres que les forces pressantes, le premier principe s'écrit :

$$dH \approx dU + \delta W_{\text{recu}}^* + \delta Q_{\text{recu}} \quad (25)$$

En utilisant (24), on en déduit :

$$nC_m dT = \delta W_{\text{recu}}^* + \delta Q_{\text{recu}} \quad (26)$$

Dans le cas où il n'y a pas de travail autre que celui des forces pressantes, la variation de température du système condensé est directement reliée à la chaleur reçue :

$$Q_{\text{recu}} = \int_{T_i}^{T_f} nC_m dT \quad (27)$$

La capacité thermique molaire dépend de la température, mais cette dépendance reste faible sur des intervalles de température restreint (soit $T_f - T_i$ assez faible). Dans ce cas, il y a une relation directe de proportionnalité entre la variation de température du système et la chaleur reçue :

$$Q_{\text{recu}} = nC_m \Delta T = mc \Delta T \quad (28)$$

Ainsi, pour échauffer 1,0 L d'eau (soit 1,0 kg), dont la capacité thermique massique vaut $4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, il faut lui fournir une chaleur $Q = 4,18 \times 10^3 \times 50 = 209 \cdot 10^3 \text{ J} = 209 \text{ kJ}$.

2.3 Calorimétrie.

2.3.1 Principe de la calorimétrie.

La calorimétrie consiste à réaliser une transformation dans une enceinte calorifugée, c'est-à-dire dont les parois sont aussi athermanes que possible, et dont on peut mesurer la température intérieure. Ce dispositif est appelé le **calorimètre**. La transformation subie par le contenu du calorimètre est donc adiabatique. En pratique, on peut faire de la calorimétrie soit à volume constant soit à pression constante. Dans le premier cas, le calorimètre est de parois rigides, et fermé par un couvercle parfaitement solidaire des parois (comme dans une bouteille thermos ou une cocotte-minute). Dans le deuxième cas, le couvercle du calorimètre est usuellement percé d'un petit trou permettant l'équilibre mécanique entre l'intérieur et l'extérieur.

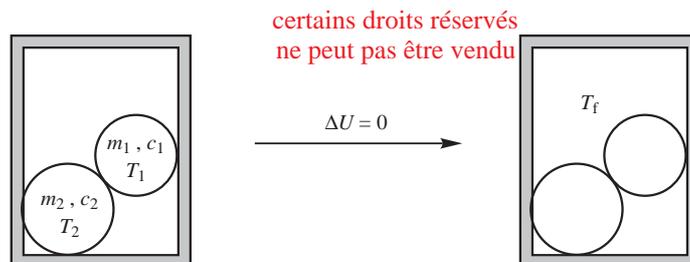


BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Si le calorimètre est parfait, on considère qu'il ne subit aucune variation de température. En pratique, l'intérieur du calorimètre est un solide de capacité thermique non nulle, qu'il faut prendre en compte dans un calcul soigneux.

2.3.2 Mise à l'équilibre thermique de deux solides.

On place dans un calorimètre à volume constant un solide de masse m_1 , de capacité thermique massique c_1 et initialement à la température T_1 , et un solide de masse m_2 , de capacité thermique massique c_2 et initialement à la température T_2 . On referme immédiatement le calorimètre et on attend que la température intérieure se stabilise à sa valeur finale T_f .



certaines droits réservés
ne peut pas être vendu

On cherche à exprimer la température finale, en fonction des données ; on suppose le calorimètre parfait. Considérons le système constitué de l'intérieur du calorimètre, qui contient les deux solides ainsi que de l'air. Ce dernier, constituant une partie minime de la matière présente peut être négligé. Le système étant enfermé dans des parois rigides et athermanes, on peut écrire :

$$\left. \begin{array}{l} W_{\text{recu}} = 0 \\ Q_{\text{recue}} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (29)$$

Or le système est constitué de deux sous-systèmes : le solide 1 et le solide 2. Étant extensive, l'énergie interne du système est la somme des énergies internes des deux sous-systèmes. On a donc :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad (30)$$

D'après (24), en supposant constante la capacité thermique du solide 1, et sachant qu'il passe de T_1 à T_f :

$$dU_1 = m_1 c_1 dT \Rightarrow \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_f} m_1 c_1 dT = m_1 c_1 (T_f - T_1) \quad (31)$$

On peut établir une expression analogue pour le solide 2 :

$$\Delta U_2 = m_2 c_2 (T_f - T_2) \quad (32)$$

En reportant dans (30), on obtient :

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0 \quad (33)$$

On peut en déduire la température finale :

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad (34)$$

En pratique, la température finale est mesurée. Connaissant la capacité thermique d'un des deux solides (par exemple c_1), on peut en déduire celle de l'autre :

$$c_2 = \frac{m_1 c_1 (T_f - T_1)}{m_2 (T_f - T_2)} \quad (35)$$

Cette relation permet également de mettre en évidence la notion de thermostat. Supposons que les deux corps en présence soient tels que $m_1 \gg m_2$. Si m_1 est suffisamment grand devant m_2 , alors on peut simplifier l'expression (34) :

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \approx \frac{m_1 c_1 T_1}{m_1 c_1} = T_1 \quad (36)$$

c'est-à-dire que les deux corps sont finalement à la température du plus massif des deux. Celui-ci a joué le rôle de thermostat : il a imposé sa température à l'autre corps sans que sa température ne varie.

certaines droits réservés
 ne peut pas être vendu

3 Application au cas des gaz.

3.1 Capacités thermiques des gaz parfaits ; relation de Mayer.

3.1.1 Capacités thermiques molaires à volume constant et à pression constante.

Les deux lois de Joule stipulent que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température. Elles ne dépendent donc ni du volume ni de la pression. Les relations (5) et (17) deviennent :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow dU = nC_{vm}dT \quad (37)$$

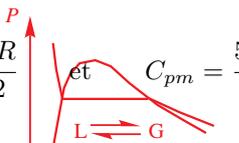
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow dH = nC_{pm}dT \quad (38)$$

D'autre part, on connaît les expressions de U et H pour un gaz parfait :

$$U = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow dU = \frac{3nR}{2}dT \quad (39)$$

$$H = \frac{5}{2}nRT \Rightarrow dH = \frac{5nR}{2}dT \quad (40)$$

Par identification, on en déduit :

$$C_{vm} = \frac{3R}{2} \quad \text{et} \quad C_{pm} = \frac{5R}{2} \quad (41)$$


Par un raisonnement analogue, on peut trouver les valeurs des capacités thermiques molaires à volume constant et pression constante pour les gaz réels vérifiant la loi de Joule. Par exemple, pour les gaz diatomiques à température ambiante, on trouve :

$$C_{vm} = \frac{5R}{2} \quad \text{et} \quad C_{pm} = \frac{7R}{2} \quad (42)$$

3.1.2 Relation de Mayer.

Considérons n moles d'un gaz parfait. Son enthalpie s'exprime à partir de son énergie interne :

$$H = U + PV = U + nRT \quad (43)$$

Dérivons par rapport à la température puis remplaçons à l'aide de (37) et (38) :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \Rightarrow nC_{pm} = nC_{vm} + nR \quad (44)$$

On en déduit la **relation de Mayer** :

$$\boxed{C_{pm} = C_{vm} + R} \quad (45)$$

Il est commode d'introduire le rapport :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}} \quad (46)$$

D'après la relation de Mayer, il est évident que $C_{pm} > C_{vm}$. En conséquence, on a évidemment toujours $\gamma > 1$. On peut établir les expressions de C_{vm} et C_{pm} en fonction de R et γ . Elles permettent souvent de simplifier les formules. En remplaçant dans la relation de Mayer, on a :

$$\gamma C_{vm} = C_{vm} + R \Rightarrow C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (47)$$

On en déduit :

$$C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (48)$$

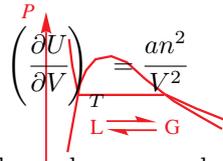
3.1.3 Gaz réels.

Dans le cas d'un gaz réel non assimilable à un gaz parfait, les lois de Joule ne s'appliquent pas dans le cas général : l'énergie interne et l'enthalpie dépendent non seulement de T mais aussi de V ou P . On a alors :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \neq 0 \quad (49)$$

BCPST1 Fenech
Nicolas Clatin 2007

On ne peut utiliser résoudre le problème qu'à condition de connaître la dépendance en V de l'énergie interne ou la dépendance en P de l'enthalpie. On peut établir par exemple que, pour un gaz de Van der Waals :



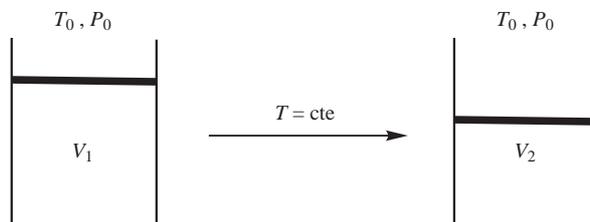
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{an^2}{V^2} \quad (50)$$

Des expériences adéquates permettent d'ailleurs de mesurer le paramètre a du modèle de Van der Waals à partir du premier principe.

3.2 Exemple d'une transformation isotherme.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Considérons n moles d'un gaz parfait contenu dans un cylindre diathermane, séparé de l'atmosphère par un piston idéal (piston sans masse et pouvant coulisser sans frottement). À l'état initial, le volume du gaz est V_1 ; il est en équilibre avec l'extérieur. La pression atmosphérique est P_0 et sa température est T_0 . En déplaçant le piston, on fait varier le volume du gaz jusqu'à V_2 de façon isotherme. On cherche la chaleur reçue au cours de la transformation.



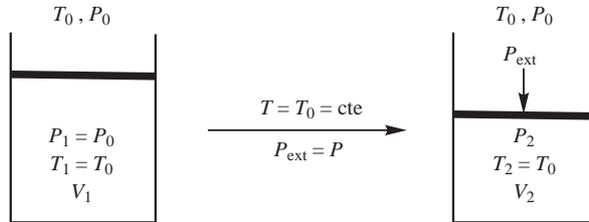
La première chose à faire est d'analyser les conditions expérimentales, pour déterminer le maximum de paramètres du système.

À l'état initial, le gaz est en équilibre avec l'extérieur : l'équilibre mécanique est réalisé (le piston est immobile sans avoir été bloqué par une cale ou autre), soit $P_1 = P_0$, et l'équilibre thermique est réalisé soit $T_1 = T_0$ (les parois étant diathermanes, s'il y avait une différence de température entre l'intérieur et l'extérieur, il y aurait un transfert thermique et on ne serait pas à l'équilibre).

La pression extérieure varie au cours de la transformation. En effet, l'opérateur doit agir sur le piston (très lentement) pour modifier le volume du système.

La transformation est isotherme, c'est-à-dire qu'on est à l'équilibre thermique à tout instant au cours de la transformation. C'est évidemment l'atmosphère extérieure qui régule la température intérieure (elle joue le rôle d'un thermostat), en fournissant de la chaleur si le gaz a tendance à se refroidir, ou en absorbant de la chaleur si le gaz tend à se réchauffer. Les transferts thermiques étant lents, la transformation ne peut être que lente. En conséquence, à tout instant, on est aussi à l'équilibre mécanique, soit :

$$P = P_{\text{ext}} \quad (51)$$



On cherche la chaleur reçue au cours de la transformation. On ne dispose pas d'une formule donnant la chaleur échangée en fonction des paramètres d'état du système. Il faut donc utiliser le premier principe :

$$Q_{\text{recue}} = \Delta U - W_{\text{recu}} \quad (52)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Il reste à évaluer les deux termes du membre de droite. Le gaz étant parfait, il vérifie la première loi de Joule soit $(\partial U / \partial V) = 0$, de plus la réaction est isotherme soit $dT = 0$, donc :

$$dU = nC_{vm}dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (53)$$

D'autre part, le travail reçu au cours de la transformation s'écrit, compte-tenu de (51) :

$$W_{\text{recu}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (54)$$

La pression P varie au cours de la transformation, mais on peut l'exprimer simplement en fonction du volume V à l'aide de l'équation des gaz parfaits. Sachant que la température est constante (transformation isotherme) et le nombre de moles aussi (système fermé), on a :

$$W_{\text{recu}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (55)$$

Cette expression peut aussi s'écrire à l'aide des pressions. En utilisant la loi de Mariotte (puisque la température est constante), on a :

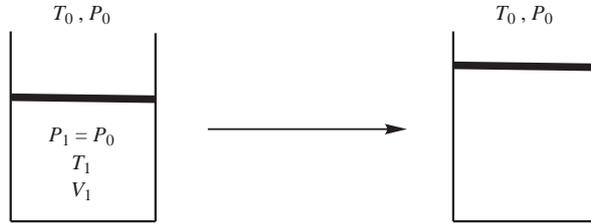
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow W_{\text{recu}} = -nRT_0 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (56)$$

Il reste à reporter (53) et (55) ou (54) dans (52) :

$$Q_{\text{recue}} = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_0 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (57)$$

3.3 Exemple d'une transformation monobare.

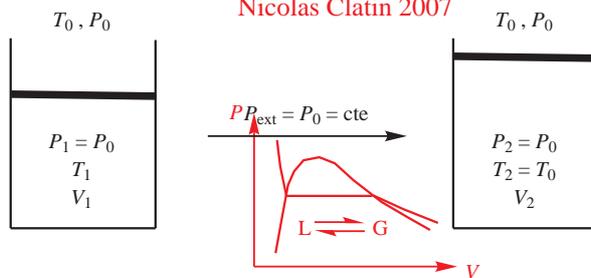
Considérons n moles d'un gaz parfait contenu dans un cylindre diathermane, séparé de l'extérieur par un piston idéal (piston sans masse et pouvant coulisser sans frottement). À l'état initial, le gaz est en équilibre; son volume est V_1 , sa pression P_1 et sa température T_1 . On place le cylindre dans un grand four, maintenu à la pression $P_0 = P_1$ et à la température T_0 . On cherche le nouvel état d'équilibre atteint par le gaz, et la chaleur qu'il reçoit au cours de la transformation.



Les parois du cylindre étant diathermanes, la température du gaz à l'état final est égale à la température extérieure : $T_2 = T_0$. En outre, à l'état final, le piston est à l'équilibre, donc la pression finale est égale à la pression extérieure : $P_2 = P_0$. D'autre part, la transformation est monobare; en permanence, on a :

$$P_{\text{ext}} = P_0 \quad (58)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007



Selon toute vraisemblance, la transformation est aussi isobare. En effet, la mise à l'équilibre thermique étant lente, le piston va bouger lentement, de sorte qu'on sera sans doute en permanence à l'équilibre mécanique, avec $P = P_{\text{ext}}$. Il ne faut cependant pas généraliser ! si on avait échauffé le gaz de façon très violente (par exemple en réalisant en son sein une réaction chimique très rapide), la transformation n'aurait pas été lente, et l'équilibre de pression pas réalisé. On peut supposer que l'équilibre de pression est réalisé en permanence, parce que l'échauffement est lent dans cette expérience.

La première méthode (déconseillée) consiste à raisonner comme au paragraphe précédent. Le premier principe s'écrit :

$$Q_{\text{recue}} = \Delta U - W_{\text{recu}} \quad (59)$$

Le gaz étant parfait, la loi de Joule s'applique, et :

$$dU = nC_{vm}dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = nC_{vm}dT \Rightarrow \Delta U = nC_{vm}(T_2 - T_1) = nC_{vm}(T_0 - T_1) \quad (60)$$

D'autre part, la transformation étant monobare, le travail reçu est facile à calculer :

$$W_{\text{recu}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -P_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_0(V_2 - V_1) \quad (61)$$

La pression P_0 étant la pression initiale et la pression finale, cette expression se simplifie :

$$W_{\text{recu}} = -P_0V_2 + P_0V_1 = -P_2V_2 + P_1V_1 = -nRT_2 + nRT_1 = -nR(T_0 - T_1) \quad (62)$$

En reportant (60) et (62) dans (59), et en utilisant la relation de Mayer, on obtient la chaleur reçue :

$$Q_{\text{recue}} = n(C_{vm} + R)(T_0 - T_1) = nC_{pm}(T_0 - T_1) \quad (63)$$

L'apparition de la capacité thermique molaire à pression constante est tout à fait suggestive. La méthode (conseillée) consiste à se rappeler que, pour une transformation monobare sans autre travail que celui des forces pressantes, entre deux états où l'équilibre de pression avec l'extérieur est réalisé, on a :

$$Q_{\text{recue}} = Q_P = \Delta H \quad (64)$$

ce qui donne immédiatement la relation (63) par application de la deuxième loi de Joule.

3.4 Transformations adiabatiques à l'équilibre de pression ; loi de Laplace.

3.4.1 Loi de Laplace.

Considérons un gaz parfait enfermé dans une enceinte séparée du monde extérieur par un piston pouvant coulisser sans frottement. Les parois du cylindre et le piston sont parfaitement calorifugées ; en conséquence, toute transformation imposée au gaz est adiabatique. Pour une transformation infinitésimale, le premier principe s'écrit alors :

$$dU = \delta W_{\text{recu}} \quad (65)$$

Effectuons une transformation infinitésimale très lente, de sorte que le gaz soit à l'équilibre de pression avec l'extérieur. S'il n'y a pas d'autre travail que celui des forces pressantes, on a alors :

$$\delta W_{\text{recu}} = -P_{\text{ext}} dV = -PdV \quad (66)$$

où P est la pression du gaz. D'autre part, pour un gaz parfait, U ne dépend que de T (relation (37)). En combinant cette relation avec (65) et (66), on obtient finalement :

$$nC_{vm}dT = -PdV \Rightarrow \frac{nR}{\gamma - 1} dT = -PdV \quad (67)$$

Le gaz étant parfait, on peut relier sa pression P à sa température et à son volume. L'égalité précédente se réduit alors à :

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (68)$$

Les primitives des deux membres sont égales à une constante près, soit :

$$\int \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} + \text{cte} \Rightarrow \ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{cte} \Rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{cte} \quad (69)$$

En rassemblant les logarithmes puis en prenant l'exponentielle, il vient :

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \ln(TV^{\gamma-1}) = \text{cte} \Rightarrow \boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cte}} \quad (70)$$

Le gaz étant parfait, la température peut s'exprimer en fonction du volume et de la pression. Par ailleurs, le système étant fermé, n est constante. La relation (70) devient :

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow PV^\gamma = \text{cte} \quad (71)$$

On en déduit la **loi de Laplace** :

Pour une **transformation adiabatique infiniment lente** (adiabatique réversible) sans travail autre que celui des forces pressantes,

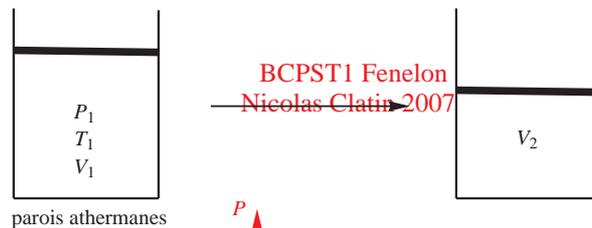
$$PV^\gamma = \text{cte} \quad (72)$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits, on peut obtenir une troisième expression reliant la température et la pression :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte} \quad (73)$$

3.4.2 Travail reçu au cours d'une transformation adiabatique réversible.

Soit n moles de gaz parfait, initialement à la pression P_1 , au volume V_1 et à la température T_1 , enfermées dans un cylindre et séparé de l'extérieur par un piston sans masse pouvant coulisser sans frottement. Les parois du cylindre et le piston sont parfaitement athermanes. Par action très lente sur le piston, on amène le gaz au volume V_2 . On cherche à déterminer l'état final, et à calculer le travail reçu par le gaz au cours de la transformation.



L'état final est obtenu en appliquant la loi de Laplace. Le produit PV^γ est constant ; il est donc le même à l'état initial et à l'état final :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad (74)$$

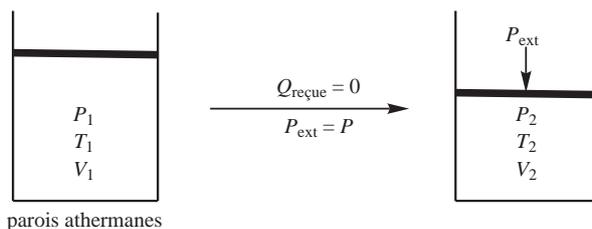
En utilisant l'équation des gaz parfaits, sachant que le nombre de moles reste constant, on détermine la température finale :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \quad (75)$$

Pour ce qui est de la transformation, les parois et le piston étant athermanes, elle est adiabatique. En outre, comme on agit très lentement, le gaz est en permanence à l'équilibre mécanique avec l'extérieur, soit :

$$P = P_{\text{ext}} \quad (76)$$

La pression extérieure n'est évidemment pas constante, puisqu'on agit très lentement sur le piston. La force pressante appliquée varie donc au cours du temps.



Attention à ne pas dire de bêtise ici. Le système (gaz) est en permanence à l'équilibre mécanique avec l'extérieur. En revanche, il n'est pas à l'équilibre thermique avec l'extérieur. En effet, les parois étant athermanes, il ne peut pas

Il y a un transfert thermique entre l'intérieur et l'extérieur qui permettrait d'uniformiser la température intérieure et extérieure. Cela n'empêche nullement que le gaz soit à l'équilibre thermique en son sein : la transformation étant lente, la température est uniforme dans le système à chaque instant.

Le travail reçu est donné par le premier principe, sachant que la transformation est adiabatique :

$$W_{\text{reçu}} = \Delta U \quad (77)$$

En appliquant (37), on a immédiatement :

$$W_{\text{reçu}} = \int_{T_1}^{T_2} nC_{vm}dT = nC_{vm}(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (78)$$

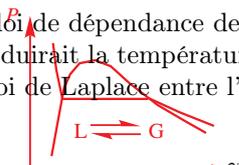
Par application de l'équation des gaz parfaits à l'état initial et à l'état final, on peut aussi écrire :

$$W_{\text{reçu}} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} \quad (79)$$

Il est également possible (mais plus fastidieux donc déconseillé) de calculer directement le travail reçu. Sachant (76), on a :

$$W_{\text{reçu}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (80)$$

Pour calculer l'intégrale, il faut connaître la loi de dépendance de P en fonction de V . Il n'est pas question d'utiliser l'équation des gaz parfaits, car on introduirait la température, qui varie au cours de la transformation selon une loi qu'on ne connaît pas. Écrivons la loi de Laplace entre l'état initial (P_1, V_1) et un état quelconque (P, V) de la transformation :



$$P_1V_1^\gamma = PV^\gamma \Rightarrow P = \frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma} \quad (81)$$

Reportons dans (80) et intégrons :

$$W_{\text{reçu}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_1V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} -\frac{dV}{V^\gamma} = P_1V_1^\gamma \left[\frac{1}{(\gamma - 1)V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} \quad (82)$$

Il ne reste plus qu'à développer et à utiliser la loi de Laplace, ce qui permet de retrouver l'expression (79) :

$$W_{\text{reçu}} = \frac{1}{\gamma - 1} \left[\frac{P_1V_1^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - P_1V_1 \right] = \frac{1}{\gamma - 1} \left[V_2 P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma - P_1V_1 \right] = \frac{1}{\gamma - 1} (V_2P_2 - P_1V_1) \quad (83)$$

3.4.3 Représentation graphique.

Considérons un gaz, initialement à la pression P_0 , à la température T_0 et de volume V_0 . On lui fait subir une transformation adiabatique infiniment lente. En coordonnées de Clapeyron, le système décrit une courbe hyperbolique :

$$P = \frac{\text{cte}}{V^\gamma} \quad (84)$$

Quelle est la pente de cette courbe au point (V_0, P_0) ? Pour cela, il faut calculer la tangente à la courbe en ce point. Partons de la loi de Laplace, et passons au logarithme :

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = \text{cte} \Rightarrow \ln P = -\gamma \ln V + \text{cte} \quad (85)$$

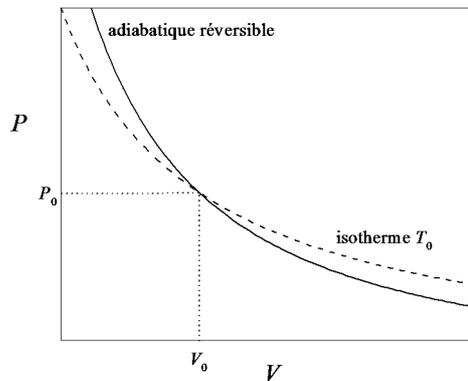
Différentions chacun des deux membres :

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \quad (86)$$

La pente de la courbe représentative de la transformation adiabatique réversible au point (V_0, P_0) est donc :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_S = -\gamma \frac{P_0}{V_0} \quad (87)$$

L'indice S correspond au fait qu'une transformation suivant la loi de Laplace est *adiabatique réversible*, donc une transformation à *entropie* constante, l'entropie S étant une fonction d'état, qu'on introduira avec le second principe de la thermodynamique.



Il est indispensable de comparer la pente de la transformation adiabatique réversible à celle d'une transformation isotherme partant du même état initial. La transformation isotherme à la température T_0 suit également une loi hyperbolique :

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

$$P = \frac{nRT_0}{V} = \frac{\text{cte}}{V} \quad (88)$$

En passant au logarithme et en différentiant, on a :

$$\ln P = \text{cte} - \ln V \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \quad (89)$$

La pente de la courbe représentative de l'isotherme au point (V_0, P_0) est donc :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_T = -\frac{P_0}{V_0} \quad (90)$$

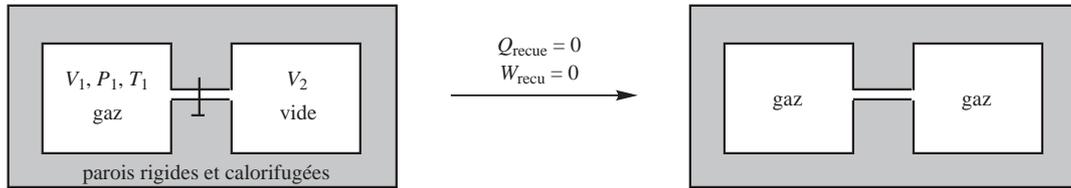
Comme $\gamma > 1$, on constate que, en un point (P, V) donné sur un diagramme en coordonnées de Clapeyron, la pente de la transformation adiabatique réversible est plus grande, en valeur absolue, que celle de la transformation isotherme :

$$\left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_S \right| > \left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_T \right| \quad (91)$$

3.5 Détente de Joule - Gay-Lussac.

Il s'agit d'un exemple classique d'une transformation adiabatique brutale. Puisqu'elle n'est pas infiniment lente, il est évidemment exclu de pouvoir utiliser la loi de Laplace.

La **détente de Joule - Gay-Lussac** consiste à détendre un gaz, occupant une enceinte de volume V_1 , sous la pression P_1 et à la température T_1 , dans une enceinte de volume V_2 initialement vide. L'ensemble des deux enceintes est entouré de parois rigides parfaitement calorifugées.



Le raisonnement le plus simple consiste à considérer le système constitué des deux compartiments. Ce système a des parois rigides et athermanes; en outre, il n'y a pas de travail autre que celui des forces pressantes. Le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta U = W_{\text{reçu}} + Q_{\text{reçu}} = 0 \quad (92)$$

L'énergie interne à l'état final est celle du gaz occupant les deux compartiments. L'énergie interne à l'état initiale est l'énergie interne du gaz dans le compartiment V_1 , le vide n'ayant évidemment pas d'énergie interne! Si le gaz est parfait, on a donc :

$$\Delta U = nC_{vm} \Delta T \quad (93)$$

où ΔT est la variation de température du gaz. En combinant (91) et (92), on obtient :

$$nC_{vm} \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \quad (94)$$

La détente de Joule - Gay-Lussac d'un gaz parfait est donc une détente isotherme.

Si le gaz est réel, ΔU dépend également de la variation de volume, et le problème doit être adapté. On trouve dans ce cas que la détente entraîne une diminution de la température.